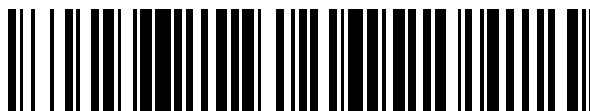


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 374 310**

51 Int. Cl.:
C25F 3/22

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07018326 .4**
96 Fecha de presentación: **18.09.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **1903132**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **26.03.2008**

54 Título: **PROCEDIMIENTO DE PULIDO ELECTROLÍTICO PARA COBALTO Y ALEACIONES DE COBALTO.**

30 Prioridad:
25.09.2006 DE 102006045221

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
15.02.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
15.02.2012

73 Titular/es:
**POLIGRAT GMBH
VALENTIN-LINHOF-STRASSE 19
81829 MÜNCHEN, DE**

72 Inventor/es:
**Pießlinger-Schweiger, Siegfried y
Böhme, Olaf**

74 Agente: **Curell Aguilá, Mireya**

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).

ES 2 374 310 T3

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de pulido electrolítico para cobalto y aleaciones de cobalto.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para el pulido electroquímico de superficies de cobalto o aleaciones de cobalto. El electrolito comprende al mismo tiempo ácido glicólico y por lo menos un ácido alcansulfónico.

10 Las piezas, que son de cobalto o de aleaciones de cobalto, o que presentan superficies de cobalto o aleaciones de cobalto, son cada vez más importantes. Las aleaciones de cobalto se emplean, debido a su gran capacidad de resistencia frente a la corrosión y el desgaste, en diferentes campos. Los campos de aplicación se extienden al mismo tiempo a lo largo de ámbitos tan distintos como la construcción de máquinas e instalaciones, en las que las aleaciones de cobalto se utilizan para la protección contra el desgaste, y la técnica médica, en las que las aleaciones de cobalto se utilizan, a causa de su gran resistencia a la corrosión, su resistencia y la no presencia de níquel, para implantes.

15 Un obstáculo esencial durante la utilización de piezas que contienen cobalto consiste, sin embargo, en el difícil alisamiento y desbarbado de sus superficies. La causa de ello son los carburos, duros y muy resistentes, contenidos en el cobalto y las aleaciones de cobalto. Un pulido mecánico de las superficies de este tipo es complejo y da lugar con frecuencia a tensiones en la estructura próxima a la superficie de la pieza, que pueden tener efectos desventajosos en la resistencia a la corrosión de las piezas.

20 Una alternativa consiste en el pulido electroquímico de las superficies de este tipo. La patente US nº 6.679.980 B1 describe un procedimiento de pulido electrolítico, el cual se puede utilizar para el pulido electrolítico de Stents, los cuales pueden estar hechos de cobalto-cromo-volframio. El electrolito utilizado para ello contiene ácido clorhídrico concentrado y ácido sulfúrico concentrado. Un electrolito que contenga ácido sulfúrico y ácido clorhídrico, el cual contiene además glicol, se describe también en "Automatisierter Entwurf von Fuzzy Systemen", H. Surmann, VDI Verlag, Serie 8, nº 452. Los procedimientos descritos en estos documentos se concentran en primer término en conjuntos de aparatos especializados y controles del proceso de pulido electrolítico. Esto no es sorprendente dado que con los electrolitos descritos en ellos, bajo las condiciones de pulido electrolítico convencionales, no es posible frecuentemente un alisamiento o desbarbado de la superficie con una calidad deseada. Esto se debe también a los carburos contenidos en la estructura de las piezas, dado que estos no son retirados en la misma medida que el metal o la aleación metálica y, por consiguiente, pueden conducir incluso a un aumento de la rugosidad de las superficies.

35 Los electrolitos de ácido perclórico y ácido acético descritos en la literatura no dan frecuentemente tampoco resultados satisfactorios. Además, el ácido perclórico utilizado en este procedimiento es explosivo y favorece los incendios, motivo por el cual se incurre en notables peligros y en costes relacionados al evitarlos con la utilización de electrolitos de este tipo que contienen ácido perclórico.

40 Como se ha mencionado, las aleaciones de cobalto tienen precisamente cada vez una mayor importancia en el campo de la técnica médica. Una causa de ello radica, entre otras, en que una creciente proporción de la población padece alergias al níquel. Por este motivo se tiende, cada vez más, a limitar la utilización de aceros inoxidable que contengan níquel para implantes médicos. Como sustituto de ellos se consideran, además del titanio, sobre todo aleaciones de cobalto-cromo (las denominadas aleaciones de implante). Para que los implantes presenten una resistencia a la corrosión y una biocompatibilidad suficientes, las superficies de estas piezas deben estar, sin embargo, pulidas con una calidad alta. En los aceros al cromo-níquel utilizados convencionalmente esto tiene lugar, principalmente, mediante pulido electroquímico, dado que este procedimiento da los mejores resultados. Para las aleaciones de cobalto-cromo no se dispone hasta el momento de ningún procedimiento de pulido electrolítico comparable adecuado.

