

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 879 297**

51 Int. Cl.:

**C25F 3/16**

(2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.12.2017 PCT/AT2017/060326**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.06.2018 WO18102845**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.12.2017 E 17816393 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.04.2021 EP 3551786**

54 Título: **Método de electropulido y electrolito para el mismo**

30 Prioridad:

**09.12.2016 AT 511192016**

**29.08.2017 AT 507162017**

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

**22.11.2021**

73 Titular/es:

**RENA TECHNOLOGIES AUSTRIA GMBH (100.0%)**

**Leobersdorfer Straße 31-33**

**2552 Hirtenberg, AT**

72 Inventor/es:

**HANSAL, WOLFGANG;**

**HANSAL, SELMA y**

**SANDULACHE, GABRIELA**

74 Agente/Representante:

**ARIAS SANZ, Juan**

ES 2 879 297 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

Método de electropulido y electrolito para el mismo

5 La invención se refiere a un electrolito para electropulir superficies metálicas, en particular partes hechas de polvo metálico por medio de un método aditivo, en el que el electrolito contiene ácido metanosulfónico, así como un método para el mismo.

10 La fabricación aditiva de piezas metálicas ("impresión 3D") es una tecnología relativamente nueva que se usa cada vez más frecuentemente en el diseño de componentes debido a su flexibilidad significativamente mejorada en comparación con los métodos de fabricación convencionales. El principio de dicho método de fabricación es sinterizar o fundir un polvo metálico aplicado en capas por medio de láser o haz de electrones de manera controlada. Al final, el componente acabado está incrustado en el polvo metálico.

15 Las superficies de los componentes fabricados de esta manera exhiben ondulaciones y rugosidades relacionadas con el proceso, que se deben al tamaño de grano del polvo metálico usado, el espesor de la capa usada para la construcción y la geometría del haz de energía empleado. Este hecho impide considerablemente el uso práctico de piezas producidas de esta manera en tecnología. Un mecanizado posterior mecánico convencional de piezas impresas en 3D generalmente o bien no es económico o bien es prácticamente imposible de realizar debido a la geometría compleja del componente.

20 Aunque los métodos de electropulido según la técnica anterior son adecuados para nivelar rugosidades en el intervalo de micrómetros de un solo dígito a dos dígitos bajo (en este caso, la retirada normalmente oscila de 10  $\mu\text{m}$  a 40  $\mu\text{m}$ ), fallan regularmente en las rugosidades que se producen en la impresión 3D, que se extienden en la décima parte de un intervalo de milímetros.

25 El documento DE 10 2006 053 586 B3 describe un método de electropulido de este tipo en el que se usa un electrolito de la clase mencionada inicialmente.

30 Por lo tanto, el objeto de la invención es eliminar las desventajas de los métodos de electropulido conocidos y, en particular, proporcionar un electrolito que permita un tratamiento superficial de piezas hechas de polvo metálico por medio de un método aditivo.

35 Según la invención, este objetivo se logra mediante un electrolito de la clase mencionada inicialmente, ya que, adicionalmente, al menos un ácido fosfónico está contenido en el electrolito.

40 El electrolito según la invención es capaz de nivelar las principales rugosidades que surgen como resultado del proceso de impresión 3D. Por supuesto, el electrolito según la invención también puede usarse en el mecanizado posterior de componentes metálicos producidos de manera convencional. Sobre todo, es adecuado para el mecanizado posterior de componentes hechos de aleaciones de titanio, y con una variación adecuada de la composición, también es posible el mecanizado de aleaciones de aluminio.

45 A este respecto, se proporciona según la invención que el al menos un ácido fosfónico se selecciona de un grupo que comprende ácidos mono-, di- y/o polifosfónicos, preferiblemente amino-tris(ácido metilfosfónico) o mezclas de los mismos.

50 Las pruebas realizadas por los inventores han demostrado que, especialmente para componentes hechos de aleaciones de titanio, se obtienen excelentes resultados en cuanto a su rugosidad superficial residual, si el al menos un ácido fosfónico está contenido a una concentración desde un 0,1 % en peso hasta un 10 % en peso.

