



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 271 882**

51 Int. Cl.:  
**C25F 3/26** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **04730514 .9**

86 Fecha de presentación : **30.04.2004**

87 Número de publicación de la solicitud: **1625246**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **15.02.2006**

54 Título: **Electrolito para el pulido electroquímico de superficies metálicas.**

30 Prioridad: **09.05.2003 DE 103 20 909**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.04.2007**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.04.2007**

73 Titular/es: **Poligrat-Holding GmbH**  
**Valentin-Linhof-Strasse 19**  
**81829 München, DE**

72 Inventor/es: **Piesslinger-Schweiger, Siegfried;**  
**Abedian, Razmik y**  
**Böhme, Olaf**

74 Agente: **Curell Suñol, Marcelino**

**ES 2 271 882 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

Electrolito para el pulido electroquímico de superficies metálicas.

5 La presente invención se refiere a electrolitos para el pulido electroquímico de piezas de trabajo de titanio, aleaciones de titanio, niobio, aleaciones de niobio, tántalo y aleaciones de tántalo, así como a un procedimiento para el pulido electroquímico.

10 El pulido o abrillantado electroquímico de superficies metálicas se usa muchas veces en la técnica para tratar objetos pequeños o grandes de metal. Debido al uso fuertemente creciente de titanio y aleaciones de titanio en el ámbito de la construcción de aparatos, vehículos, aviones o también en la técnica de la medicina, adquiere una importancia creciente el tratamiento de las superficies de estos materiales por medio de electropulido. En el electropulido, los objetos que se van a pulir, los cuales cuelgan de los correspondientes elementos de soporte o están dispuestos en cestos o similares, se sumergen en el electrolito, es decir, el baño de pulido, y, después de un cierto tiempo de pulido, se sacan de éste. Después de evacuar el líquido del baño de las superficies pulidas, los objetos se sumergen a continuación en baños de enjuagado para retirar el electrolito.

15 Según el estado actual de la técnica, para el tratamiento de titanio y aleaciones de titanio se usan electrolitos de mezclas de anhídrido de ácido perclórico-anhídrido de ácido acético o mezclas de ácido fluorhídrico-ácido sulfúrico-ácido acético o de anhídrido de ácido fluorhídrico-anhídrido de ácido sulfúrico-anhídrido de ácido acético o de ácido sulfúrico-ácido fluorhídrico-ácido fosfórico-etilenglicol (FR 2 795 433).

20 Estos electrolitos están ciertamente en condiciones de lograr resultados de electropulido satisfactorios en titanio puro y en una selección limitada de aleaciones de titanio, pero el electrolito según la patente FR 2 795 433 no es adecuado para electropulir con calidad de superficie suficiente aleaciones de titanio-níquel como nitinol, que adquiere una importancia creciente como aleación de memoria. La aplicación de estos dos tipos de electrolitos presenta algunas desventajas que se oponen a una utilización a gran escala técnica:

25 Concretamente, son conocidos desde hace tiempo electrolitos de mezclas de anhídrido de ácido perclórico-anhídrido de ácido acético y éstos proporcionan buenos resultados de electropulido, pero se imponen límites muy estrechos a su uso debido al alto peligro de explosión unido a ellos. Adicionalmente, el uso de electrolitos que contienen ácido acético, está unido a molestias por olores, lo que requiere una extracción de aire correspondientemente costosa en el lugar de trabajo con un costoso tratamiento del aire de salida. Los electrolitos que, como los descritos en la patente francesa FR 2795433, contienen ácido fluorhídrico en concentraciones considerables, conservan un riesgo significativo para la seguridad y la salud debido a la alta toxicidad y corrosividad del ácido fluorhídrico que, durante el proceso de electropulido, se escapa en forma gaseosa en cantidades considerables. El funcionamiento de las instalaciones de electropulido con los electrolitos de este tipo requiere costosas medidas de seguridad. Adicionalmente, debe suplirse regularmente la pérdida de ácido fluorhídrico con el aire de salida para mantener estable el proceso de electropulido.