50 Los metales duros a base de cobalto se utilizan también con frecuencia en la construcción de máquinas e instalaciones, dado que su dureza y gran resistencia al desgaste superan notablemente a las de otros materiales. De este modo, se blindan en las centrales nucleares las superficies de las bombas, válvulas, apoyos y otras componentes, los cuales están especialmente en riesgo a causa del desgaste, con frecuencia con la aleación de cobalto estelita. El pulido mecánico de la estelita genera sin embargo con frecuencia tensiones, a costa de la resistencia a la corrosión de las piezas. Un tratamiento térmico posterior de las superficies para la eliminación de estas tensiones es sin embargo complejo y, debido al tipo de las piezas de máquina, frecuentemente imposible en la extensión que sería necesario. Debido a estos inconvenientes existe, desde hace tiempo, la necesidad de un procedimiento de pulido electrolítico con los cuales sea posible, con una calidad comparable a la que se puede obtener durante el pulido electrolítico de superficies de acero inoxidable, un alisamiento y desbarbado de superficies de piezas de cobalto o de aleaciones de cobalto.

Descripción detallada de la invención

El objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento para el pulido electroquímico de superficies de contienen cobalto con la utilización del electrolito descrito a continuación. Estos procedimientos de pulido electrolítico según la invención son adecuados para la fabricación de superficies microlisas de alta calidad de piezas de cobalto o de aleaciones de cobalto. El electrolito hace posible la generación de superficies brillantes, lisas y desbarbadas de cobalto o aleaciones de cobalto. Este electrolito comprende por lo menos un ácido alcansulfónico con un resto de alquilo, el cual presenta 1, 2 ó 3 átomos de carbono, así como ácido glicólico. En una forma de realización, dicho por lo menos un ácido alcansulfónico comprende ácido metansulfónico. Un electrolito de este tipo puede constar de ácido glicólico, ácido metansulfónico y agua.

El hecho de que un electrolito formado por una mezcla de ácido alcansulfónico (o varios ácidos alcansulfónicos), que presente un resto de alquilo formado por 1 a 3 átomos de carbono, y de que un ácido glicólico pueda alisar superficies a base de cobalto en una medida no alcanzada hasta ahora, fue completamente sorprendente e inesperado. Con esta mezcla como electrolito se pueden pulir electrolíticamente cobalto y aleaciones de cobalto, entre ellas también aleaciones como estelita, sin que al mismo tiempo tenga lugar un ataque de la superficie límite de los granos digno de mención. Un procedimiento de pulido electrolítico de este tipo posibilita la obtención de forma rutinaria, de superficies de piezas que contengan cobalto con una calidad en cuanto a su brillo y lisura no alcanzada hasta ahora. Con este procedimiento se pueden tanto retirar irregularidades como capas de material de trabajo cargadas con tensión o dañadas, y se pueden obtener de esta manera piezas que contienen cobalto con una superficie pulida con alta calidad, libre de tensiones. Estas superficies presentan además, en comparación con superficies las cuales fueron pulidas mecánicamente, o pulidas electrolíticamente con un electrolito según el estado de la técnica existente hasta ahora, una resistencia a la corrosión notablemente mayor.

En una forma de realización preferida el electrolito presenta una relación entre el ácido alcansulfónico y el ácido glicólico en el intervalo comprendido entre 30:70 y 80:20, con respecto al peso de las sustancias puras. Se prefiere además una mezcla la cual presenta una relación entre el ácido alcansulfónico y el ácido glicólico en el intervalo comprendido entre 60:40 y 70:30, con respecto al peso de las sustancias puras. Estas indicaciones de cantidades se refieren, como todas las demás indicaciones de cantidades dadas en la presente solicitud, a relaciones relativas e indicaciones porcentuales respecto del peso de las sustancias, componentes y soluciones correspondientes, a menos que no se indique lo contrario.

En otra forma de realización preferida, las sustancias activas ácido alcansulfónico y ácido glicólico están presentes en el electrolito con una concentración elevada. Así contiene el electrolito, en una forma de realización, como máximo un 35% en peso de agua. El electrolito contiene, preferentemente, como máximo un 25% en peso en agua.

Durante la fabricación del electrolito se prefiere por ello que las sustancias activas se utilicen o bien como sustancias puras o como soluciones concentradas. De este modo, el ácido glicólico se utiliza, de manera adecuada, como solución acuosa concentrada la cual presenta 60-80% en peso de ácido glicólico, preferentemente $\geq 70\%$ en peso. Las soluciones de este tipo se pueden obtener comercialmente. Sin embargo, se puede utilizar también la sustancia pura, o soluciones de ácido glicólico en agua de elaboración propia.

También el ácido alcansulfónico o los ácidos alcansulfónicos se utilizan preferentemente en forma altamente concentrada. Así se puede utilizar, por ejemplo, ácido metansulfónico como solución aproximadamente al 85% o de $\geq 99\%$, como se puede obtener comercialmente.

En una forma de realización preferida, el electrolito no contiene sustancias explosivas, en especial ácido perclórico o sales del ácido perclórico.

