

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 026 510**

51 Int. Cl.:

C25F 3/16 (2006.01)

C25F 7/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.11.2021** **PCT/ES2021/070864**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.06.2022** **WO22123096**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.11.2021** **E 21854809 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.02.2025** **EP 4249647**

54 Título: **Medio electrolítico y proceso de electropulido usando dicho medio electrolítico**

30 Prioridad:

09.12.2020 EP 20383069

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

11.06.2025

73 Titular/es:

DRYLYTE, S.L. (100.00%)
C/. Salvador Alarma nº 16
08035 Barcelona, ES

72 Inventor/es:

SARSANEDAS GIMPERA, MARC;
ROMAGOSA CALATAYUD, PAU;
PEREZ PLANAS, MIGUEL, FRANCISCO;
GUTIERREZ CASTILLO, JOAN, DAVID y
SOTO HERNANDEZ, MARC

74 Agente/Representante:

MILTENYI, Peter

ES 3 026 510 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Medio electrolítico y proceso de electropulido usando dicho medio electrolítico

Campo de la invención

Esta invención se enmarca en el sector de la industria dedicado al tratamiento de superficies metálicas. Especialmente en el sector del alisado, bruñido y pulido de metales.

Antecedentes

En 2016 se dio a conocer una nueva tecnología de pulido de superficies metálicas basada en un proceso electroquímico mediante un electrolito sólido descrito en el documento patente con número de publicación ES2604830. Al realizarse mediante un novedoso electrolito sólido, este proceso mejoraba sustancialmente el proceso de electropulido convencional en líquido. Desde un punto de vista práctico, se evita el uso de soluciones ácidas concentradas corrosivas y no se generan residuos líquidos. Por otro, los resultados obtenidos sobrepasan a los esperados de un proceso de electropulido convencional, ya que los cuerpos sólidos libres de electrolito sólido aumentan la selectividad concentrando el efecto electroquímico en los picos de rugosidad.

De un modo general, el electrolito sólido para este proceso de electropulido se compone de una resina de intercambio iónico que retiene un electrolito líquido. Varios documentos describen diferentes composiciones de estos electrolitos sólidos para realizar este proceso.

El documento ES2604830 describe un proceso de electropulido con electrolito sólido mediante transporte iónico, y un electrolito sólido en el cual el electrolito líquido retenido incluye ácido fluorhídrico.

El documento ES2721170 describe un electrolito sólido en el cual el electrolito retenido es una solución de ácido sulfúrico. Se describe a este electrolito como especialmente útil para aceros inoxidables y aleaciones de cobalto cromo.

El documento ES2734500 describe un electrolito sólido en el cual el electrolito retenido es una solución de ácido clorhídrico como solución al problema específico que representa el pulido de titanio.

El documento ES2734415 describe un electrolito sólido que contiene una solución de un ácido sulfónico, preferentemente ácido metanosulfónico. Esta composición es útil para un gran rango de aleaciones y metales.

En todos los casos descritos, se trata de formulaciones que se basan en dos elementos: por un lado, un conjunto de partículas de soporte inerte no conductor, y por otro una solución acuosa de ácido fuerte.

Sin embargo, estas composiciones tienen una serie de limitaciones:

- Cuando se llega a los niveles más bajos de rugosidad que el sistema alcanza, se genera una ondulación característica, comúnmente llamada "piel de naranja".
- Las partículas generan exsudados ácidos en la superficie del metal que provocan a menudo picadas y marcas (*pitting*).
- Los exsudados ácidos, junto con el oxígeno atmosférico, oxidan la superficie de forma no controlada.
- La rugosidad final no se puede reducir más allá de un límite, que depende de la pieza (rugosidad inicial, metal, forma, etc.) y del electrolito sólido (tamaño, composición, concentración, etc.)
- La evaporación del líquido electrolito contenido genera una deriva de resultados en el proceso.
- La alta resistencia mecánica del medio evita que se puedan pulir piezas delicadas.

Las soluciones más o menos evidentes a estas limitaciones para un experto en la materia incluyen variar los parámetros eléctricos usados en el proceso, reducir la concentración de la solución ácida que se incluye en el electrolito sólido o reducir la cantidad de solución acuosa. Esto puede producir una cierta mejora en alguno de los problemas, pero no representa ningún salto cualitativo.

El documento ES2756948A1 divulga un electrolito sólido para electropulido en seco de metales que comprende: Al menos un tipo de partículas de resina de intercambio iónico activas cargadas con una solución ácida que generan actividad química y actividad eléctrica, al menos un tipo de partículas moderadoras de la acción química y/o partículas moderadoras de la conductividad eléctrica de las partículas activas, de tal forma que las partículas moderadoras reducen los ataques localizados a la superficie de la pieza pulida causados por los exsudados de las partículas activas.

El Documento ES2754876A1 divulga un dispositivo para el tratamiento en seco de superficies metálicas (1) mediante partículas sólidas eléctricamente activas (9), que comprende una fuente eléctrica (2) con un electrodo (3) que transmite carga eléctrica a las partículas sólidas eléctricamente activas (9) y medios para proyectar partículas sólidas eléctricamente activas sobre la superficie a tratar (1).

Descripción de la invención

Esta invención da a conocer un nuevo medio electrolítico y un proceso de electropulido que lo utiliza.

- 5 La diferencia fundamental de esta invención es la presencia de un fluido no conductor junto con partículas de electrolito sólido. De un modo contraintuitivo, esto presenta unas ventajas en un proceso de electropulido con electrolito sólido que se exponen a continuación.

Así pues, la reivindicación 1 describe un aspecto de la invención que se refiere a un medio electrolítico.

- 10 En la presente invención el término "conjunto de partículas de electrolito sólido" se refiere al conjunto formado por las partículas sólidas y la solución conductora.

En este texto el medio electrolítico de este aspecto de la invención se denominará medio electrolítico de la invención.

- 15 En este texto se entiende *fluido* en un sentido amplio, materiales con viscosidades muy altas se consideran fluidos, como por ejemplo la vaselina, con una viscosidad a temperatura ambiente cerca de los 0,05 m²/s. Se consideran fluidos dentro del ámbito de esta invención tanto los fluidos newtonianos como los no newtonianos.

- 20 En este texto se entiende que dos fluidos son *no miscibles* o *inmiscibles* en el caso de que no formen una sola fase en alguna proporción entre ellos dentro del rango de temperatura de trabajo del proceso, como referencia, de 0 a 100 °C.

- 25 Un segundo aspecto de la invención se refiere al uso del medio electrolítico de la invención en un proceso de electropulido.

Otro aspecto de la invención definido en la reivindicación 11 se refiere a un proceso de electropulido.

- 30 Se entiende como *movimiento relativo* aquel movimiento que cambia la posición relativa de dos puntos. Esto incluye un movimiento de oscilación o vibración entre dos puntos como, por ejemplo, el movimiento que ocurre entre una superficie que vibra y una partícula.

También se divulga en el presente documento (pero no se reivindica) un dispositivo de electropulido que comprende:

- 35 una fuente de alimentación;
un electrodo que transmite la carga eléctrica de la fuente de alimentación al medio electrolítico;
unos medios para generar movimiento relativo entre al menos una pieza metálica a pulir y un medio electrolítico según la invención donde los medios para generar movimiento relativo se seleccionan entre:
medios de proyección del medio electrolítico sobre la pieza, conectados a la fuente de alimentación, y
40 un recipiente con el medio electrolítico, y un sistema que dota a la pieza de conectividad eléctrica y movimiento.

Efecto técnico

- 45 La adición de un fluido no conductor a un conjunto de partículas de electrolito sólido mejora los resultados del proceso electroquímico de pulido con electrolito sólido de metales.

- En los procesos de electropulido con electrolito sólido previos a esta invención, se introduce una pieza metálica a pulir conectada a un electrodo en un medio de partículas de electrolito sólido que también contienen un segundo electrodo. La diferencia de potencial aplicada entre los electrodos provoca reacciones redox en los puntos de contacto partícula-metal (picos de rugosidad del metal), estos óxidos metálicos son eliminados por las partículas en forma de cationes, produciendo un efecto de pulido. Las partículas de electrolito sólido conducen la electricidad a través de las áreas de contacto entre ellas. Cuando las partículas contactan con la superficie metálica, debido a la presión, estas dejan exsudados ácidos en la superficie.

- 55 El electrolito sólido que se describe en esta invención incluye un fluido no conductor no miscible en el líquido electrolito que contienen las partículas. Este fluido tiene unos efectos sorprendentes en la conectividad entre las partículas, así como en la interacción partícula-superficie metálica.

Efecto entre las partículas

- 60 Sin el líquido no conductor, cada partícula tiene una parte de su superficie que contacta a otras partículas y otra parte que contacta al medio gaseoso (habitualmente aire). En cambio, en esta invención, el fluido no conductor contacta la superficie de las partículas esféricas, sin penetrar significativamente en el interior, evitando las áreas en las que la partícula contacta con otra partícula.

- 65 En las áreas de contacto partícula-partícula, se concentra el electrolito líquido que hay en las partículas. La

inmiscibilidad entre los dos fluidos (conductor y no-conductor) hace que los meniscos de líquido conductor partícula-partícula estén más concentrados en el espacio, y por lo tanto sean más fuertes. Todo esto se traduce en una mayor conectividad de las partículas.

5 Efecto en la superficie a pulir

Durante un proceso de electropulido con esta invención, la superficie metálica queda cubierta con fluido no conductor, excepto en los puntos de contacto partícula-metal. Esto tiene varios efectos positivos en los acabados finales:

- 10 - Protege de ataques ácidos localizados. Al estar la superficie recubierta de líquido no miscible, los exsudados ácidos acuosos de las partículas no se acumulan en la superficie metálica, lo que evita el *pitting*.
- Evita la oxidación atmosférica, al prevenir el contacto del oxígeno ambiental con el metal.
- Como la oxidación del metal es debida exclusivamente al contacto de las partículas y el paso de corriente eléctrico, se aumenta el control sobre el proceso electroquímico.
- 15 - Concentra la acción electroquímica donde es más efectiva, en los picos de rugosidad. Si visualizamos la rugosidad superficial como una sucesión de picos y valles, el fluido no conductor deja los valles inactivos frente al proceso electroquímico.
- Rugosidad y ondulación finales más bajas. Como el fluido se distribuye preferentemente en los valles, el proceso es capaz de discernir mejor la rugosidad y lograr acabados más lisos.
- 20 - Reducción de la "piel de naranja" final.
- Proceso más selectivo: menos metal eliminado para alcanzar la misma reducción de rugosidad.

Las partículas de electrolito sólido por si solas se comportan como un material granular. El hecho de que el electrolito sólido se pueda formular con un fluido no conductor permite tratar al conjunto como un fluido en ciertas formulaciones, lo que permite llevar a cabo el proceso de pulido por inmersión, pero también por proyección del conjunto hacia la pieza a pulir.

Así pues, esta invención describe: un medio electrolítico que comprende un fluido no conductor y un conjunto partículas de electrolito sólido, comprendido por partículas que retienen una solución conductora, donde el fluido no conductor y la solución conductora no son miscibles.

Descripción de las Figuras

La Figura 1 muestra un esquema ejemplar de un dispositivo de electropulido de la invención mediante inmersión.

La Figura 2 muestra un esquema ejemplar de un dispositivo de electropulido de la invención mediante proyección.

La Figura 3 muestra una visión esquemática de un dispositivo en el cual las piezas a pulir no se encuentran sujetas firmemente, si no que se encuentran en un compartimento que las dota de conectividad eléctrica.

La Figura 4 muestra una visión esquemática de un dispositivo en el que el medio electrolítico es proyectado hacia la pieza a pulir recibiendo conectividad eléctrica desde la boquilla de salida conectada al cátodo.