55 Especialmente en la aplicación para piezas impresas en 3D, es de particular ventaja si, además, al menos un alcohol polivalente, que comprende preferiblemente al menos tres, de manera particularmente preferible más de tres grupos hidroxilo funcionales y/o al menos un polialcohol está contenido en el electrolito según la invención, en el que el alcohol se selecciona preferiblemente de un grupo que comprende glicol, glicerina, alcohol polivinílico, inositol o sorbitol o mezclas de los mismos. Se ha demostrado que esos alcoholes, como agentes complejantes, agentes humectantes y modificadores de viscosidad, influyen significativamente en el efecto de nivelación. En particular, este efecto aumenta a medida que asciende el número de grupos hidroxilo funcionales del alcohol empleado. También pueden usarse mezclas de diferentes alcoholes.

60 Habitualmente, el al menos un alcohol está contenido en el electrolito según la invención a una concentración de hasta el 10 % en peso.

65 Dependiendo de la superficie y el material del componente a tratar, aditivos adicionales están contenidos en el electrolito según la invención. En este caso, se usan aditivos adicionales en particular que se seleccionan de un grupo que comprende ácidos minerales, en particular, ácido fosfórico y ácido sulfúrico, fluoruros, en particular, difluoruro de hidrógeno de amonio, y aminas, en particular, etanolaminas e isopropanolaminas. En este caso, los ácidos minerales

están contenidos habitualmente en una concentración de hasta el 50 % en peso en el electrolito, los fluoruros a una concentración de hasta el 20 % en peso, y las aminas a una concentración de hasta el 15 % en peso.

El electrolito según la invención se usa en particular para el mecanizado posterior de piezas hechas de polvo metálico, en particular, de aleaciones de titanio y aluminio, por medio de un método aditivo.

Además, el electrolito según la invención es adecuado en particular para un método de electropulido para componentes metálicos producidos en impresión 3D, en el que al menos un componente que va a mecanizarse funciona como un primer electrodo y al menos un segundo electrodo se proporciona como un contraelectrodo, y al menos una retirada parcial de una parte de la superficie de componente se produce en un baño electrolítico con el electrolito según la invención. A este respecto, la corriente se aplica según la invención en forma de secuencias de pulsos repetitivas, en la que se proporciona al menos un pulso anódico, cuya intensidad de corriente muestra un aumento constante en el transcurso temporal hasta un valor especificable, en la que el aumento es preferiblemente lineal, no lineal o exponencial. Por lo tanto, este pulso anódico no muestra una forma rectangular, como es convencional en la técnica anterior, sino que su intensidad de corriente aumenta en el transcurso de la duración de pulso de modo que no sea repentino, sino que se obtiene un aumento constante en la intensidad de corriente en forma de una pendiente no lineal o una rampa lineal a lo largo de la duración de pulso.

La forma de pulso, en particular la velocidad del aumento y, si corresponde, la caída de la corriente, son responsables del transcurso temporal de la formación y la degradación de la película de pulido. Al controlar selectivamente el transcurso temporal de la pendiente de pulso, esta parte esencial del proceso de pulido puede realizarse de manera óptima. Al controlar la estructura temporal de la película de pulido, se hace posible pasar a través de las áreas de grabado químico - pasivación - pulido durante el electropulido de una manera planificada y reproducible y, por lo tanto, controlar selectivamente la retirada de material. Para piezas metálicas con alta rugosidad, por lo tanto, la fase de grabado químico puede extenderse mediante una rampa que asciende lentamente o, respectivamente, un pulso escalonado, acortando de ese modo el tiempo de proceso y mejorando el resultado.

En una realización preferida de la invención, el pulso muestra micropulsos posteriores al aumento. En este caso, micropulsos de frecuencia más alta están "superpuestos" en el pulso, el denominado pulso base. El efecto de esos micropulsos es que el proceso de pulido se acelera, ya que esos micropulsos tienen un impacto desproporcionadamente fuerte en puntas y bordes en esos lugares debido a la concentración de línea de campo. De esta manera, la distribución de corriente local a través de la pieza de trabajo se ve influenciada además en función de la frecuencia de los micropulsos, que, a su vez, es esencial para el efecto de alisado del método según la invención.

