



# OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: 2 534 429

51 Int. Cl.:

C25F 3/16 (2006.01) C25F 3/18 (2006.01) C25F 3/20 (2006.01) C25F 3/24 (2006.01) C25F 3/26 (2006.01)

(12)

# TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 18.09.2007 E 07018327 (2)
Fecha y número de publicación de la concesión europea: 11.03.2015 EP 1923490

(54) Título: Procedimiento de electropulido

(30) Prioridad:

14.11.2006 DE 102006053586

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 22.04.2015

(73) Titular/es:

POLIGRAT GMBH (100.0%) VALENTIN-LINHOF-STRASSE 19 81829 MÜNCHEN, DE

(72) Inventor/es:

PIESSLINGER-SCHWEIGER, SIEGFRIED y BÖHME, OLAF

(74) Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

# **DESCRIPCIÓN**

#### Procedimiento de electropulido

La presente invención se refiere a un procedimiento para el pulido electroquímico de superficies de metales y aleaciones metálicas. El electrolito utilizado en este caso comprende ácido metanosulfónico, así como al menos un compuesto alcohólico seleccionado de los dioles alifáticos y alcoholes alicíclicos. Este procedimiento es adecuado para superficies metálicas constituidas por hierro, wolframio, magnesio, aluminio o de una aleación de estos metales.

#### Antecedentes de la invención

10

15

35

45

50

55

El procedimiento de pulido electroquímico o electropulido sirve para preparar superficies metálicas de alta pureza, alisar y desbarbar las superficies metálicas. Por medio de un alisamiento en el ámbito micrométrico se puede provocar también un brillo de las superficies así tratadas. Además de esto, por el electropulido se pueden eliminar eventuales tensiones de las capas externas del material.

Existe un gran número de diferentes procedimientos para el electropulido que se pueden emplear para la mecanización de distintos metales, respectivamente de aleaciones metálicas. Por regla general, estos procedimientos se basan en el empleo de electrolitos que comprenden un ácido mineral concentrado como por ejemplo ácido fosfórico o ácido sulfúrico, respectivamente una mezcla de ácidos minerales concentrados a los que con frecuencia se mezclan aditivos para continuar mejorando la acción de los electrolitos y obtener así superficies metálicas más lisas y mas brillantes. Ejemplos de tales aditivos son, por ejemplo, ácido crómico, ácido fluorhídrico, aminofluoruros o aditivos orgánicos como, por ejemplo, alcoholes, aminas, glicerina, etc.

Sin embargo, todos estos electrolitos habituales, empleados con frecuencia en la industria, tienen en común que únicamente se pueden emplear con éxito para determinados metales y/o aleaciones y presentan por ello un perfil de aplicación muy limitado. Por lo tanto, para la mecanización de distintos metales o aleaciones con frecuencia es necesario tener dispuesto un número correspondiente de electrolitos diferentes. En este caso, frecuentemente se tiene que mantener cada uno de los electrolitos rigurosamente separados unos de otros y particularmente no se deben mezclar, puesto que por una eventual mezcladura se pueden perjudicar y por ello se podrían inutilizar. Ocasionalmente esto puede llevar incluso a que ciertos componentes de los electrolitos reaccionen entre si y liberen, por ejemplo, sustancias perjudiciales o peligrosas para la salud. Además de esto, las exigencias respecto a la ejecución del procedimiento y al equipamiento de las instalaciones de electropulido son también con frecuencia muy distintas en función de los distintos electrolitos, de forma que para distintos materiales hay que mantener dispuestas varias instalaciones.

En cuanto a los electrolitos que en este caso se emplean habitualmente, se trata con frecuencia de sustancias peligrosas que de acuerdo con su correspondiente toxicidad, inflamabilidad y/o clase de peligrosidad están sometidas a exigencias y prescripciones especiales en cuanto a su almacenamiento y utilización y exigen las correspondientes medidas en cuanto a protección del medio ambiente y seguridad en el trabajo. Esto provoca a su vez una complejidad nada desdeñable y los costes que lleva consigo.

La solución ideal de estos problemas sería un procedimiento de electropulido que fuese adecuado de la misma manera para la elaboración de todos los metales y aleaciones metálicas y que en gran medida fuese inofensivo en cuanto a amenaza al medio ambiente y a la seguridad en el trabajo, que lleva consigo.