La Figura 5 muestra un dispositivo en el cual las múltiples piezas a pulir se encuentran situadas en un bombo con la capacidad de girar.

Descripción detallada de la invención

Un aspecto fundamental de la invención se refiere a un medio electrolítico, como se define en la reivindicación 1, formado por un "conjunto de partículas de electrolito sólido con fluido no conductor" para electropulido que comprende:

- Un conjunto de partículas de electrolito sólido, que comprende unas partículas sólidas que retienen una solución conductora;
- Un fluido no conductor no miscible en la solución conductora.

Partículas de electrolito sólido

Las partículas de electrolito sólido están compuestas por partículas sólidas que tienen la capacidad de retener una solución líquida conductora de modo que esto les otorga conductividad. El conjunto partícula sólida de electrolito, solución líquida conductora, presenta una conductividad eléctrica mayor de 10 $\mu\text{S/cm}$. La retención de líquido se puede producir debido a una porosidad del material o debido a la estructura molecular como, por ejemplo, una estructura tipo gel. Preferentemente las partículas son porosas, esta porosidad es seleccionada entre: microporosidad, mesoporosidad, macroporosidad y porosidad fractal. Los mecanismos de retención pueden ser: permeación, absorción, adsorción, retención en el espacio interlaminar.

Estas partículas pueden ser de cualquier material que sea capaz de retener líquido, como por ejemplo materiales

minerales, cerámicos, poliméricos, compuestos orgánicos, compuestos inorgánicos, de origen vegetal.

Preferentemente estas partículas son de material polimérico.

5 Preferentemente las partículas son esferas o esferoides.

Preferentemente las partículas tienen una capacidad de retención del líquido situada entre el 1 % y el 80 % de masa de agua respecto a la masa total que es la masa de partículas más la masa de agua.

10 En este texto, los % expresan relaciones de masa del componente X respecto a la masa total referenciado.

Material polimérico

15 Estas partículas sólidas capaces de retener líquido son preferentemente de material polimérico, ya que es un material con una dureza inferior a la de los metales, por lo que el proceso no tiene componente abrasiva. Como deben fluir por la superficie metálica, tienen una forma que favorece su movimiento por encima de la superficie a pulir. Debido a eso, la forma preferente de las partículas de material polimérico es una forma esférica o esferoidal.

20 Las rugosidades iniciales *Ra* a reducir se encuentran habitualmente entre 1 y 10 micrómetros, para que las esferas puedan rodar por encima de la rugosidad, sin reseguirla, preferentemente los tamaños de partícula presentan una relación esfera- rugosidad muy alta (esferas grandes en relación a la rugosidad). Por eso, el diámetro óptimo medio de las partículas se encuentra preferentemente entre 100 micrómetros y 1 milímetro.

25 El material polimérico preferente son resinas de intercambio iónico seleccionadas entre: resinas catiónicas, fuerte y débilmente ácidas, resinas de intercambio aniónico, fuerte y débilmente básicas y resinas quelantes. Más preferentemente de resinas de intercambio catiónico, ya que de este modo tienen capacidad de capturar los iones de metal extraídos en los procesos de electropulido.

30 De manera particular, las partículas de material polimérico son de un copolímero de estireno y divinilbenzeno S-DVB sulfonado, ya que es un material resistente al ácido y a la acción oxidante del proceso. Posee la capacidad de actuar como intercambiador iónico, lo que favorece la extracción de metal de la superficie a pulir al almacenar los iones.

35 Alternativamente, las partículas de material polimérico son de un copolímero que contiene unidades derivadas de ácido acrílico o ácido metacrílico. Esto incluye los derivados con diferentes grupos funcionales como ácido acrílico, acrilamida, cianoacrilato, acrilatos de alquilo, entre otros y los correspondientes análogos con metacrilato. Las partículas basadas en estos materiales presentan una elasticidad elevada lo que es adecuado para procesar piezas con geometrías abiertas sin cavidades.

40 Las partículas pueden tener una estructura porosa, lo que facilita el intercambio de fluidos resultando en un proceso más rápido.

45 Alternativamente las partículas pueden tener una estructura tipo gel. En este caso el intercambio de fluidos está más restringido, lo que resulta en un proceso más lento, sin embargo, el contacto partícula-superficie queda más definido, resultando en una menor rugosidad final.

Preferentemente, las partículas de material polimérico incluyen grupos funcionales que son capaces de capturar o retener los iones metálicos generados durante el proceso, como grupos ácido, amino, o quelantes.

50 Estos grupos funcionales pueden ser del tipo ácido, como grupos sulfónico o carboxílico. Estos grupos funcionales ácidos son especialmente útiles en esta aplicación ya que tienen una buena resistencia química y son capaces de retener una gran variedad de iones metálicos.

55 También es posible usar grupos funcionales son del tipo quelante como, por ejemplo, iminodiacético, aminofosfónico, poliamina, 2-picolilamina, tiourea, amidoxima, isotiuronium, bispicolilamina, entre otros. Estos grupos quelantes tienen una selectividad alta sobre los metales de transición enfrente a los metales alcalinos o alcalinotérreos, lo que permite ser más flexible en la formulación y no requiere el uso de agua destilada.

60 Convenientemente, vahas resinas de intercambio iónico comerciales cumplen con las características requeridas para ser usadas como partículas material polimérico.

Solución conductora

65 La solución líquida conductora que se encuentra retenida en las partículas es un líquido conductor. La función de la solución líquida conductora en un proceso de electropulido es doble: por un lado, conduce la electricidad, y por otro, ha de ser capaz de disolver los óxidos que se forman en la superficie a tratar. Por ello, la composición de este líquido es clave y depende del proceso al que se quiere aplicar, del tipo de superficie a tratar. Para procesos de electropulido

la solución líquida conductora puede ser un líquido iónico, un ácido líquido, una solución conductora, un polímero líquido conductor.

- 5 La solución conductora puede incluir un disolvente polar como, por ejemplo, sin propósito de limitación, agua, etanol, isopropanol, DMSO, DMF, líquidos iónicos, entre otros. Preferentemente, la solución conductora incluye agua, ya que es un disolvente que es capaz de disolver efectivamente sales y óxidos metálicos.

- 10 De un modo aún más preferente, la solución conductora contiene al menos un ácido, por ejemplo, una solución acuosa que comprenda un ácido. Esto tiene el efecto técnico de aumentar la conductividad al aumentar el número de protones (que son altamente conductores) en el medio, y simultáneamente aumentar la solubilidad de óxidos metálicos, que mayoritariamente son ácidos. Por ejemplo, sin propósito de limitación, los ácidos que se pueden usar son ácido sulfúrico, ácidos sulfónicos, ácido fosfórico, ácidos carboxílicos, ácido cítrico, ácido clorhídrico, ácido fluorhídrico. Un ácido de uso preferente es el ácido sulfúrico, ya que es un ácido fuerte no volátil.

- 15 Una familia de ácidos de uso preferente son los ácidos sulfónicos, debido a su elevada acidez y a la solubilidad de sus sales. Preferentemente, el ácido sulfónico usado es ácido metanosulfónico, ya que es el que tiene mayor solubilidad de sus sales.

- 20 El ácido fosfórico también es de uso preferente en casos de metales muy sensibles a la corrosión, ya que facilita la formación de capas pasivas de fosfatos metálicos protectores.

Un ácido de uso preferente muy activo y con una gran velocidad de ataque es el ácido clorhídrico.

- 25 Los ácidos se pueden usar solos o en combinación de varios de ellos. Una combinación preferente es la combinación de ácidos fuertes con ácido fosfórico.

Los ácidos se pueden combinar con agentes complejantes, sales, etc. para mejorar la conductividad de las partículas y la solubilidad de los óxidos y sales.

- 30 La concentración total en masa de los ácidos en la solución conductora está en el rango de 0,1 al 70 % en masa respecto a la masa total del agua más el ácido. Preferentemente del 1 % al 40 % en masa de ácido respecto a la masa agua más ácido. Es un rango muy amplio debido a la gran diferencia de las propiedades químicas de los metales. El rango inferior se usa en casos de metales muy sensibles al ataque ácido. El rango superior es parecido a las concentraciones usadas en el electropulido convencional.

- 35 Por ejemplo, para pulir aceros y aleaciones basadas en hierro, se usa, preferentemente una concentración del ácido entre el 1 % y el 10 % en masa respecto a la masa de agua más ácido, ya que esto proporciona una conductividad alta y una disolución de óxidos suficiente. En cambio, para pulir titanio, preferentemente se usa una concentración de ácido en masa entre el 20 % y el 35 % respecto a la masa total agua más ácido, ya que los óxidos de titanio formados requieren una concentración más alta para ser disueltos.

La solución conductora puede incluir un agente complejante como por ejemplo ETDA, citrato/ácido cítrico, polietilenglicoles, poliéteres, poliaminas, entre otros.

- 45 El ácido cítrico o citrato es útil en el proceso por su efecto quelante, lo que es efectivo en la eliminación de óxidos y sales de la superficie a pulir.

La solución líquida conductora también puede ser neutra. En este caso debe incluir iones disueltos para aumentar la conductividad.

- 50 La solución líquida conductora también puede ser básica. El uso de aminas como base favorece la solución de los metales debido a su capacidad de coordinarse con cationes metálicos. Estas formulaciones con solución conductora básica son especialmente adecuadas para metales que forman complejos aniónicos.

- 55 Es posible añadir otros compuestos a la solución líquida conductora. Es posible añadir sales que aumenten la conductividad del líquido, como por ejemplo sales de metales alcalinos.

- 60 La relación de solución conductora entre el conjunto de partículas de electrolito sólido se encuentra preferentemente entre un 25 % y un 60 % en masa/masa total, siendo la masa total la masa de la solución conductora y las partículas de electrolito, ya que en este rango hay suficiente líquido conductor como para observar una conductividad medible de las partículas de electrolito sólido, sin que se observe líquido conductor libre de las partículas de electrolito sólido. Más preferentemente se encuentra entre 35 % y el 50 % en masa partículas de electrolito/masa total, siendo la masa total la masa de la solución conductora y las partículas de electrolito.

- 65 En este texto se entiende *líquido libre* o *fluido libre* como aquel que se separa por sí solo de la parte sólida en condiciones normales de presión y temperatura. Las condiciones normales implican que la presión es de 1 atm y la

temperatura es 0 °C. Se puede determinar, por ejemplo, mediante el "Method 9095 (Paint Filter Liquids Test)" descrito por la U.S. Environmental Protection Agency en la publicación SW- 846.

- 5 Preferentemente, cuando el material de las partículas es resina de intercambio iónico basada en un copolímero de estireno y divinilbenzeno sulfonado, una relación entre la solución conductora y el conjunto de partículas de electrolito sólido de entre el 34 % y un 52 % en masa/masa total proporciona un proceso de electropulido óptimo.

Fluido no conductor

- 10 El fluido no conductor es un elemento definitorio de esta invención. Se trata de un fluido que en reposo a temperatura ambiente no conduce significativamente la corriente eléctrica. Para cumplir su función debe ser inmiscible en el electrolito líquido contenido en las partículas de electrolito sólido. De este modo, por afinidad el electrolito líquido se mantiene en el interior de las partículas y el fluido no conductor en el exterior. Como debe soportar la presencia de un líquido electrolito que puede ser una solución ácida, además de voltajes considerables, el fluido no conductor debe ser un compuesto estable, o cinéticamente estable, en las condiciones de trabajo.

El fluido no conductor ocupa espacio intersticial entre las partículas, ya sea en parte, totalmente o en exceso.

- 20 El fluido no conductor está en una concentración entre el 1 % y el 80 % referido en masa respecto a la masa total representada por la masa de las partículas de electrolito sólido más fluido no conductor.