Dado que la capacitancia de doble capa electrolítica tiene valores localmente diferentes en una superficie rugosa y químicamente no homogénea, como generalmente se proporciona, por ejemplo, en una pieza impresa en 3D, la distribución de la corriente a frecuencias más altas es diferente a la de las más bajas. La razón de esto es que la resistencia efectiva de una capacitancia disminuye a medida que aumenta la frecuencia de la corriente aplicada, de modo que las partes de frecuencia más alta del pulso de corriente fluyen preferentemente sobre lugares de alta capacitancia, mientras que la parte de baja frecuencia fluye a través de áreas que tienen una baja resistencia de polarización. Por lo tanto, la distribución de corriente local en la pieza de trabajo puede verse influenciada significativamente por la forma de pulso.

Según la invención, se proporciona preferiblemente que al menos un segundo pulso anódico se una al al menos un pulso anódico, en el que el al menos segundo pulso es igual a o diferente del primer pulso, y preferiblemente al menos dos pulsos anódicos consecutivos y/o secuencias de pulsos se interrumpen por una pausa de pulso y/o por al menos un pulso catódico. Esas secuencias de pulsos pueden exhibir los mismos o diferentes pulsos repetitivos. A este respecto, es esencial que al menos un pulso anódico exhiba el aumento constante según la invención.

En una realización adicional de la invención, la frecuencia de pulso puede variar con la duración del método según la invención debido al alisado progresivo del componente. En este caso, el control de la frecuencia es otro valor de influencia para controlar la tasa de retirada en caso de una rugosidad inicial no homogénea y que generalmente oscila entre 0,2 y 2000 Hz.

En general, debe indicarse que el control de la corriente o, respectivamente, señal de tensión de los pulsos, así como el control de las longitudes de pulso, las pendientes de pulso y las fases de pausa de pulso permiten controlar el efecto de pulido. En este caso, se basa en el efecto de las pendientes de pulso, por un lado, en la estructura temporal de la película de pulido efectiva, que está controlada por la pendiente de la rampa, y, por otro lado, en el espectro de frecuencia variable de los pulsos que se usan.

A este respecto, se proporciona, dependiendo de la aplicación, que los pulsos tengan una densidad de corriente promedio de 0,5 A/dm<sup>2</sup> a 30 A/dm<sup>2</sup> y los pulsos y/o las pausas de pulso tienen una longitud de pulso de 0,0005 s a 5 s.

Además, el electrolito puede contener aditivos adicionales, en particular agentes humectantes, inhibidores y/o agentes complejantes. También puede proporcionarse que el electrolito o la pieza de trabajo se muevan periódica o

continuamente.

En el método según la invención, se proporciona en particular que cátodos inertes, en particular, cátodos de acero o cátodos de acero inoxidable, se usan como contraelectrodos.

5 La invención se explicará con más detalle a continuación sobre la base de realizaciones a modo de ejemplo no limitantes. Los porcentajes se entienden en el presente documento como porcentaje en peso, a menos que se especifique de otro modo.

10 En preparación para el mecanizado posterior electroquímico de piezas impresas en 3D, una limpieza mecánica, por ejemplo, mediante chorro abrasivo o granallado, se lleva a cabo en una primera etapa para retirar el polvo metálico no unido al componente, polvo metálico que se adhiere débilmente o, respectivamente, se ha acumulado en cavidades y rebajes.

15 Después de esta etapa de limpieza, el componente se fija mecánicamente en una ubicación adecuada, se pone en contacto eléctricamente, se sumerge en el electrolito según la invención y se carga anódicamente según un método electroquímico adaptado al material y la geometría del componente.

20 Al hacerlo, las concentraciones de los componentes individuales del electrolito se ajustan de manera que se logre una rugosidad final predefinida de la superficie de componente.

Dependiendo de los requisitos, la corriente que se usa puede ser una corriente continua, una corriente de pulso unipolar o una corriente de pulso inversa bipolar. La combinación de diferentes métodos también es posible.

25 La temperatura del baño está entre 20 °C y 75 °C y también se adapta a la pieza de trabajo que va a tratarse.

Se logra una mejora de los resultados si se proporciona una agitación del electrolito mediante bombeo y/o agitación para lograr una circulación de electrolito efectiva en lugares donde va a producirse la mayor retirada.

30 La invención se define en las reivindicaciones independientes 1, 8 y 10. Por lo tanto, los siguientes ejemplos 1, 2 y 5 son ejemplos comparativos y no según la invención.