30 El contacto de las piezas de trabajo que se van a electropulir en los electrolitos citados anteriormente debe consistir en material de la misma clase o en titanio puro. En este caso, el material de contacto es atacado uniformemente y debe renovarse con regularidad. En vista del valor de estos metales, esto representa un factor de coste considerable y conlleva a un desgaste temprano de los electrolitos. Además, no es posible así asociar de manera inequívoca la distribución de corriente y, por tanto, las respectivas tasas de erosión a las piezas de trabajo individuales y al material de contacto. Esto representa un factor de inseguridad adicional ante altos requisitos impuestos a la exactitud del procedimiento de electropulido. Además, durante el electropulido deben entrar en contacto individualmente de forma estable las piezas de trabajo, por ejemplo por medio de pinzas, y éstas no pueden procesarse sueltas como productos a granel en tambores o cestas. Esto origina costes considerables en el caso de pequeñas piezas en masa como, por ejemplo, tornillos, debido al equipamiento manual necesario de los armazones de contacto.

35 El problema de la invención es proporcionar un electrolito que sea adecuado para electropulir titanio, aleaciones de titanio, incluidas las aleaciones de níquel-titanio (nitinol), niobio, aleaciones de niobio, incluidas las aleaciones de niobio-circonio, así como tántalo y aleaciones de tántalo. Además, se pretende proporcionar un procedimiento de electropulido para tales metales que pueda realizarse de manera sencilla y segura.

40 Este problema se resuelve conforme a la invención por medio de un electrolito según la reivindicación 1 y un procedimiento según la reivindicación 6.

45 Los electrolitos según la invención consisten en mezclas de ácido sulfúrico, bifluoruro de amonio y por lo menos un ácido hidroxicarboxílico.

50 Una ventaja de los electrolitos según la invención consiste en que no son explosivos ni combustibles. Además, no contienen ácido fluorhídrico en exceso que pudiera escaparse en forma gaseosa como ácido fluorhídrico durante el proceso de electropulido, y no originan ninguna molestia por olores. Ventajosamente, puede electropulirse una amplia gama de metales con los electrolitos según la invención. A ella pertenecen el titanio, las aleaciones de titanio, incluidas las aleaciones de níquel-titanio, el niobio, las aleaciones de niobio, incluidas las aleaciones de niobio-circonio, así como el tántalo y las aleaciones de tántalo. En particular, los electrolitos según la invención son adecuados para electropulir nitinol, que es una aleación de níquel-titanio altamente resistente con 55% de Ni.

## ES 2 271 882 T3

Según los materiales que se van a electropulir, puede optimizarse el resultado del electropulido modificando las proporciones de mezclado de los tres componentes dentro de determinados intervalos de concentración.

5 Como ácidos hidroxicarboxílicos se utilizan preferentemente ácidos carboxílicos  $C_1-C_6$  hidroxilados. Los ácidos hidroxicarboxílicos pueden estar contenidos en el electrolito según la invención en una concentración de 10 a 80% en volumen, preferentemente de 20 a 60% en volumen. A los ácidos hidroxicarboxílicos preferidos pertenecen el ácido glicólico y el ácido hidroxipropiónico. Los ácidos hidroxicarboxílicos se incorporan preferentemente como soluciones del 60 al 80% en peso. Asimismo, pueden usarse también combinaciones de diferentes ácidos hidroxicarboxílicos.

10 Un electrolito según la presente invención puede contener el ácido sulfúrico en una concentración de 90 a 20% en volumen, preferentemente de 80 a 40% en volumen. Preferentemente, se usa ácido sulfúrico al 96%.

15 El bifluoruro de amonio puede usarse en el electrolito según la invención en una concentración de 10 a 150 g por litro, preferentemente de 40 a 85 g por litro.

Empleando los electrolitos según la invención pueden electropulirse los correspondientes metales de forma limpia y eficiente.

20 Asimismo, es parte de la invención un procedimiento para el pulido electroquímico de piezas de trabajo de titanio, aleaciones de titanio, niobio, aleaciones de niobio, tántalo y aleaciones de tántalo, en el que se usa un electrolito según la invención.

25 Una ventaja del procedimiento según la invención consiste en que los parámetros de aplicación del procedimiento pueden variarse en un amplio margen, lo que facilita considerablemente la conducción del proceso. Por el contrario, en el estado de la técnica los parámetros de aplicación debían mantenerse dentro de estrechos límites. El procedimiento según la invención se utiliza preferentemente para pulir piezas de trabajo de aleaciones de níquel-titanio, como, por ejemplo, nitinol, o de aleaciones de niobio-circonio.