Una ventaja de este medio electrolítico es que como la superficie expuesta al aire de líquido electrolito se reduce, se reduce también la evaporación de líquido electrolito, lo que aumenta la estabilidad del proceso, consiguiéndose resultados más reproducibles entre electrolitos nuevos y con varias horas de uso.

- 25 En la superficie de la esfera, el líquido conductor se encuentra concentrado en los puntos de contacto con las otras esferas, generando unos meniscos más fuertes que producen una conectividad entre las partículas más alta.

- 30 Un efecto principal del fluido no conductor de las partículas de electrolito sólido es cubrir la superficie metálica de la pieza a pulir con líquido no conductor. Esto tiene varios efectos técnicos que resultan en un mejor acabado del proceso de electropulido con electrolito sólido:

- Protección del metal frente ataques ácidos localizados
- Reducción de la oxidación atmosférica
- 35 - Mayor control sobre el proceso electroquímico
- Mayor selectividad en los picos
- Acabado final con rugosidad más baja

Viscosidad

- 40 El proceso se puede llevar a cabo con fluidos de muy alta viscosidad, como por ejemplo vaselina, que tiene una viscosidad cerca de 0,05 m²/s. En estos casos se genera un sistema con una cohesividad entre partículas alta. Además, también se produce un recubrimiento de la pieza de alta viscosidad que protege eficientemente la superficie de oxidación atmosférica y los restos ácidos, por lo que es indicado para metales muy sensibles, como aceros al carbono.

- 50 En la mayoría de casos, interesa tener una capa homogénea de fluido no conductor que se aparte cuando la partícula contacta con la superficie, y que se recupere rápidamente cuando la partícula se va. Para conseguir esta distribución del fluido no conductor sobre la superficie a pulir, preferentemente el fluido no conductor tiene una viscosidad en el rango entre 1·10⁻⁷ y 1·10⁻⁴ m²/s, como, por ejemplo, hidrocarburos sin grupos funcionales CrC₁₆, aceites de siliconas de baja viscosidad, entre otros.

Así pues, el rango de viscosidades del fluido no conductores muy amplio, de 1·10⁻⁷ a 0,05 m²/s, preferentemente centrado en el rango 1·10⁻⁷ y 1·10⁻⁴ m²/s.

- 55

Volatilidad

El fluido no conductor puede tener cierta volatilidad, en este caso se deberá ir reponiendo periódicamente para mantener las propiedades. Para evitar este proceso, es preferible que el fluido no conductor sea poco volátil. Preferentemente el fluido tiene una temperatura de ebullición superior a 100 °C, por ejemplo, en el rango de 100 a 1000 °C.

- 60

Tipos

- 65 Hay un número limitado de tipos de fluidos no conductores que cumplan unas características de volatilidad, viscosidad, toxicidad, etc. que los hagan viables para su uso en esta aplicación: hidrocarburos, disolventes orgánicos, aceites

esenciales, silicona y aceites de silicona, disolventes fluorados, entre otros. Se pueden usar de forma pura o en combinación entre ellos.

Hidrocarburos

Los fluidos basados en hidrocarburos encuentran uso en una gran variedad de aplicaciones, como por ejemplo lubricantes, combustibles, disolventes, etc. En este texto se entiende como hidrocarburos como aquellos compuestos que incluyen en su estructura solo carbono e hidrogeno. Debido a esta gran variedad de hidrocarburos existente, se pueden seleccionar aquellos que presenten las propiedades que mejor se ajusten a las necesidades.

Preferentemente se usan hidrocarburos alifáticos ya que, de un modo general, presentan una menor toxicidad que los hidrocarburos aromáticos y mayor estabilidad electroquímica.

Preferentemente se usan hidrocarburos alifáticos con un peso molecular y estructura que les permita estar en estado fluido o semifluido en la temperatura de trabajo, lo que sitúa a los potenciales candidatos en el rango C_5-C_{30} .

Preferentemente se usan hidrocarburos en el rango C_5-C_{16} con una estructura lineal, ya que estos presentan unas viscosidades muy bajas, incluso por debajo de los $5 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ mientras que poseen una volatilidad alta, por encima de los 80°C .

Los disolventes y compuestos orgánicos no miscibles en agua de baja volatilidad también se pueden usar en este proceso, por ejemplo, alcoholes alifáticos como 1-octanol, carbonates orgánicos como propilencarbonato, etilencarbonato, entre otros.

Siliconas

Las siliconas y aceites de silicona tienen varias aplicaciones en relación a protección y lubricación de piezas metálicas, por lo que han sido optimizados para su interacción con diferentes superficies metálicas como lubricantes y otros usos. En este texto se entiende como siliconas o aceites de silicona aquellos oligómeros, polímeros, ciclos o demás estructuras que en su cadena principal incluyan enlaces O-Si.

Estos líquidos presentan unas características útiles para esta invención. Los aceites de silicona que incluyen unidades de dimetilsiloxano $-\text{OSi}(\text{Me}_2)-$. Los que tienen una estructura lineal son especialmente útiles debido a sus bajas viscosidades, así como aquellos cíclicos como por ejemplo el hexametildiclotrisiloxano.

En general, los polidimetilsiloxanos son buenos candidatos para el proceso y presentan una buena variedad, lo que permite ajustar el fluido no conductor a la aplicación.

Fluorados

Otra familia de disolventes que proporciona unos resultados de alta calidad son los fluidos fluorados y perfluorados. En este texto se entiende disolvente fluorado como aquel que como mínimo incorpora un átomo de flúor en su estructura química.

Estos líquidos se encuentran entre los que presentan una menor energía superficial, por lo que su interacción con las partículas y con la superficie metálica es muy débil. Esto presenta la ventaja de no bloquear la superficie metálica, pero el inconveniente de tener un efecto menos marcado que otras familias de líquidos. Por eso esta familia de líquido está indicado para reducir la piel de naranja.

Los disolventes fluorados tienen una tensión superficial mucho menor que otros líquidos. Esto se debe a la alta electronegatividad del flúor junto con su poca polarizabilidad.

Emulsiones

Una mención especial merece los fluidos no conductores basados en sistemas emulsionados. Estos sistemas presentan una velocidad de erosión alta, fluidez elevada que facilita su bombeo, y además proporcionan acabados de alta calidad. Una ventaja adicional es la posibilidad de adaptar más fácilmente la fórmula a diferentes necesidades.

Estas emulsiones son, de forma expresa, una fase continua apolar no conductora que contiene micelas de solución polar conductora. Según la terminología usada habitualmente en emulsiones, estamos hablando de emulsiones tipo agua en aceite (*water-in-oil*, *w/o*). La solución polar conductora de las micelas presenta la misma composición que la solución conductora que se encuentra retenida por las partículas de electrolito sólido. Como la fase continua apolar es no conductora, la emulsión en reposo sin partículas de electrolito sólido es no conductora.

Aunque la emulsión no sea conductora, la conductividad de la mezcla total del medio electrolítico, emulsión más partículas de electrolito sólido, es claramente superior a las formulaciones con fluidos no emulsionados. Esto es debido

a que las micelas de la emulsión se estructuran alrededor de las partículas, que retienen solución conductora polar, desestabilizando localmente las micelas, aumentando de este modo los puentes hidrófilos entre partículas.

En la superficie metálica, las micelas absorben los restos de solución polar (que puede contener ácido según la formulación), lo que reduce puntos de ataque preferencial, que se convertirían en picados (pitting).

Un fluido no conductor basado en emulsiones comprende:

- Un fluido no conductor como fase continua apolar basado en cualquiera de los fluidos no conductores mencionados en este texto
- Una solución conductora como fase dispersa polar
- Tensioactivos para estabilizar la emulsión

Preferentemente los porcentajes en masa del fluido no conductor son respecto a la masa total del fluido no conductor: la suma de la fase continua apolar, fase polar dispersa y tensioactivos. La fase apolar continua se encuentra en un rango comprendido entre el 50 % y el 99 %, la fase polar dispersa en un rango comprendido entre el 1 % y el 50 % y los tensioactivos en un rango comprendido entre un 0,01 % y el 30 %. Más preferentemente la fase apolar continua entre in 70 % y un 80 %, la fase polar dispersa entre un 20 % y un 30 %, y el tensioactivo entre un 1,5 % y un 3 %.

Aún más preferentemente el tensioactivo es una mezcla de tensioactivo no iónico y tensioactivo aniónico de manera que el tensioactivo no iónico está en un rango comprendido entre el 0 % y el 20 % más preferentemente entre el 1 % y el 2 %, el tensioactivo aniónico entre el 0 % y el 10 % más preferentemente entre el 0,5 % y el 1 % y siempre la suma de los tensioactivos es al menos el 0,01 %.

Para fomentar el efecto geométrico de la interacción superficie-partículas, preferentemente, la conductividad de la emulsión líquida es inferior a la conductividad de las partículas de electrolito sólido. Cuando se combina una emulsión de este tipo con un conjunto de partículas conductoras, las micelas de fase dispersa polar interaccionan con los puentes conductores que se establecen entre las partículas, contribuyendo a la conductividad global. Ajustando la cantidad y la estabilidad de las micelas de fase dispersa polar mediante la formulación y los tensioactivos, se ajusta la conductividad global y el efecto del medio electrolítico en el proceso y sobre la superficie a tratar.

Preferentemente la fase apolar continua puede estar compuesta de líquidos apolares como, por ejemplo, sin propósito de limitación, hidrocarburos, disolventes orgánicos, polímeros líquidos, disolventes fluorados, siliconas, aceites minerales, aceites vegetales, etc. Preferentemente, la fase apolar continua comprende hidrocarburos dentro de la fracción C₅-C₂ ya que cumplen con las características técnicas requeridas de viscosidad y volatilidad.

De manera preferente la fase apolar continua se selecciona entre un hidrocarburo, silicona y su mezcla, la mezcla comprende un hidrocarburo y una silicona con un porcentaje en masa entre un 80 % y un 99 % de hidrocarburo respecto a la masa total representada por masa de hidrocarburo más masa de silicona.

En la emulsión líquida, la fase polar dispersa está formada por coloides, micelas, microgotas, etc. dispersas en la fase apolar continua. La fase polar dispersa es miscible con la solución líquida conductora retenida en las partículas. Por eso, la fase polar dispersa interacciona con los puentes líquidos conductores que hay entre las partículas de electrolito sólido, regulando la conductividad del medio.

Preferentemente la fase polar dispersa es una mezcla de agua y un ácido donde el agua representa en un porcentaje en masa entre el 30 % y el 99,9 % respecto a la masa total agua y ácido, más preferente un porcentaje en masa entre el 90 % y el 98 %.

Formulaciones que facilitan que la fase polar dispersa interaccione con los puentes líquidos conductores presentan una conductividad más alta. Estas formulaciones preferentemente incluyen un tensioactivo hidrofílico o con HLB, (Balance hidrofílico lipofílico) alto, es decir, preferentemente con grupos iónicos o fuertemente polares, con una cadena apolar relativamente pequeña.

Formulaciones que estabilizan la fase polar dispersa en el seno de la fase apolar continua presentan una conductividad más baja. Estas formulaciones preferentemente incluyen tensioactivos que estabilizan la fase dispersa polar en la fase continua apolar. Estos tensioactivos preferentemente tienen un HLB relativamente bajo, con grupos polares no ionizados y una o varias cadenas apolares grandes. Aunque la conductividad sea más baja, los puentes líquidos conductores se encuentran más estabilizados que sin emulsión, lo que mantiene la conductividad más constante cuando hay movimiento.