#### **Ejemplo 1: Tratamiento posterior de un componente impreso en 3D hecho de Ti6Al4V**

35 Un componente impreso en 3D para aplicaciones técnicas hechas de la aleación de titanio Ti6Al4V se retira de la impresora 3D, prelavada mecánicamente y puesta en contacto eléctricamente. Posteriormente, el componente se trata durante 30 minutos en un baño electrolítico que consiste en ácido metanosulfónico al 98 %, amino-tris(ácido metileno-fosfónico) al 2 % a una temperatura de 50 °C, a una tensión promedio de 20 V y a una densidad de corriente promedio de 12,5 A/dm<sup>2</sup> usando una corriente de pulso. Posteriormente, el componente se enjuaga con agua desionizada y se seca por medio de aire comprimido.

40 En la figura 1, se representa una imagen SEM de un área de superficie del componente antes de la implementación del método según la invención como se describió anteriormente. La figura 2 muestra esta superficie después de la implementación del método según la invención. En este caso, el valor Ra de 15 µm se reduce a 3 µm después del tratamiento posterior según la invención.

#### **Ejemplo 2: Tratamiento posterior de un componente impreso en 3D hecho de AlMgSi10**

50 Después de la limpieza mecánica y la puesta en contacto eléctrico, un componente impreso en 3D hecho de la aleación AlMgSi10 con alto contenido de silicio se alisa durante 40 minutos en un electrolito que consiste en ácido metanosulfónico al 4,4 %, ácido fosfórico al 45,6 %, ácido sulfúrico al 32,7 %, trietanolamina al 4,5 %, amino-tris(ácido metileno-fosfónico) al 0,4 % y difluoruro de hidrógeno de amonio al 12,4 % a una tensión de 18 V y una densidad de corriente de 4 A/dm<sup>2</sup>. Posteriormente, el componente se enjuaga con agua desionizada y se seca por medio de aire comprimido.

55 La figura 3 y la figura 4 muestran nuevamente una imagen SEM de la superficie del componente antes y, respectivamente, después de la implementación del método según la invención, en el que el valor Ra determinado ha disminuido desde 1,4 µm hasta 0,3 µm.

#### **Ejemplo 3: Tratamiento posterior de un componente impreso en 3D hecho de Ti6Al4V**

60 Un componente impreso en 3D para aplicaciones técnicas hecho de la aleación de titanio Ti6Al4V se retira de la impresora 3D, prelavada mecánicamente y puesta en contacto eléctricamente. Posteriormente, el componente se trata durante 30 minutos en un baño electrolítico que consiste en ácido metanosulfónico al 98 %, amino-tris(ácido metileno-fosfónico) al 1,5 % e inositol al 0,5 % a una temperatura de 45 °C, a una tensión promedio de 20 V y a una densidad de corriente promedio de 5 A/dm<sup>2</sup> usando una corriente de pulso. Posteriormente, el componente se enjuaga

con agua desionizada y se seca por medio de aire comprimido.

La superficie del componente se muestra en la figura 5, y tiene un valor Ra de 15  $\mu\text{m}$ . Después del tratamiento del componente de la manera descrita anteriormente por el método según la invención, el valor Ra fue de solo 3  $\mu\text{m}$ . En la figura 6, el alisado de la superficie del componente tratado según la invención es evidente.

#### **Ejemplo 4: Tratamiento posterior de un componente impreso en 3D hecho de Ti6Al4V**

Después de la limpieza mecánica y la puesta en contacto eléctrico, un componente impreso en 3D para aplicaciones médicas se alisa durante 60 minutos en un electrolito que consiste en ácido metanosulfónico al 90 %, 1-hidroxietano-(1,1-ácido difosfónico) al 1,5 %, amino-tris(ácido metilfosfónico) al 3 % y glicol al 5,5 % a una tensión de 22 V y una densidad de corriente de 10 A/dm<sup>2</sup> usando una corriente continua. Posteriormente, el componente se enjuaga con agua desionizada y se seca por medio de aire comprimido.

Como se muestra en la figura 7 en una imagen SEM de la superficie, este componente tiene una estructura en forma de retícula, cuya rugosidad se provoca por residuos de polvo de impresión 3D que se adhieren a la superficie. Después del tratamiento por medio del método según la invención, esos residuos de partículas se retiran prácticamente por completo (figura 8).