El procedimiento según la invención se puede llevar a cabo en todas las condiciones usuales en este campo y conocidas para el experto en la materia. Han resultado temperaturas del procedimiento especialmente adecuadas las que se encuentran en el intervalo comprendido entre 40 °C y 70 °C. La regulación y vigilancia de la temperatura puede tener lugar de cualquier forma o manera conocida para el experto en la materia. En una forma de realización preferida el procedimiento se lleva a cabo con una densidad de corriente anódica la cual está situada entre 5 y 25 A/dm². En otra forma de realización preferida de la invención, la densidad de corriente anódica es de aproximadamente 10 A/dm².

La duración del proceso de pulido electrolítico se orienta naturalmente según la rugosidad de la pieza que hay que pulir y el alisamiento deseado. El tiempo de actuación óptimo lo puede determinar el experto en la materia, en el marco de experimentos rutinarios, dependiendo la densidad de corriente utilizada, de la temperatura, de la composición del electrolito y del conjunto de aparatos de pulido electrolítico mediante experimentos rutinarios.

A continuación del pulido electrolítico, la pieza procesada es retirada del baño de pulido y es lavada, usualmente, con agua desmineralizada y es, en su caso, secada.

Los procedimientos según la invención son adecuados en especial también para el pulido electroquímico de piezas

con una superficie la cual es de una aleación de cobalto-cromo. Estas aleaciones de cobalto-cromo pueden contener, además de los elementos cobalto y cromo, también otros componentes. Las piezas con superficies de aleaciones de cobalto-cromo de este tipo, alisadas y desbarbadas mediante procedimientos según la presente invención, se pueden utilizar, debido a su gran compatibilidad con tejidos humanos y en general biológicos, como implantes médicos.

También la aleación de cobalto-cromo estelita, la cual consta de aproximadamente el 50-60% de cobalto, el 30-40% de cromo y el 8-20% de wolframio, aunque también puede contener cantidades menores de otros elementos, se puede, alisar y desbarbar con una calidad hasta ahora no conocida con el procedimiento aquí descrito. Los procedimientos de pulido electrolítico descritos en la presente memoria para piezas de aleaciones de cobalto, por ejemplo de estelita, se pueden utilizar tanto en la técnica nuclear así como para la fabricación de componentes nuevos antes de su utilización, así como para la limpieza y descontaminación de componentes que contienen cobalto, los cuales están en uso o han estado en uso, con el fin de hacer posible una reparación o eliminación sin peligro de estos componentes. El procedimiento de pulido electrolítico según la invención es adecuado además también para la generación de capas de protección contra el desgaste lisas de alta calidad a base de cobalto o de aleaciones de cobalto, las cuales son aplicadas sobre piezas de otros materiales.

La invención se explica con mayor detalle en los siguientes ejemplos. Estos ejemplos representan únicamente posibles formas de realización del procedimiento de pulido electrolítico descrito en la presente memoria y no deben implicar en modo alguno una limitación de las condiciones utilizadas.

Ejemplos

Se pulieron electrolíticamente

- Implantes de una aleación de cobalto-cromo-molibdeno,
- Herramientas de una aleación de cobalto-cromo-wolframio,
- Herramientas de estelita maciza, así como
- Herramientas de acero inoxidable con una blindaje soldado encima.

El procesamiento tuvo lugar con una densidad de corriente de 10 A/dm^2 y temperaturas comprendidas entre 40°C y 70°C en un electrolito formado por una mezcla de ácido metansulfónico de $\geq 99\%$ y ácido glicólico $\geq 70\%$ (en agua) en una relación de mezcla de 55:45. Esto corresponde a una relación de las sustancias puras de aproximadamente 65:35 y a un contenido en agua de menos del 15%.

Los resultados mostraron para todas las piezas superficies lisas altamente brillantes sin que pudiese observarse un ataque selectivo sobre la superficie límite de los granos.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de pulido electrolítico de superficies de cobalto o de aleaciones de cobalto con un electrolito, el cual comprende por lo menos un ácido alcansulfónico con un resto de alquilo, que presenta 1, 2 ó 3 átomos de carbono, y ácido glicólico.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque dicho por lo menos un ácido alcansulfónico comprende ácido metansulfónico.
- 10 3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la relación entre el ácido alcansulfónico y el ácido glicólico se encuentra en el intervalo comprendido entre 30:70 y 80:20, con respecto al peso de las sustancias puras.
- 15 4. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la relación entre el ácido alcansulfónico y el ácido glicólico se encuentra en el intervalo comprendido entre 60:40 y 70:30, con respecto al peso de las sustancias puras.
- 20 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el electrolito contiene como máximo un 35% en peso en agua.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el electrolito contiene como máximo un 25% en peso en agua.
- 25 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el electrolito no contiene ácido perclórico o percloratos.
8. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el procedimiento se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 40 °C y 70 °C.
- 30 9. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el procedimiento se lleva a cabo con una densidad de corriente anódica de 5 a 25 A/dm².
10. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el procedimiento se lleva a cabo con una densidad de corriente anódica de aproximadamente 10 A/dm².
- 35 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque la superficie es de una aleación de cobalto-cromo.
- 40 12. Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque la superficie es una superficie de un implante médico.
13. Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque la aleación de cobalto-cromo es estelita.