En este texto se usa el termino tensioactivo en el sentido amplio para englobar todos aquellos tensioactivos, detergentes, emulgentes, emulsionantes, humectantes, jabones, solubilizantes, suavizantes, surfactantes, antiespumantes, entre otros, que reducen la tensión superficial entre dos fases, y que, mayoritariamente, presentan una estructura química con parte polar y parte apolar. Un parámetro que define a un tensioactivo es su equilibrio hidrófilo-lipófilo o HLB (Hydrophilic-Lipophilic Balance). HLB alto corresponde a tensioactivos más soluble en fases

polares, mientras que HLB bajo a tensioactivos más solubles en fases apolares.

En esta invención, el tensioactivo o mezcla de tensioactivos usados son claves para definir la estructura de la emulsión, lo que dicta su comportamiento y afecta a la interacción entre la emulsión líquida y las partículas, y la interacción entre la emulsión líquida y la superficie a tratar en los procesos de pulido.

Un efecto del tensioactivo en esta invención es controlar la interacción de la fase dispersa polar con los puentes de líquido conductor entre partículas, controlando indirectamente la conductividad. El tensioactivo controla la estabilidad de la fase dispersa polar en la fase apolar continua, a menor estabilidad, la interacción con los puentes líquidos conductores es mayor.

Además, un efecto adicional es que el tensioactivo puede formar una capa en la superficie de la pieza metálica en los procesos de electropulido. Esto actúa como protector y nivelador de la superficie, ya que en los valles de rugosidad la capa es más estable, favoreciendo una mayor exposición de los picos de rugosidad, lo que resulta en acabados más lisos cuando se usa esta invención.

El tensioactivo controla la disponibilidad de la fase polar dispersa a intervenir en los puentes líquidos conductores.

A mayor restricción de la fase polar dispersa en las emulsiones, el medio electrolítico es más lento, hay menos ataque a la superficie a tratar, y se producen mejores acabados. Mayor restricción se consigue con emulsionantes que estabilizan efectivamente la fase polar dispersa en la fase apolar continua. Tensioactivos con HLB bajos favorecen esta restricción.

Medios electrolíticos con menor restricción de la fase polar discontinua favorecen una mayor conductividad. Esta conductividad hace que el sistema sea más agresivo también más rápido, favoreciendo la eliminación de material. Este tipo de sistemas está especialmente enfocado a metales que se autopasivan, como por ejemplo aceros inoxidables, titanio, aluminio, entre otros. Tensioactivos que no estabilizan especialmente emulsiones polares en fases apolares son indicados en este caso, es decir, con HLB alto, haciendo menos estable la emulsión y facilitando una mayor cantidad de puentes acuosos.

Para obtener un electrolito versátil es interesante usar una mezcla de tensioactivos con diferentes propiedades. Usando una combinación de tensioactivos no iónicos (HLB relativamente bajo) con tensioactivos aniónicos (con HLB más alto), se consigue un sistema capaz de trabajar en un amplio rango de condiciones y proporcionar buenos resultados.

Esta combinación puede ser, por ejemplo, sin propósito limitativo, un tensioactivo no iónico con cadena etoxilada unida y un tensioactivo aniónico con grupo o grupos sulfónico o carboxilo.

Los tensioactivos comprenden mínimo una cabeza polar y una cola apolar. Según la cabeza polar se puede hablar de tensioactivos catiónicos, aniónicos, zwitterionicos, o neutros. Todos ellos pueden ser usados en este proceso.

La cola apolar puede incluir una cadena alifática de fórmula C_nH_{2n+1} que sea lineal o ramificada. Preferentemente, incluye una cadena alifática lineal. Aún más preferentemente esta cadena se encuentra en el rango C_5-C_{11} .

La cola apolar puede incluir también grupos aromáticos. Además, también puede incluir una combinación de ambos en los que la cadena alifática está enlazada a un anillo aromático y este a su vez enlazado al grupo polar.

Los tensioactivos aniónicos tienen la ventaja de no interaccionar con los grupos funcionales sulfónico ni carboxílico, por lo que son de uso preferente cuando el material polimérico incluye estos grupos funcionales. Los tensioactivos aniónicos comprenden mínimo una cabeza polar formada por grupo funcional cargado negativamente, una cadena apolar, y un catión. Preferentemente, el grupo polar cargado negativamente comprende un grupo sulfato, sulfonato, fosfato o carboxilato.

Ejemplos de tensioactivos aniónicos incluyen, pero no se limitan, a sulfonatos de alquilbenzeno, sulfonatos de lignina, alquil sulfatos, alquil éter sulfatos, docusato, perfluoroactonosulfonato, perfluorobutanossulfonato, alquil-aril éter fosfato, alquil éter fosfato, alquil carboxilatos, entre muchos otros.

Los tensioactivos catiónicos de uso preferente se basan en grupos que contienen nitrógeno, como son amino, amonio, alcanolamina, o piridinio. Estos tensioactivos incluyen aminas primarias, secundarias o terciarias con grupos alquilo o arilo.

Los tensioactivos neutros de uso preferente son los que incluyen como parte polar cadenas de poliéteres, ya que estas cadenas son más voluminosas que los grupos iónicos y favorecen una buena estabilidad de la emulsión agua en aceite. Por ejemplo, cadenas con unidades de etilenglicol, etoxilatos de alquilfenol, alcoholes grasos, amidas, derivados del sorbitano, entre otros.

Los tensioactivos zwitteriónicos también llamados anfóteros presentan simultáneamente en la misma molécula un catión y un anión, así como una cola hidrofóbica. Ejemplos no limitantes de grupos presentes en tensioactivos zwitteriónicos que pueden ser usados en este proceso incluyen a óxidos de alquil amina, betainas, sultaina, grupo fosfocolina, entre otros.

5

Proporción de "Fluido no conductor" respecto "Partículas de electrolito sólido"

La cantidad de fluido no conductor debe ser suficientemente para que se recubra la superficie del conjunto de partículas esferas y las piezas que se vayan a pulir. Si la proporción de fluido no conductor es demasiado baja no se consigue los efectos deseados en el proceso. El valor mínimo de fluido no conductor para llevar a cabo el proceso es de 0,05 % de fluido no conductor respecto el total del medio electrolítico.

10

De manera preferente el porcentaje en masa de partículas de electrolito sólido está entre el 20 % y el 99 % respecto a la masa total que se representa por partículas de electrolito sólido más fluido no conductor, más preferentemente entre el 50 % y el 80 %.

15

Un punto conceptualmente interesante es la cantidad que llena los espacios intersticiales del conjunto de partículas de electrolito sólido. La formulación puede tener más cantidad o menos cantidad que este valor. Una cantidad superior facilita el bombeado y la fluidez del medio.

20

En función de la proporción del fluido no conductor respecto las partículas de electrolito sólido, las propiedades físicas del conjunto vaha significativamente, esto afecta a la fluidez, pero también a la conductividad. A continuación, se describen dos casos ejemplares extremos: tipo material granular y tipo fluido.

Material granular

25

Este primer tipo incluye aquellas realizaciones en las que la cantidad de fluido no conductor no es suficiente para que el electrolito de esta invención presente líquido libre. El líquido no conductor se distribuye en la superficie de las esferas.

30

Esta proporción de fluido conductor se encuentra habitualmente por debajo del 10 % en peso del líquido no conductor respecto el total del medio electrolítico para que no haya líquido libre, y por encima de 0,05 % para que haya un efecto apreciable. En esta conformación, el medio electrolítico se comporta como un material granular. La movilidad de éste se puede favorecer y controlar mediante sistemas vibradores o fluidificación mediante inyección de un gas, como por ejemplo aire.

35

En estas cantidades, el fluido no conductor se distribuye por la superficie de las partículas de electrolito sólido sin que se observe líquido libre. Especialmente se sitúa en las zonas menos polares, que son las que están en contacto con el aire. En las zonas de la superficie de cada partícula que contactan con otras partículas, aquí principalmente hay menos fluido no conductor y más líquido electrolito. De este modo, entre las partículas se establecen unos puentes hidrófilos que actúan como fuerzas cohesivas entre las partículas. Para conseguir esta distribución es necesario que el líquido electrolito y el fluido no conductor sean inmiscibles.

40

La conductividad a través de las partículas se produce a través de estos puentes hidrófilos.

45

Fluido

Cuando la cantidad de fluido no conductor supera al volumen intersticial ente las partículas de electrolito sólido, el exceso de líquido se sitúa como sobrenadante. Lo interesante de este tipo de formulaciones es que, al ser removidas, las partículas se sitúan en suspensión en el fluido no conductor, mientras que la existencia de la fuerza cohesiva de los puentes hidrófilos mantiene a las partículas en contacto, lo que mantiene la conductividad. En este estado, tenemos un conjunto que se comporta como un fluido conductor, lo que permite que sea transportado y bombeado como un fluido.

50

Cuando el medio electrolítico está en reposo, las partículas decantan, dejando al líquido distribuido entre los intersticios y el sobrenadante.

55

Cuando el medio electrolítico se encuentra en movimiento, éste se homogeneiza, manteniendo las partículas en suspensión, y el conjunto se comporta como un fluido mientras el movimiento se mantenga.

60

Esta formulación tiene la ventaja de poder manejar el conjunto como un fluido, lo que permite que sea proyectado hacia las zonas a pulir que más lo requieran o de difícil acceso. Esto supone una gran ventaja ya que permite al proceso atacar zonas y recovecos que de otro modo no quedarían bien procesados. Para estas aplicaciones son especialmente útiles los fluidos no conductores basados en emulsiones, ya que presentan una mayor fluidez y conductividad. En este caso, es posible trabajar en condiciones en las que el líquido en movimiento se comporte como una fase orgánica con micelas acuosas, pero que en estado de reposo se produzca una separación de la fase orgánica

65

y la fase acuosa.

Estos sistemas también permiten el uso de ultrasonidos simultáneamente al proceso de electropulido que ayuden al proceso de limpieza de la superficie.

Si la conectividad se pierde debido al exceso de líquido y al movimiento, problema habitual en sistemas de proyección, se puede incorporar un proceso de separación parcial del líquido para asegurar el contacto de las partículas. Por ejemplo, se puede bombear usando un exceso de líquido no conductor y eliminar el exceso de líquido no conductor antes de proyectar el medio sobre la pieza.

Proceso de electropulido

El medio electrolítico descrito esta especialmente pensado para ser usado en un proceso de electropulido de piezas metálicas.

En este proceso se aplica una corriente eléctrica entre la pieza y un cátodo a través del medio electrolítico descrito. Esto genera unos procesos redox en la superficie del metal, que generan óxidos y sales en los picos de rugosidad. Las partículas de electrolito sólido disuelven o eliminan estos óxidos y sales, eliminando material de los picos de rugosidad, produciendo un efecto de alisado de la superficie.

Por lo tanto, el proceso de electropulido comprende las etapas de:

- a) conectar al menos una pieza a pulir a una fuente de alimentación;
- b) conectar al menos un electrodo al polo opuesto de la fuente de alimentación;
- c) poner en contacto la pieza a pulir y las partículas de electrolito sólido del medio electrolítico definido anteriormente con un movimiento relativo entre la pieza y las partículas;
- d) aplicar una diferencia de potencial entre la pieza a pulir y el electrodo, lo que produce un paso de corriente entre ambos a través del medio electrolítico definido.

Los elementos mínimos para llevar a cabo este proceso son:

- Medio electrolítico que comprende un conjunto de partículas de electrolito sólido y un fluido no conductor
- Una pieza metálica para pulir
- Una fuente de alimentación
- Un electrodo
- Un mecanismo que provoca un movimiento relativo de la pieza vs las partículas del medio.