En la figura 9, se ilustra una secuencia de pulsos típica de 100 que, según la invención, comprende un pulso anódico 110, cuya intensidad de corriente  $j_+$  muestra un aumento estable 111 en el transcurso temporal hasta un valor especificable  $J_1$ . Este pulso anódico 110 mantenido durante un determinado tiempo  $\Delta t_1$  se superpone con micropulsos 112, es decir, multipulsos de mayor frecuencia. Un pulso catódico 120 en forma rectangular se une a este pulso anódico 110.

Esta secuencia de pulsos 100 que consiste en un pulso anódico 110 y un pulso catódico 120 se repite hasta que se logran la retirada deseada y, asociada con la misma, la calidad de superficie deseada. La duración y magnitud del aumento estable 111, a saber, la pendiente o, respectivamente, rampa, depende de la rugosidad inicial y el consiguiente tiempo de grabado químico necesario. El número y la altura de los micropulsos 112 dependen del material.

#### **Ejemplo 5: Alisado de un componente hecho de una aleación de titanio (Ti6Al4V)**

El componente impreso en 3D con una rugosidad inicial de Ra = 20  $\mu\text{m}$  hecho de una aleación de titanio se trata de la siguiente manera:

- Limpieza del componente, especialmente desengrasado y enjuague
- Desbarbado por medio de grabado químico electroquímicamente soportado y otro enjuague
- Alisado de la superficie del componente usando el método según la invención:

En este caso, el pulso anódico consiste en una rampa con una densidad de corriente de 0 a 5 A/dm<sup>2</sup> y que aumenta y un patrón de pulsos posterior de 5 A/dm<sup>2</sup> y 20 A/dm<sup>2</sup> a una frecuencia de 2 Hz.

El electrolito consiste en:

98 % de ácido metanosulfónico

1 % de amino-tris(ácido metilfosfónico)

1 % de agua

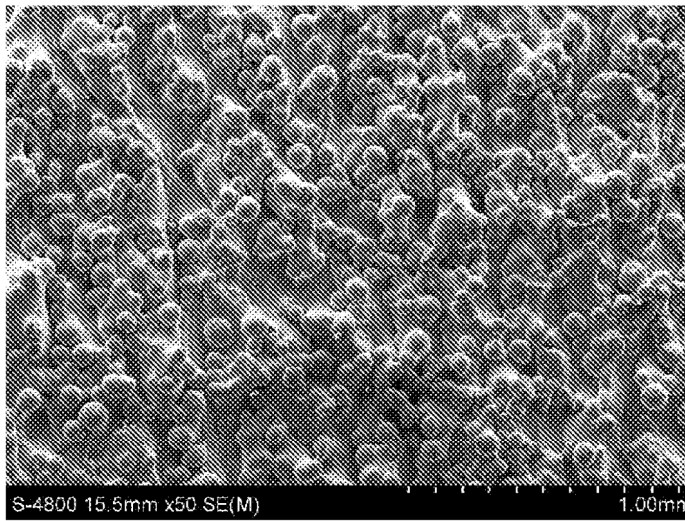
La temperatura del baño electrolítico es de 50 °C.

- Enjuague
- Secado

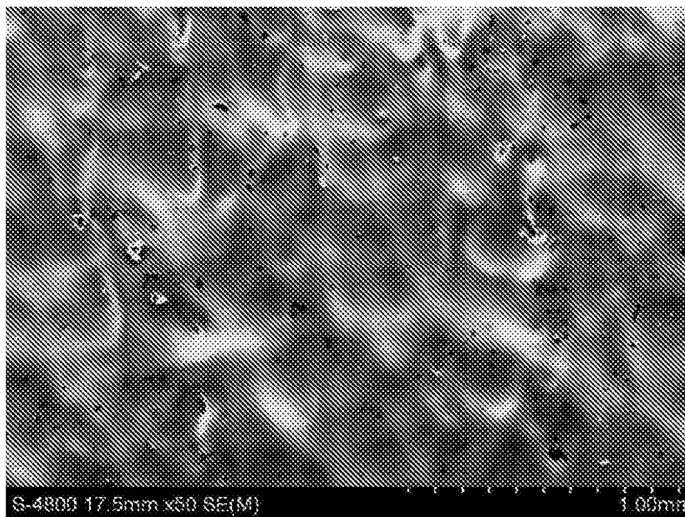
La rugosidad del componente mecanizado se reduce mediante este tratamiento superficial a Ra = 1,8  $\mu\text{m}$ . Las superficies resultantes cumplen el requisito con respecto a la rugosidad superficial para la aplicación dada, no se requiere un mecanizado adicional para la misma. Sin embargo, dependiendo de la aplicación, puede producirse una funcionalización adicional de la superficie.