A partir del estado de la técnica se conoce desde hace tiempo un electrolito que responde ampliamente a las exigencias para su utilización universal. Se trata en este caso de una mezcla de ácido perclórico y anhídrido de ácido acético. Sin embargo, a causa del riesgo de explosión que va unido a su utilización esta mezcla con frecuencia no se puede emplear industrialmente, respectivamente solo es utilizable bajo fuertes medidas técnicas de seguridad.

La solicitud de patente WO 01/71068 A1 da a conocer procesos de pulido electrolítico que aparentemente se pueden emplear para un amplio espectro de metales y aleaciones metálicas. Estos procedimientos de electropulido utilizan, entre otros, un electrolito de ácido metanosulfónico y metanol. Sin embargo, este electrolito tiene la gravosa desventaja de que a causa de su elevada proporción de más del 80% de metanol, fácilmente volátil, es peligroso por incendio y explosión. Por consiguiente, un procedimiento de este tipo por regla general solo se puede manejar a muy bajas temperaturas de máximo 10°C o con un complejo sistema para la captación y evacuación seguras de los vapores que se produzcan. Aparte de esto, no se expone una adecuación de este procedimiento para aceros al carbono, magnesio, aleaciones de magnesio, respectivamente para aleaciones de aluminio-silicio.

Un espectro de utilización relativamente amplio parece presentar también el procedimiento dado a conocer en la solicitud de patente US 2005/0045491 A1 que, sin embargo, tampoco divulga que sea adecuado para superficies metálicas que contengan magnesio o para las aleaciones de aluminio-silicio. El electrolito utilizado en este caso contiene al menos 75% en peso de un alquilenglicol, siendo el resto una sal de cloruro de los metales alcalinos o alcalinotérreos.

# Objeto de la invención

El objeto de la presente invención es un procedimiento de electropulido, que se puede emplear con buenos resultados para una amplia paleta de metales y aleaciones metálicas y es en este caso ampliamente inofensivo en cuanto a seguridad en el trabajo y protección del medio ambiente. El procedimiento es adecuado para el electropulido de superficies de metales tan distintos como hierro, wolframio, magnesio y aluminio, así como de superficies de aleaciones de estos metales. En particular es adecuado para superficies de hierro o de una aleación de hierro tal como ferroníquel, acero especial (aceros inoxidables) o acero al carbono, que se puede electropulir en su forma templada o no templada según el presente procedimiento; de wolframio o de una aleación de wolframio, de magnesio, de una aleación de magnesio, aluminio o de una aleación de aluminio, como también de una aleación de aluminio-silicio. Por una aleación de un determinado metal se entienden aleaciones en las cuales este metal es el componente principal de la aleación, referido al peso de los componentes de la aleación. Con frecuencia este metal (respectivamente estos metales) comprende más del 50% en peso de la aleación.

10

15

25

30

45

50

55

El procedimiento de electropulido conforme a la presente invención utiliza en este caso como electrolitos una solución que comprende ácido metanosulfónico y al menos un compuesto alcohólico, seleccionándose el al menos un compuesto alcohólico del grupo constituido por dioles alifáticos de la fórmula general  $C_nH_{2n}(OH)_2$  con n=3-6 y alcoholes alicíclicos de la fórmula general  $C_mH_{2m-1}OH$  con m=5-8. Especialmente, el compuesto alcohólico puede comprender al menos un diol alifático de la fórmula general  $C_nH_{2n}(OH)_2$ , siendo n=3,4,5 ó 6. En este caso se pueden emplear todos los isómeros de estos dioles alifáticos, siempre que los dos grupos hidroxilo estén ligados a diferentes átomos de carbono. Ejemplos de ello son por ejemplo los compuestos 1,2-propanodiol, 1,2-butanodiol o 1.4-butanodiol.

20 En una forma de ejecución especial el electrolito contiene como compuesto alcohólico tanto al menos un diol alifático de la fórmula general C<sub>n</sub>H<sub>2n-1</sub>OH)<sub>2</sub> como también al menos un alcohol alicíclico de la fórmula general C<sub>m</sub>H<sub>2m-1</sub>OH, siendo n = 3-6 y m= 5-8.