También se define en el presente documento un dispositivo de electropulido que comprende:

- una fuente de alimentación (1);
- un electrodo (3) capaz que transmite la carga eléctrica de la fuente de alimentación al medio electrolítico;
- unos medios para generar movimiento relativo entre mínimo una pieza (2) metálica a pulir y un medio electrolítico según se ha definido más arriba seleccionado entre:
- medios de proyección, conectados a la fuente de alimentación (1), del medio electrolítico sobre la pieza (2) y
- una jaula (14) con los medios de movimiento donde está la pieza (2) y el medio electrolítico, jaula (14) que dota a la pieza (2) de conectividad eléctrica y
- un recipiente que contiene el medio electrolítico y un electrodo (3) y un sistema que dota a la pieza de movimiento y conectividad eléctrica con la fuente.

La fuente de alimentación (1) se conecta a la pieza (2) a pulir y al electrodo (3). Un mecanismo produce un movimiento relativo entre la pieza (2) a pulir y el medio electrolítico. La fuente de alimentación proporciona una diferencia de potencial entre la pieza (2) a pulir y el electrodo (3). La corriente que circula entre la pieza (2) y el electrodo (3) produce efectos de oxidación en la pieza que transforman el metal superficial en óxidos o sales. Las partículas de electrolito sólido cuando contactan con el metal oxidado lo disuelven o eliminan de la superficie. Cuando las partículas son esféricas solo pueden contactar con los picos de rugosidad, solo en estos puntos se produce oxidación y solo en estos picos se elimina metal. De este modo, se va reduciendo la rugosidad por la eliminación de metal de los picos de rugosidad.

Corriente aplicada

La fuente de alimentación (1) aporta una diferencia de potencial entre la pieza (2) a pulir y el electrodo (3). De un modo general, la pieza va conectada al polo positivo o ánodo, y el polo negativo va conectado al electrodo.

La corriente aplicada se puede controlar de un modo amperioestático o de un modo potencioestático.

El voltaje aplicado depende de parámetros experimentales que varían en cada caso: metal a pulir, superficie metálica

expuesta, conductividad del medio electrolítico, entre otros.

En metales y geometrías en las que se produce una acumulación de óxidos y sales metálicas, en estos casos, es recomendable aplicar intervalos de inversión de polaridad. Estas inversiones de polaridad se pueden producir en el orden de los segundos, de los milisegundos o de los microsegundos. Cada metal, en función de sus características y las de las sales y óxidos que produce, requiere unos tiempos optimizados de inversión de polaridad. Por ejemplo, para el electropulido de titanio, preferentemente se aplicarán intervalos de inversión de polaridad en el orden de las decenas de microsegundo. La inversión de polaridad puede ser de un modo simétrico, es decir, usando el mismo voltaje, o de un modo asimétrico, es decir, el voltaje positivo diferente al negativo, lo que permite adaptarse mejor a cada fase.

También es posible usar tiempos de pausa en los que no circula corriente en los que sigue habiendo un movimiento relativo de las partículas vs la pieza a pulir, para dar tiempo al proceso disolutivo.

Preferentemente se aplica una corriente eléctrica dividida en cuatro tramos: Directa — Pausa 1 — Inversa — Pausa 2. Cada tramo con un tiempo que es posible regular de manera independiente, de modo que se puede adaptar a cada caso. La duración de cada tramo puede estar en el orden de los segundos, de los milisegundos o de los microsegundos.

Las pausas de corriente eléctrica sirven para dar tiempo al medio electrolítico a disolver los óxidos formados durante la etapa de corriente directa.

De un modo empírico y no predecible a priori, se ha observado que los procesos de electropulido que incluyen inversiones de polaridad del orden de los microsegundos, de 1 a 1000 microsegundos, proporcionan acabados finales con una rugosidad menor y un brillo superior. Probablemente esto sea debido a que las capas de óxido generado por la corriente directa son de menor grosor y son más fácilmente eliminables en la etapa inversa y las pausas.

Movimiento

Un aspecto clave del proceso es el movimiento relativo de las partículas de electrolito sólido y la pieza a pulir. Este se puede conseguir de diferentes maneras, que afectarán a la formulación de los electrolitos usados, así como de la maquinaria necesaria para llevar a cabo este proceso.

Movimiento relativo de la pieza vs partículas de electrolito sólido

El movimiento relativo entre las piezas y las partículas de electrolito sólido es una necesidad o limitación característica de esta invención que no se encuentra en los electropulidos convencionales en líquido.

El movimiento relativo entre las piezas y las partículas se puede conseguir de varias maneras diferentes. A continuación, se explican dos posibilidades, sin que esto suponga ninguna limitación a otras posibles conformaciones. Cada movimiento aprovecha los beneficios de las diferentes formulaciones posibles del electrolito.

Los modos ejemplares del movimiento relativo son:

- Movimiento de la pieza en el medio electrolítico
- Proyección del medio electrolítico sobre la pieza

Los dos modos pueden darse tanto con material granular como con medio fluido.

Movimiento de la pieza en medio electrolítico

En la estrategia de movimiento de la pieza en medio electrolítico, este movimiento relativo consiste en mover la pieza en un recipiente que contenga las partículas. De este modo, hay un contacto de la pieza con las partículas que provoca una fuerza de fricción. Este movimiento puede ser macroscópico, es decir un movimiento de traslación, o puede ser un movimiento de vibración, milimétrico o submilimétrico. Preferentemente se aplica una vibración en todos los casos, ya que mejora el movimiento local sin que se hayan observado efectos negativos.

El movimiento macroscópico óptimo para aplicar depende de la geometría de la pieza. Por ejemplo, para piezas de geometría cilíndrica, tipo brocas, punzones, barras, etc. preferentemente se aplica un movimiento de traslación circular horizontal, que adicionalmente puede ir acompañado de un movimiento oscilatorio vertical.

Cuando se usa con material granular, se usan partículas de electrolito sólido con una cantidad relativamente baja de fluido no conductor, menor al 10 % en peso de conjunto del medio electrolítico. Esto resulta en una formulación en la que mayoritariamente no se observa líquido libre. La presencia de fluido no conductor actúa como lubricante, mejorando la movilidad de las partículas y evitando que se puedan quedar enganchadas en la superficie a pulir debido a efectos hidrofílicos. Esta movilidad extra supone una ventaja respecto a los sistemas sin fluido no conductor, ya que permite pulir piezas delicadas sin que la resistencia del medio las dañe.

En otras conformaciones, la pieza se mueve en medio electrolítico que se comporta como un fluido debido a un movimiento de las partículas de electrolito sólido en el fluido no conductor. La cantidad de fluido no conductor esta alrededor del volumen necesario para cubrir los espacios intersticiales de las partículas, pero puede ser superior o inferior. Preferentemente, el volumen del fluido no conductor es superior al necesario para cubrir los espacios intersticiales.

El movimiento para mantener a las partículas en suspensión se puede conseguir mediante agitación, mediante insuflación de un gas, mediante un bombo, etc.

Proyección del medio electrolítico sobre la pieza

En esta estrategia el movimiento relativo pieza-medio se consigue mediante la proyección del medio electrolítico en forma de jet o de chorro contra la superficie de la pieza metálica a pulir.

Es posible usar este sistema con el medio granular. En este caso, las partículas deben mantener cierto contacto entre ellas. Esto se puede conseguir mediante el impulso sincopado del material granular.

Sin embargo, este sistema es mucho más viable aprovechando las propiedades de las formulaciones tipo fluido. En estos casos, es posible bombearlo y proyectarlo contra la superficie de la pieza a pulir, como si fuese una manguera. El extremo de una boquilla de proyección hace las veces de cátodo. El medio electrolítico se proyecta sobre la pieza a pulir, se aplica una diferencia de potencial entre la pieza y la boquilla, lo que provoca una corriente entre la pieza y el cátodo-boquilla a través de las partículas de electrolito sólido del chorro. El medio electrolítico cae en un recipiente y puede ser bombeado de nuevo.

Este sistema requiere una agitación constante para mantener la fluidez. Esta agitación se puede conseguir mediante diferentes medios, como remover el medio, aplicar inyección de un gas burbujeando, etc.

Como se ha dicho el proceso de electropulido que usa el medio electrolítico compuesto de partículas de electrolito sólido con fluido no conductor requiere unos dispositivos que se adapten a las especificidades de este nuevo medio.

Estos dispositivos deben comprender, como mínimo:

- una fuente de alimentación (1);
- un electrodo (3) capaz de transmitir la carga eléctrica de la fuente de alimentación al medio electrolítico;
- unos medios para generar movimiento relativo entre, mínimo una pieza (2) metálica a pulir y un medio electrolítico según se ha definido más arriba, seleccionados entre:
 - medios de proyección, conectados a la fuente de alimentación (1), del medio electrolítico sobre la pieza (2); y
 - una jaula (14) con los medios de movimiento donde está la pieza (2) y el medio electrolítico, jaula (14) que dota a la pieza (2) de conectividad eléctrica;
 - un recipiente que contiene el medio electrolítico y un electrodo (3) y un sistema que dota a la pieza de movimiento y conectividad eléctrica con la fuente de alimentación.

La fuente de alimentación proporciona la tensión suficiente para producir unos efectos electrolíticos sobre la pieza. La tensión aplicada puede ser continua, alterna, alterna rectificadora, pulsada, de onda cuadrada, etc. Preferentemente, la fuente de alimentación es capaz de proporcionar una corriente que incluye inversiones de polaridad. Las inversiones de polaridad se pueden dar en frecuencias con un periodo en el orden de los segundos, milisegundos o microsegundos. De un modo empírico y no predecible a priori, se ha observado que los procesos de electropulido que incluyen inversiones de polaridad del orden de los microsegundos, de 1 a 1000 microsegundos, proporcionan acabados finales con una rugosidad menor y un brillo superior.

Una parte fundamental para el proceso es el movimiento relativo entre la pieza a pulir y el medio electrolítico. Se prevén diferentes sistemas para este fin, cada uno adaptado a diferentes necesidades, ya sea por tamaño, forma, tipo de pieza, número de piezas a pulir a la vez, entre otros parámetros.

En una realización preferente, los medios para generar movimiento relativo consisten en un sistema capaz de mover la pieza a pulir sumergida en el medio electrolítico. Este sistema tiene la ventaja de que toda la pieza a pulir está en contacto con el medio electrolítico, así que se procesa toda la pieza a la vez. Un movimiento preferente de la pieza en el medio es el de traslación circular. Este movimiento resulta óptimo ya que provoca zona de presión en todas las orientaciones, de modo que no hay orientaciones que reciban más presión que otras. Alternativa o complementariamente, se puede usar un movimiento vertical alternativamente ascendente-descendente que genere un movimiento relativo en esa dirección. La elección del movimiento a aplicar dependerá de la geometría de la pieza a procesar.

En este sistema las piezas a pulir pueden tener una sujeción firme que asegure un contacto eléctrico permanente y una orientación adecuada. Esta sujeción es adecuada para piezas de alto valor añadido, de geometrías complicadas

o detalles delicados.

Alternativamente, en este sistema las piezas no están sujetas firmemente si no que están colocadas en un compartimento que deja pasar el medio electrolítico con sus partículas, pero no permite que salgan las piezas a pulir. Este compartimento dispone de una red o una plancha metálicas perforada que está conectada a la fuente de alimentación, las piezas al contactar con esta red se dotan de conectividad eléctrica con la fuente. A este dispositivo se denomina dispositivo en jaula.

La Figura 3 muestra una visión esquemática de un dispositivo en jaula para electropulido en el cual las piezas a pulir no se encuentran sujetas firmemente, sino que se encuentran en un contenedor que las dota de conectividad eléctrica. Las piezas para pulir se encuentran emplazadas en un contenedor cuyos límites permiten el paso de las partículas de electrolito sólido, pero no dejan escapar las piezas a pulir. Parte del contenedor que contacta con las piezas a pulir es de un material conductor, y conecta la fuente eléctrica con las piezas, de modo que estas reciben conectividad eléctrica a las piezas sin una fijación permanente.