# REIVINDICACIONES

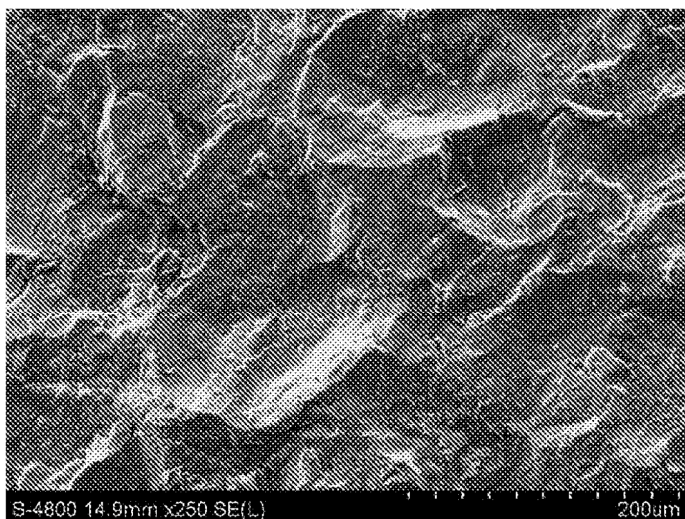
1. Electrolito para electropulir superficies metálicas, en el que el electrolito comprende ácido metanosulfónico, al menos un ácido fosfónico y al menos un alcohol polivalente y/o al menos un polialcohol.
2. Electrolito según la reivindicación 1, caracterizado porque el ácido fosfónico se selecciona de un grupo que comprende ácidos mono-, di- y/o polifosfónicos, preferiblemente amino-tris(ácido metileno-fosfónico) o mezclas de los mismos.
3. Electrolito según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque el al menos un ácido fosfónico está contenido a una concentración de 0,1 % en peso a 10 % en peso.
4. Electrolito según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el al menos un polialcohol se selecciona de un grupo que comprende glicol, glicerina, alcohol polivinílico, inositol o sorbitol o mezclas de los mismos.
5. Electrolito según la reivindicación 4, caracterizado porque el al menos un alcohol está contenido a una concentración de hasta un 10 % en peso.
6. Electrolito según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque están contenidos aditivos adicionales que se seleccionan de un grupo que comprende ácidos minerales, en particular ácido fosfórico y ácido sulfúrico a una concentración de, en cada caso, hasta el 50 % en peso, fluoruros, en particular difluoruro de amonio a una concentración de hasta el 20 % en peso, y aminas, en particular etanolaminas e isopropanolaminas a una concentración de hasta el 15 % en peso.
7. Electrolito según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el electrolito contiene aditivos adicionales, en particular agentes humectantes, inhibidores y/o agentes complejantes.
8. Uso de un electrolito según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 en un método electroquímico de superficie para el procesamiento posterior de piezas hechas de polvo metálico por medio de un método aditivo, en particular de aleaciones de titanio y aleaciones de aluminio.
9. Uso de un electrolito según la reivindicación 8, caracterizado porque el procesamiento posterior se produce en el electrolito por medio de corriente continua, corriente alterna, corriente pulsada o corriente inversa de pulso.
10. Método de electropulido, en particular para componentes metálicos producidos en impresión 3D, en el que al menos un componente que va a procesarse funciona como un primer electrodo y al menos un segundo electrodo se proporciona como un contraelectrodo, y al menos una retirada parcial de una parte de la superficie de componente se produce en un baño electrolítico con un electrolito según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 aplicando corriente al componente, caracterizado porque la corriente se aplica en forma de secuencias de pulsos repetitivas (100), en el que se proporciona al menos un pulso anódico (110), cuya intensidad de corriente (j+) muestra un aumento constante (111) en el transcurso temporal (t) hasta un valor especificable (J1).
11. Método según la reivindicación 10, caracterizado porque el aumento (111) es lineal, no lineal o exponencial.
12. Método según la reivindicación 10 u 11, caracterizado porque el pulso anódico (110) muestra micropulsos (112) posteriores al aumento (111).
13. Método según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, caracterizado porque al menos un segundo pulso (120) se une al al menos un pulso anódico (110), en el que el al menos segundo pulso (120) es preferiblemente diferente del primer pulso (110), y el al menos primer pulso y el al menos segundo pulso forman una secuencia de pulsos repetitiva (100), que se interrumpe preferiblemente por una pausa de pulso y/o por al menos un pulso catódico (120).
14. Método según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13, caracterizado porque los pulsos (110, 120) tienen una densidad de corriente promedio de 0,5 A/dm<sup>2</sup> a 30 A/dm<sup>2</sup>.
15. Método según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 14, caracterizado porque los pulsos (110, 120) y/o las pausas de pulso tienen una longitud de pulso de 0,0005 s a 5 s.