30 El procedimiento puede realizarse a una temperatura comprendida entre  $0^{\circ}\text{C}$  y  $40^{\circ}\text{C}$ , con una tensión eléctrica continua comprendida entre 10 V y 35 V y una densidad de corriente comprendida entre 0,5 y 10  $\text{A}/\text{dm}^2$ .

35 Una ventaja adicional de la presente invención consiste en que como material de contacto no sólo pueden utilizarse los materiales que se van a electropulir, sino que puede utilizarse también aluminio, que es barato en su adquisición y no resulta atacado por el proceso de electropulido. Es posible así asociar de manera inequívoca la densidad de corriente a las piezas de trabajo que se van a electropulir y, por tanto, controlar la erosión dentro de tolerancias más estrechas. Una ventaja adicional del procedimiento según la invención consiste en que pueden procesarse de forma económica piezas en masa vertibles como productos a granel sueltos en tambores o cestos de aluminio.

40 La invención se explica adicionalmente en los siguientes ejemplos.

### Ejemplo 1

Se electropulieron piezas de trabajo de titanio puro en un electrolito que consta de:

45	Ácido glicólico (al 70%):	20% en volumen
	Ácido sulfúrico (al 96%):	80% en volumen
	Bifluoruro de amonio:	75 g/l

50 con una densidad de corriente de 1  $\text{A}/\text{dm}^2$  y con un tiempo de procesamiento de 20 minutos. El resultado mostró una superficie altamente brillante con una buena nivelación de las microrrugosidades.

### Ejemplo 2

55 Se electropulieron piezas de trabajo de  $\text{TiAl}_6\text{V}_4$ , nitinol y niobio en un electrolito que consta de:

60	Ácido glicólico (al 70%):	60% en volumen
	Ácido sulfúrico (al 96%):	40% en volumen
	Bifluoruro de amonio:	50 g/l

a temperaturas comprendidas entre  $20^{\circ}\text{C}$  y  $30^{\circ}\text{C}$  y densidades de corriente comprendidas entre 1,5 y 5  $\text{A}/\text{dm}^2$ . Después de un tiempo de electropulido de 30 minutos, todos los materiales mostraron superficies altamente brillantes y un buen alisado.

65

REIVINDICACIONES

- 5 1. Electrolito para el pulido electroquímico de piezas de trabajo de titanio, aleaciones de titanio, niobio, aleaciones de niobio, tántalo y aleaciones de tántalo, **caracterizado** porque contiene ácido sulfúrico, bifluoruro de amonio y por lo menos un ácido hidroxicarboxílico.
- 10 2. Electrolito según la reivindicación 1, **caracterizado** porque se emplea ácido glicólico o ácido hidroxipropiónico en calidad de ácido hidroxicarboxílico.
- 15 3. Electrolito según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque contiene ácido hidroxicarboxílico en una concentración de 10 a 80% en volumen, preferentemente de 20 a 60% en volumen.
- 20 4. Electrolito según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque contiene ácido sulfúrico (al 96%) en una concentración de 90 a 20% en volumen, preferentemente de 80 a 40% en volumen.
- 25 5. Electrolito según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque contiene bifluoruro de amonio en una concentración de 10 a 150 g por litro, preferentemente de 40 a 85 g por litro.
- 30 6. Procedimiento para el pulido electroquímico de piezas de trabajo de titanio, aleaciones de titanio, niobio, aleaciones de niobio, tántalo y aleaciones de tántalo, **caracterizado** porque se usa un electrolito según una de las reivindicaciones 1 a 5.
- 35 7. Procedimiento según la reivindicación 6, **caracterizado** porque se emplea una aleación de níquel-titanio o una aleación de niobio-circonio.
- 40 8. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado** porque la aleación de níquel-titanio es nitinol.
- 45 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 6 a 8, **caracterizado** porque se emplea aluminio en calidad de material de contacto.
- 50 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 6 a 9, **caracterizado** porque el procedimiento se realiza a una temperatura comprendida entre 0°C y 40°C, una tensión eléctrica continua comprendida entre 10 V y 35 V y una densidad de corriente comprendida entre 0,5 y 10 A/dm<sup>2</sup>.
- 55
- 60
- 65