De manera preferente, las piezas pueden estar reposando sobre una rejilla conductora que está conectada a la fuente de alimentación.

Este dispositivo provoca un movimiento relativo de las piezas a pulir respecto las partículas de electrolito sólido. Por ejemplo, este efecto puede conseguirse moviendo el contenedor de las piezas a pulir en el medio electrolítico, lo que produce un movimiento relativo entre las partículas y las piezas a pulir. Alternativamente, puede haber un sistema que provoca un flujo de partículas de electrolito sólido a través del contenedor.

En otra realización preferente, los medios para generar un movimiento relativo entre la pieza a pulir y el medio electrolítico comprenden un sistema que impulsa el medio electrolítico sobre la pieza en forma de chorro o de jet. Dentro de este chorro, las partículas de electrolito sólido deben mantenerse con conectividad entre ellas. Este sistema tiene la ventaja de poder procesar las piezas por secciones y llegar a zonas internas de difícil acceso. Además, este sistema puede aplicarse para pulidos en cabina. En este sistema, un chorro de medio electrolítico sale de una boquilla que está conectada a la fuente de alimentación y hace la función de electrodo. El chorro contacta con la pieza a pulir y cae a un recipiente de recogida. Este recipiente mantiene las partículas de electrolito sólido en suspensión mediante agitación, burbujeo u otro sistema. Un sistema de bombeo, como por ejemplo una bomba peristáltica, impulsa al medio de nuevo hacia la pieza.

La Figura 4 muestra una representación esquemática de este dispositivo para un proceso de electropulido mediante medio electrolítico con fluido no conductor que provoca el movimiento relativo de las partículas de electrolito sólido respecto la pieza a pulir mediante la proyección de un chorro del medio electrolítico, mediante una boquilla (9). El dispositivo comprende una fuente de alimentación, un sistema para dotar de conectividad eléctrica a la pieza a pulir, un sistema de impulsión del medio electrolítico y un electrodo con polaridad opuesta a la pieza a pulir en la salida del chorro de medio electrolítico.

Este sistema se beneficia de las ventajas que aporta un medio electrolítico tipo líquido, ya que este medio puede ser bombeado y propulsado hacia la pieza a pulir e incidir en zonas difíciles de pulir.

Por lo tanto, preferentemente el dispositivo comprende una boquilla (9) como medio de proyección unida al cátodo (3). Más preferentemente comprende además una bomba para bombear el medio electrolítico que cae al recipiente (10) hacia la boquilla (9).

En general las partículas proyectadas tienden a perder contacto entre ellas, lo que limita la conductividad eléctrica. En esta invención, esta limitación se supera especialmente con las formulaciones de medio electrolítico con partículas de electrolito sólido con emulsión ya que, en este caso, la fase dispersa polar refuerza los puentes de líquido conductor que se establecen entre partículas, mejorando la conductividad eléctrica del sistema, por lo que es una solución novedosa a como mantener la conectividad eléctrica entre partículas conductoras proyectadas.

En otra realización preferente, los medios para generar un movimiento relativo entre la pieza a pulir y el medio electrolítico comprenden un sistema formado por un bombo que dispone de aperturas de una medida tal que es capaz de dejar pasar a las partículas de electrolito sólido del medio electrolítico, pero retiene a las piezas a pulir. El bombo puede girar completa o parcialmente, lo que produce un volteo de las piezas de modo que se procesan en todas las orientaciones. El bombo puede ser cilíndrico o ser un prisma de sección triangular, cuadrada, hexagonal entre otros.

Este bombo dispone de un elemento conectado a la fuente de alimentación que contacta con las piezas a pulir. Este elemento puede formar parte de las paredes del bombo, o puede ser un elemento flexible que dirigido hacia el interior del bombo que contacte las piezas. Esta realización es especialmente útil para procesar piezas en grandes cantidades.

La Figura 5 muestra un esquema de dispositivo para el electropulido mediante electrolito sólido con fluido no conductor en el cual las múltiples piezas (2) a pulir se encuentran situadas en una jaula (14) con la capacidad de girar. Este dispositivo comprende una fuente de alimentación (1), un electrodo (en negro), una jaula (14) con paredes que

permiten el paso del medio electrolítico (hexágono).

Este sistema permite el tratamiento de múltiples piezas (2) a la vez, lo que es indicado para series industriales. Un punto clave de este dispositivo es la jaula (14) contenedor. Las paredes de la jaula (14) deben mantener las piezas dentro, pero permitir la libre circulación de las partículas de electrolito sólido a su través. Como preferentemente las partículas de electrolito sólido son esferas de un tamaño entre 0,1 y 1 mm, debe haber unas aperturas en las paredes de, preferentemente, más de 4 mm. Por este motivo, este dispositivo no es adecuado para piezas que sean menores de ese tamaño.

En otra realización preferente, el movimiento se genera mediante un movimiento global del sistema. En esta realización, el medio electrolítico, el electrodo y la pieza a pulir se encuentran situadas en un contenedor cerrado. La pieza a pulir se encuentra sujeta firmemente, así como el electrodo. Un mecanismo externo provoca un movimiento suficiente como para producir un movimiento global de todo el medio contenido en el interior. Por ejemplo, este movimiento puede ser tipo "coctelera (*shaker*)", una agitación brusca. Así mismo, este movimiento puede ser un tumbado repetido en uno o varios ejes, como sería un movimiento tipo mezclador giroscópico.

Realizaciones ejemplares

Formulación de un medio electrolítico tipo material granular con ácido metanosulfónico

En una realización preferente, las partículas de polímero son de una resina de intercambio iónico basadas en un copolímero de estireno y divinilbenzeno S-DVB sulfonado macroporoso con forma que tiende a esférica con una distribución de tamaños centrada alrededor de los 0,7 mm, con nombre comercial Mitsubishi Relite CFS.

Estas partículas contienen un 40 % en peso de una solución conductora que consiste en una solución de ácido metanosulfónico al 10 % en agua destilada.

Sobre estas partículas se ha añadido un 0,3 % en peso de una mezcla de hidrocarburos C_6-C_{16} de baja viscosidad, con nombre comercial HYDROSEAL G 232 H.

Composiciones preferentes se muestran en la tabla 1 y en la tabla 2.

Tabla 1: muestra una composición preferente del medio electrolítico de la invención

Elemento	Composición	% en masa
Fluido no conductor	Hydroseal G 232 H	0,3
Partícula polimérica	Mitsubishi Relite CFS	59,8
Solución conductora	Ácido metanosulfónico 10 %	39,9

Tabla 2: muestra una composición preferente del medio electrolítico de la invención con rangos:

Elemento	Composición	% en masa	
		Mín.	Máx.
Fluido no conductor	Hydroseal G 232 H	0,05	15
Partícula polimérica	Mitsubishi Relite CFS	35	70
Solución conductora	Ácido metanosulfónico*	20	50

*La concentración de ácido metanosulfónico preferentemente se encuentra en un rango del 1 al 45 % en masa.

Formulación de un medio electrolítico tipo material granular con ácido sulfúrico

En esta realización el electrolito sólido con fluido no conductor está compuesto por un conjunto de partículas de electrolito sólido basadas en unas partículas de polímero esféricas de resina de intercambio iónico de estireno-divinilbenzeno sulfonado con una estructura tipo gel, sin porosidad definida, con un diámetro medio alrededor de 0,7 mm, Mitsubishi Relite CFH.

Las partículas de polímero contienen un 45 % de una solución conductora de ácido sulfúrico al 5 % en agua.

Como fluido no conductor, se usa Hydroseal G 232 H o un aceite de silicona basado en polidimetilsiloxano con una viscosidad de $3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ (3 cSt) en un 3 %.

Esta formulación controla muchos los exsudados ácidos, lo que si se usa en un proceso de electropulido con electrolito sólido resulta en una superficie final obtenida con acabados especulares.

Tabla 3: muestra una composición preferente del medio electrolítico de la invención

Elemento	Composición	% en masa
Fluido no conductor	Hydroseal G 232 H	3,0
Partícula polimérica	Mitsubishi Relite CFH	52,0
Solución conductora	Ácido sulfúrico 5 %	45,0

Tabla 4: muestra una composición preferente del medio electrolítico de la invención

Elemento	Composición	% en masa	
		Mín.	Máx.
Fluido no conductor	Hydroseal G 232 H	1	15
Partícula polimérica	Mitsubishi Relite CFH	35	70
Solución conductora	Ácido sulfúrico*	20	50

*La solución conductora es una solución de ácido sulfúrico con una concentración de 0,5 al 30 % en masa.

5

Tabla 5: muestra una composición preferente del medio electrolítico de la invención

Elemento	Composición	% en masa
Fluido no conductor	Polidimetilsiloxano	3,0
Partícula polimérica	Mitsubishi Relite CFH	52,0
Solución conductora	Ácido sulfúrico 5 %	45,0

Tabla 6: muestra una composición preferente del medio electrolítico de la invención

Elemento	Composición	% en masa	
		Mín.	Máx.
Fluido no conductor	Polidimetilsiloxano	1	15
Partícula polimérica	Mitsubishi Relite CFH	35	70
Solución conductora	Ácido sulfúrico*	20	50

10 Partícula de electrolito sólido con fluido no conductor

Otra realización preferente de esta invención consiste en resina de intercambio iónico de con unidades de ácido acrílico en forma esférica con estructura tipo gel, que reduce los exsudados en combinación con una solución acuosa electrolítica que contiene ácido cítrico 5 % que proporciona la conductividad necesaria.

15

Como fluido no conductor se usa una disolvente fluorado de baja viscosidad y alto punto de ebullición, en este caso el disolvente fluorado es FC96500. Este disolvente de baja viscosidad mejora el movimiento entre las partículas.

20 Formulación de medio electrolítico fluido con ácido metanosulfónico

20

En una realización preferente, hay una cantidad de fluido no conductor para llenar los espacios intersticiales de las partículas en reposo y una cantidad adicional. Cuando las partículas se encuentran reposo, hay una parte de fluido no conductor sobrenadante. Cuando el conjunto está en movimiento, se obtiene una suspensión homogénea de las partículas de electrolito sólido en el fluido no conductor que en conjunto es conductor de la electricidad.

25

En esta realización preferente el electrolito sólido está formado por una resina de intercambio iónico Mitsubishi Relite CFH que contiene como electrolito líquido un 45 % en peso de una solución de ácido metanosulfónico al 10 %. Sobre estas partículas de electrolito se añade un fluido no conductor basado en hidrocarburos C_e-C_{16} , como por ejemplo el comercial llamado Hydroseal G 232 H para que cubra todo el volumen de partículas de electrolito (rellene los espacios intersticiales), y luego se añade un 10 % más del volumen añadido.

30

Tabla 7: muestra una composición preferente del medio electrolítico de la invención

Elemento	Composición	% en masa
Fluido no conductor	Hydroseal G 232 H	50
Partícula polimérica	Mitsubishi Relite CFS	59,8
Solución conductora	Ácido metanosulfónico 10 %	39,9

Tabla 8: muestra una composición preferente del medio electrolítico de la invención

Elemento	Composición	% en masa	
		Mín.	Máx.
Fluido no conductor	Hydroseal G 232 H	15	60
Partícula polimérica	Mitsubishi Relite CFS	30	65
Solución conductora	Ácido metanosulfónico*	1	25

*La concentración de ácido metanosulfónico preferentemente se encuentra en un rango del 1 al 45 % en masa.