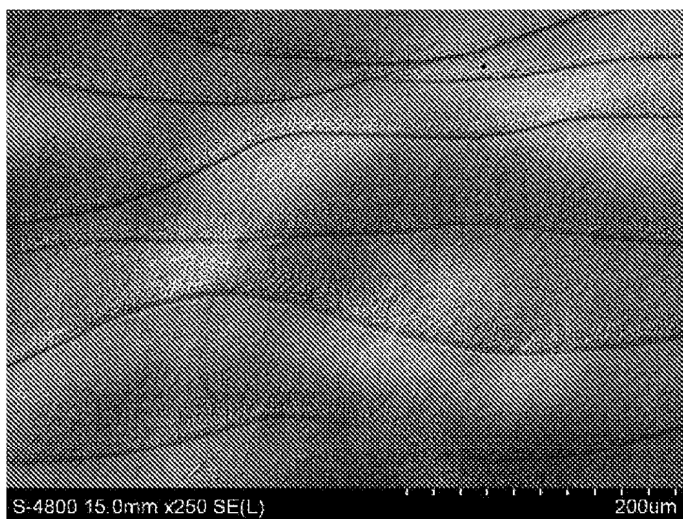
**Fig. 1**



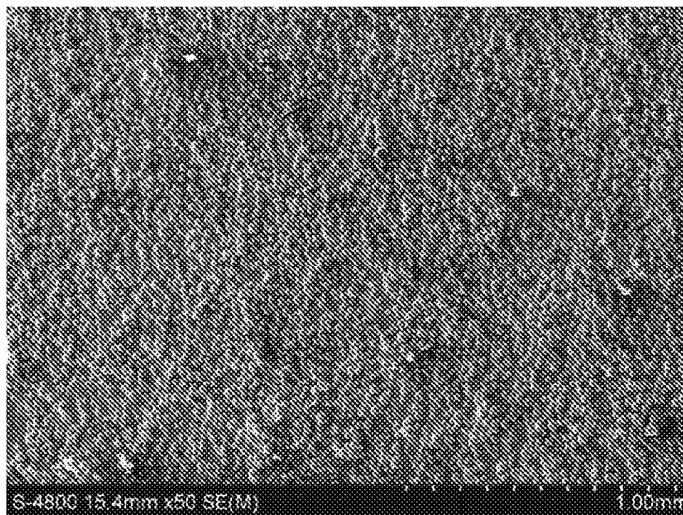
**Fig. 2**



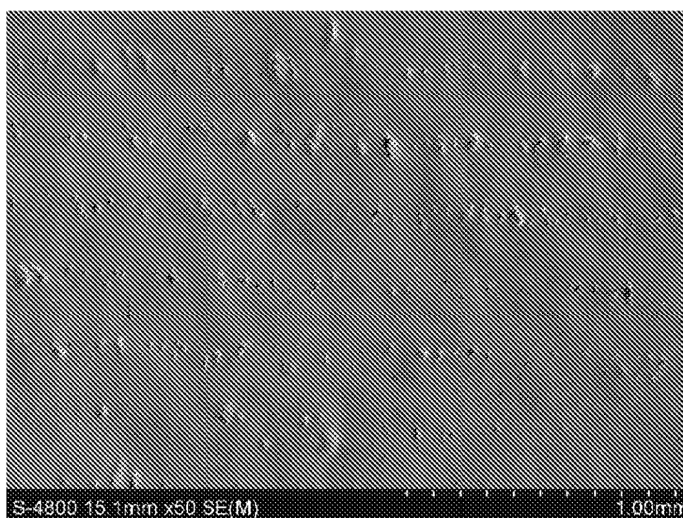
**Fig. 3**



**Fig. 4**