Formulaciones de medio electrolítico tipo fluido con emulsión

5

Tabla 9- Ejemplo de fórmula emulsionada para aceros inoxidables

Elemento	Composición	% en masa
Fluido no conductor	Hydroseal G 232 H	24,5
	Detergente A	5,5
Partícula polimérica	Mitsubishi Relite CFH	52,5
Solución conductora	H ₂ O	12,5
	MSA 70 %	5,0

Tabla 10- Ejemplo de fórmula emulsionada para aceros al carbono

Elemento	Composición	% en masa
Fluido no conductor	Hydroseal G 232 H	21,0
	Detergente A	4,8
Partícula polimérica	Mitsubishi Relite CFH	63,0
Solución conductora	H ₂ O	8,7
	Ácido sulfúrico 98 %	1,7
	Ácido fosfórico 85 %	0,8

10 Tabla 11 - Rango general ejemplar de formulaciones emulsionadas

Elemento	Composición	% en masa	
		Mín.	Máx.
Fluido no conductor	Hydroseal G 232 H	10	60
	Tensioactivos	0,5	10
Partícula polimérica	Mitsubishi Relite CFH	30	80
Solución conductora	H ₂ O	10	25
	Ácido sulfúrico 98 %*	0	15
	Ácido fosfórico 85 %*	0	15
	Ácido metanosulfónico 70 %*	0	15

*La suma de los tres ácidos es superior a 0,5 %

A continuación, se muestran las Tablas 12 a 14 del- Detergente A citado en las tablas anteriores.

15 Tabla 12- Fórmula ejemplar del detergente A, A1

Elemento	Composición	% en masa
Detergente A	Ácido dodecilbensensulfónico	2,275
	Alcohol etoxilado C10,9 M	1,250
	Trietanolamina	0,900
	Dietanolamida de coco	0,500
	Disolución KOH al 50 %	0,275
	H ₂ O	94,800

Tabla 13- Fórmula ejemplar del detergente A, A2

Elemento	Composición	% en masa
Detergente A	Ácido dodecilbenzensulfónico	2,250
	Alcohol etoxilado C10,9 M	1,250
	Dietanolamida de coco	0,500
	H ₂ O	96,000

Tabla 14. Fórmula ejemplar de detergente A en rango:

Elemento	Composición	% en masa	
		Mín.	Máx.
Detergente A	Ácido dodecilbenzensulfónico	0,5	10
	Alcohol etoxilado C10,9 M	0	10
	Dietanolamida de coco	0	10
	H ₂ O	c.s.p.	99,5

5 Dispositivo de movimiento de la pieza en medio electrolítico con sujeción firme

Este dispositivo prototipo está diseñada para tratar engranajes y piñones de diferentes tamaños. Para esta aplicación, el medio electrolítico adecuado es la "fórmula emulsionada para aceros al carbono".

- 10 Dispone de una fuente de alimentación (1) que conecta el polo positivo con la pieza a pulir (2) y el negativo con el cátodo (3).

La fuente de alimentación (1) es capaz de proporcionar una corriente pulsada y con inversión de polaridad, con o sin pausas entre las diferentes polaridades. Los pulsos pueden ser de alta frecuencia, pudiendo tener una duración en el orden de los microsegundos a los segundos. Es capaz de aplicar voltajes asimétricos, es decir, aplicar a cada polaridad un valor de voltaje diferente.

- 15

La pieza a pulir (2) se sujeta mediante un soporte (*holder*) (4). Este soporte tiene la función de sujetar la pieza durante el proceso y otorgarla de la conexión eléctrica con la fuente de alimentación. Asimismo, puede incorporar un sistema vibrador para mejorar el movimiento relativo pieza-medio electrolítico.

- 20

El soporte (4) va conectado a un sistema que proporciona un movimiento de la o las piezas que sujeta con el medio. Este sistema de movimiento en esta realización consta de una guía-eje (5) accionada por un pistón neumático (6) que proporciona un movimiento oscilatorio vertical acompasado con un giro de modo que el movimiento producido coincide con la inclinación de los dientes del piñón o engranaje a pulir. De este modo hay un movimiento fluido de las partículas por el espacio intersticial.

- 25

El movimiento fluido de las partículas en el espacio intersticial se consigue mediante el vibrador del soporte (4), el movimiento proporcionado por la guía (5) y el pistón neumático (6) y la inyección de aire en el inferior del medio electrolítico mediante un compresor (7).

- 30

Toda la maquinaria del proceso va integrada en una estructura (8) que rigidiza todo el sistema para evitar movimientos no deseados entre el medio electrolítico y la pieza a pulir.

- 35 (1) Fuente de alimentación
(2) Pieza a pulir
(3) Cátodo
(4) Soporte
(5) Guía-eje
40 (6) Pistón neumático
(7) Compresor
(8) Estructura

Dispositivo de proyección del medio electrolítico sobre la pieza

- 45 Este dispositivo está diseñado para un proceso en el que un medio electrolítico de la invención tipo fluido se proyecta sobre la superficie a pulir. Puede usarse cualquier medio electrolítico de la invención, pero los mejores resultados se obtienen con un medio electrolítico con formulación emulsionada.

- 50 Un ejemplo esquemático de este tipo de dispositivo puede verse en la figura 2.

Una fuente de alimentación (1) conecta el polo positivo a la pieza a pulir (2) y el negativo a un cátodo-boquilla (9).

La fuente de alimentación (1) es capaz de proporcionar una corriente pulsada y con inversión de polaridad, con o sin pausas entre las diferentes polaridades. Los pulsos pueden ser de alta frecuencia, pudiendo tener una duración en el orden de los microsegundos a los segundos. Es capaz de aplicar voltajes asimétricos, es decir, aplicar a cada polaridad un valor de voltaje diferente.

Este dispositivo produce un chorro del medio electrolítico que sale por el cátodo- boquilla (9), que tiene las funciones de dirigir el chorro hacia la pieza y de servir de contacto eléctrico con el medio electrolítico.

Después de contactar con la pieza, el medio electrolítico se recoge en una cuba (10).

En esta cuba hay un agitador (11) del medio que mantiene a las partículas de electrolito sólido en suspensión en el medio electrolítico. Alternativamente o complementariamente, el medio se puede mantener en suspensión mediante el burbujeo de un gas como por ejemplo aire.

Una bomba peristáltica (12) impulsa al medio electrolítico con presión suficiente desde la cuba (10) hasta el cátodo-boquilla (9). Alternativamente, el impulso del medio electrolítico de la cuba (10) hasta (9) se puede producir por otros medios como aspiración, un tornillo sin fin, pistones, etc.

El dispositivo preferentemente incluye un sistema de análisis de la corriente eléctrica que esta efectivamente pasando a través del sistema, como por ejemplo un osciloscopio (13).

- (1) Fuente de alimentación
- (2) Pieza a pulir
- (9) Cátodo-boquilla
- (10) Cuba
- (11) Agitador
- (12) Bomba peristáltica
- (13) Osciloscopio

Ejemplo de proceso de pulido con proyección

En este caso ejemplar, la pieza a pulir es una superficie plana de acero inoxidable de 25 cm². El movimiento se consigue mediante la proyección del medio electrolítico sobre la superficie a pulir. El medio electrolítico tiene la siguiente composición:

Tabla 15. Composición del medio electrolítico

Elemento	Composición	% en masa
Fluido no conductor	Hydroseal G 232 H	24,5
	Detergente A1	5,5
Partícula polimérica	Mitsubishi Relite CFH	52,5
Solución conductora	H ₂ O	12,5
	MSA 70 %	5,0

La distancia entre la boquilla de salida del chorro y la pieza es de 3 cm. El chorro recorre toda la superficie de la pieza.

Se aplica entre ellas una corriente dividida en cuatro tramos: Directa - Pausa 1 - Inversa - Pausa 2. La fase directa es la que aplica la tensión positiva a la pieza, la inversa aplica la negativa, y las pausas no aplican tensión eléctrica. Se aplica una diferencia de potencial de 35 V simétricos, con una duración de cada tramo de 2 – 0,1 - 3 – 0,1 en milisegundos.

Estas condiciones se aplican durante 35 minutos para producir una reducción de la Ra de 2,1 µm a 0,5 µm.

REIVINDICACIONES

1. Un medio electrolítico que comprende:

- un conjunto de partículas de electrolito sólido, que comprenden partículas sólidas que retienen una solución conductora, presentando el conjunto una conductividad eléctrica superior a 10 $\mu\text{S/cm}$, y
- un fluido no conductor no miscible en la solución conductora, entendiéndose por no miscible que no forma una sola fase en ninguna proporción de 0 a 100 °C, siendo el fluido no conductor, cuando está en reposo a temperatura ambiente, significativamente no conductor de corriente eléctrica;

siendo el medio electrolítico adecuado para un proceso de electropulido que comprende las etapas de:

- a) conectar al menos una pieza a pulir a una fuente de alimentación;
- b) conectar al menos un electrodo al polo opuesto de la fuente de alimentación;
- c) poner en contacto la pieza a pulir y las partículas de electrolito sólido del medio electrolítico del medio electrolítico con un movimiento relativo entre la pieza y las partículas;
- d) aplicar una diferencia de potencial entre la pieza a pulir y el electrodo, lo que produce un paso de corriente entre ambos a través del medio electrolítico.

2. Medio electrolítico según la reivindicación 1, en donde las partículas que retienen una solución conductora tienen una estructura porosa o una estructura tipo gel.

3. Medio electrolítico según la reivindicación 2, en donde las partículas que retienen una solución conductora son de material polimérico, el mismo formulado con al menos uno de estos monómeros: estireno, divinilbenzeno, ácido acrílico, monómero derivado del ácido acrílico, ácido metacrílico, monómero derivado del ácido metacrílico y/o incluye grupos funcionales seleccionados de los siguientes: ácido sulfónico, carboxilato, ácido iminodiacético, ácido aminofosfónico, poliamina, 2-picolilamina, tiourea, amidoxima, isotiouronio o bispicolilamina, donde los monómeros derivados del ácido acrílico y del ácido metacrílico son la acrilamida, el cianoacrilato y los acrilatos de alquilo, y los correspondientes análogos del metacrilato.

4. Medio electrolítico según alguna de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la solución conductora es una solución acuosa.

5. Medio electrolítico según la reivindicación 4, en donde la solución acuosa comprende un ácido seleccionado de los siguientes: ácido sulfúrico, ácidos sulfónicos, ácido metanosulfónico, ácido clorhídrico o ácido fosfórico.

6. Medio electrolítico según alguna de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el fluido no conductor comprende un fluido seleccionado de: hidrocarburos de cinco a dieciséis carbonos, siliconas líquidas y disolventes fluorados.

7. Medio electrolítico según la reivindicación 6, en donde la silicona líquida es un aceite de silicona.

8. Medio electrolítico alguna de las reivindicaciones 1 a 7, en donde el fluido no conductor es una emulsión que comprende:

- un fluido no conductor como una fase continua apolar seleccionado de hidrocarburos de cinco a dieciséis carbonos, siliconas líquidas y disolventes fluorados;
- una solución conductora como una fase polar dispersa, en donde la solución conductora tiene la misma composición que la solución conductora retenida por las partículas sólidas; y
- un tensioactivo.

9. Medio electrolítico según la reivindicación 8, en donde el tensioactivo comprende un tensioactivo no iónico y un tensioactivo aniónico y la solución conductora es una solución acuosa con pH ácido.

10. Uso del medio electrolítico según alguna de las reivindicaciones 1 a 9 en un proceso de electropulido.

11. Proceso de electropulido caracterizado por que comprende las etapas de:

- a) conectar al menos una pieza a pulir a una fuente de alimentación;
- b) conectar al menos un electrodo al polo opuesto de la fuente de alimentación;
- c) poner en contacto la pieza a pulir y las partículas de electrolito sólido del medio electrolítico que comprende
 - un conjunto de partículas de electrolito sólido, que comprenden partículas sólidas que retienen una solución conductora, presentando el conjunto una conductividad eléctrica superior a 10 $\mu\text{S/cm}$, y
 - un fluido no conductor no miscible en la solución conductora, entendiéndose por no miscible que no forma una sola fase en ninguna proporción de 0 a 100 °C, siendo el fluido no conductor, cuando está en reposo a temperatura ambiente, significativamente no conductor de corriente eléctrica

con un movimiento relativo entre la pieza y las partículas;

d) aplicar una diferencia de potencial entre la pieza a pulir y el electrodo, lo que produce un paso de corriente entre ambos a través del medio electrolítico.

- 5 12. Proceso de electropulido según la reivindicación 11, en donde el movimiento relativo entre la pieza a pulir y el medio electrolítico comprende la proyección del medio electrolítico sobre la pieza a pulir o el movimiento de la pieza dentro del medio electrolítico.
- 10 13. Proceso de electropulido según alguna de las reivindicaciones 11-12, en donde la solución conductora es una solución acuosa que comprende un ácido seleccionado de entre los siguientes: ácido sulfúrico, ácidos sulfónicos, ácido metanosulfónico, ácido clorhídrico o ácido fosfórico.
- 15 14. Proceso de electropulido según alguna de las reivindicaciones 11-13, en donde el fluido no conductor comprende un fluido seleccionado de: hidrocarburos de cinco a dieciséis carbonos, siliconas líquidas y disolventes fluorados.
- 20 15. Proceso de electropulido según la reivindicación 14, en donde el fluido no conductor es una emulsión que comprende:
 - un fluido no conductor como una fase continua apolar seleccionado de hidrocarburos de cinco a dieciséis carbonos, siliconas líquidas y disolventes fluorados;
 - una solución conductora como una fase polar dispersa, en donde la solución conductora tiene la misma composición que la solución conductora retenida por las partículas sólidas; y
 - un tensioactivo que comprende un tensioactivo no iónico y un tensioactivo aniónico y la solución conductora es una solución acuosa con pH ácido.

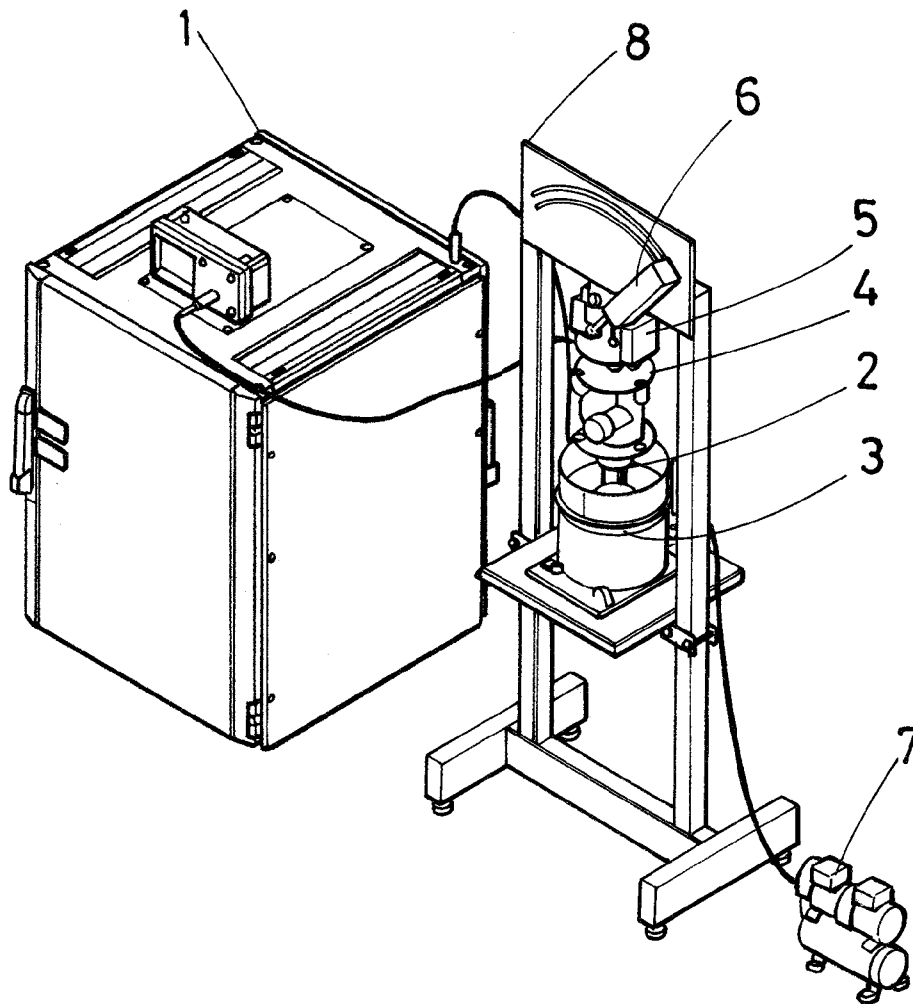


FIG.1

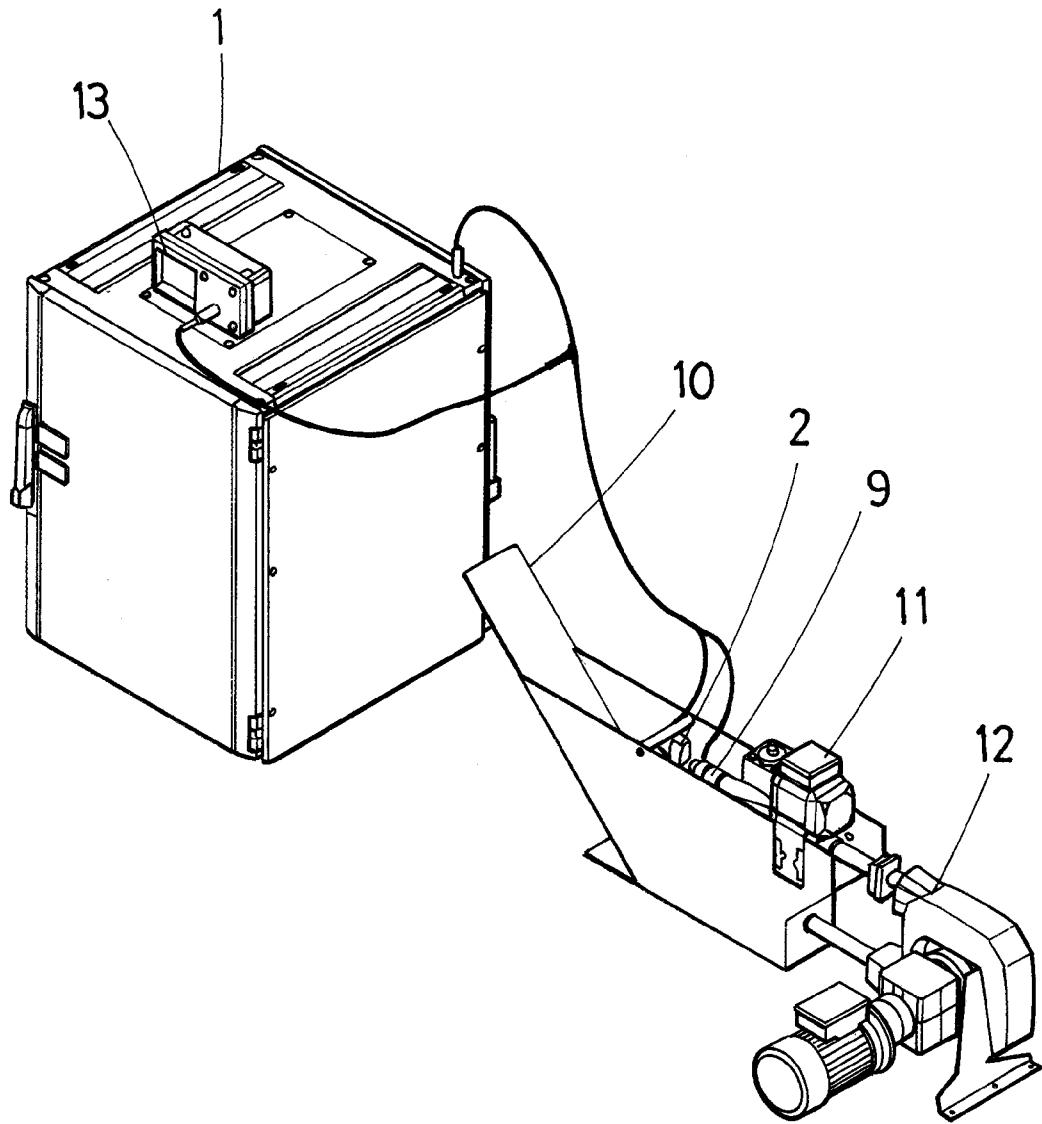


FIG.2

FIG.3

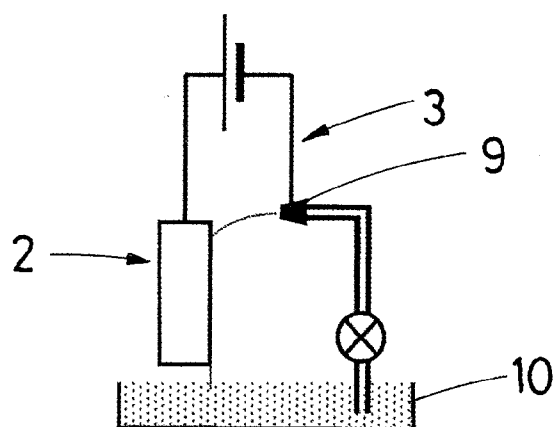
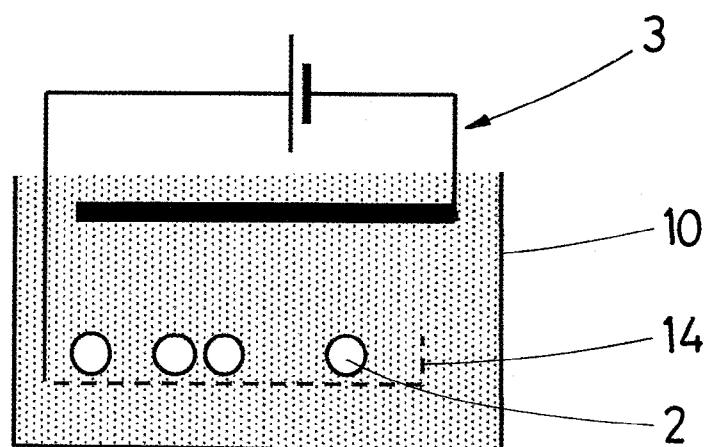


FIG.4

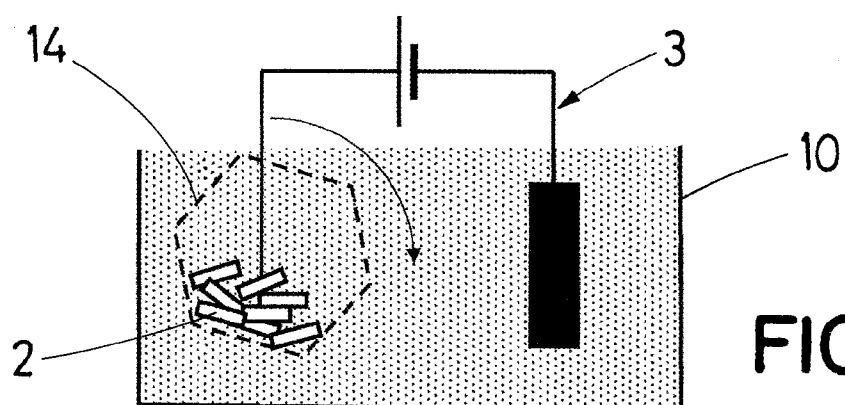


FIG.5