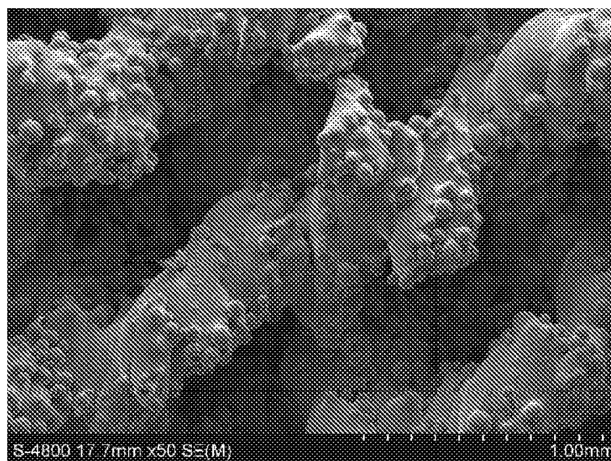


**Fig. 5**

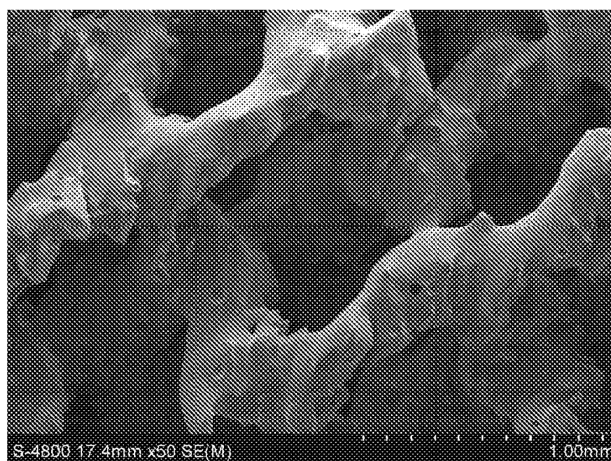


**Fig. 6**

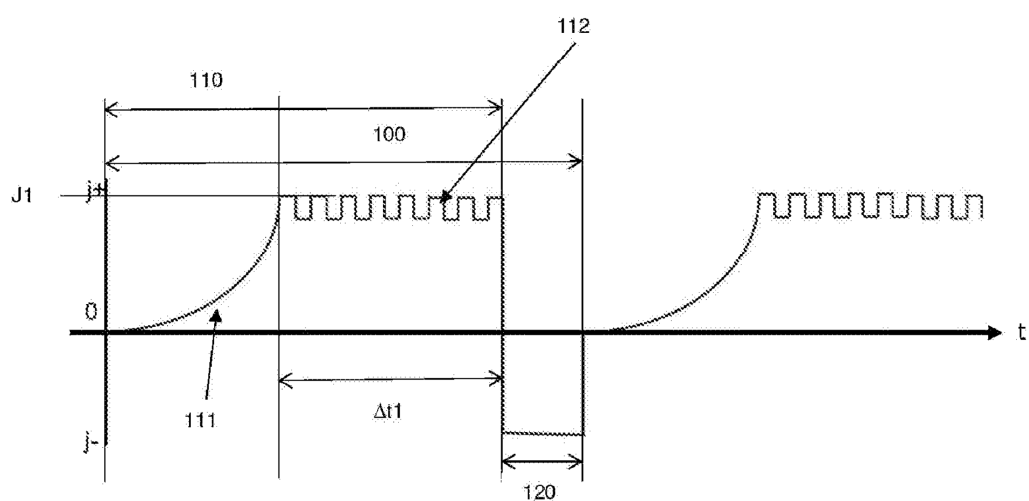




**Fig. 7**



**Fig. 8**



**Fig. 9**