Los alcoholes alicíclicos de la presente invención comprenden igualmente todos los isómeros que cumplen la fórmula general  $C_mH_{2m-1}OH$  con m=5-8. En este caso, todos los átomos de carbono pueden formar una estructura anular tal como en el ciclopentanol, ciclohexanol, ciclohexanol y ciclooctanol; pero también es igualmente posible que uno o varios átomos de carbono formen una cadena hidroxialquílica y/o o una o varias cadenas alquílicas laterales. Especialmente preferidas son soluciones electrolíticas que comprenden ciclohexanol.

En una forma de ejecución preferida, conforme al procedimiento para el electropulido de la presente invención, el electrolito comprende una mezcla constituida por 5-93% de ácido metanosulfónico y 95-7% de al menos un compuesto alcohólico. Estos datos porcentuales, como también todos los demás en la presente solicitud, se refieren, siempre que no se indique nada en contra, al peso de las respectivas sustancias y soluciones. Especialmente preferido es que el electrolito esté constituido por 10-80% de ácido metanosulfónico y 90-20% del al menos un compuesto alcohólico. Así, el electrolito puede comprender, por ejemplo, 20-50% de ácido metanosulfónico y 50-80% del al menos un compuesto alcohólico.

El procedimiento para el electropulido conforme a la presente invención se caracteriza especialmente por que, junto a ácido metanosulfónico y compuestos alcohólicos, no se necesitan más aditivos para los electrolitos. En este caso, hay que mencionar especialmente que el electrolito utilizado en este procedimiento no contiene ni ácido crómico o cromatos, ni ácido perclórico o respectivamente sus sales. El procedimiento tampoco utiliza aditivos fácilmente volátiles tales como metanol, etanol o ésteres, cuya elevada presión de vapor representa un reto especial para la seguridad en el trabajo tanto en lo referente a su inflamabilidad como también a su toxicidad. Además, el electrolito tampoco contiene ácido fluorhídrico, por lo que también por este motivo no es muy problemático en servicio.

Preferentemente, el electrolito utilizado en el procedimiento conforme a la presente invención no contiene o sólo contiene pequeñas cantidades de agua. Así, el contenido de agua del electrolito no debería superar una proporción de 10% de agua. Además de esto, el electrolito tampoco necesita una adición de sales para aumentar el índice de conductividad.

Conforme a la presente invención el procedimiento se lleva a cabo a una temperatura entre 60°C y 100°C. Puesto que el electrolito del presente procedimiento no contiene componentes fácilmente volátiles se pueden utilizar estas elevadas temperaturas, por ejemplo temperaturas de hasta 80°C, hasta 90°C, hasta 100°C o incluso superiores, sin que sean necesarias medidas especiales, por ejemplo para la captación y evacuación seguras de los vapores formados. La posibilidad de que el procedimiento se pueda llevar a cabo también a temperaturas elevadas permite, por un lado que en caso necesario el procedimiento de electropulido se pueda llevar a cabo en relativamente corto tiempo y, por otro lado hace posible que el calor liberado durante el proceso de electropulido no tenga que ser evacuado de manera compleja. Con ello se puede prescindir en gran medida o incluso totalmente de una refrigeración compleja. Por lo tanto, si hubiera que utilizar una refrigeración, ésta no debe presentar mayores exigencias a la productividad.

La densidad de corriente anódica del procedimiento aquí presentado se sitúa en función de los respectivos metales en valores entre 3 y 40 A/dm² de la superficie a pulir, preferentemente a 5-30 A/dm². Especialmente el wolframio o las aleaciones de wolframio permiten la utilización de mayores densidades de corriente anódica de, por ejemplo, 30-40 A/dm². Pero también los demás materiales aquí descritos se pueden electropulir con éxito a mayores densidades

de corriente anódica. Sin embargo, para superficies que contienen hierro, aluminio y magnesio en general son totalmente suficientes densidades de corriente anódica de por ejemplo 5-20 A/dm<sup>2</sup>.

La duración del proceso de electropulido depende naturalmente del respectivo metal mecanizado, de la aspereza de la pieza de trabajo a pulir, de la cantidad deseada de material a desgastar y de la lisura deseada de la superficie de la pieza, así como de la temperatura y de la densidad de corriente.

Junto a la amplia capacidad de aplicación el procedimiento conforme a la invención posee otras ventajas esenciales frente a los procedimientos de electropulido convencionales. Así, el electrolito utilizado no es químicamente agresivo y, por lo tanto, después de cortar la corriente para el electropulido, así como también durante los siguientes procesos de lavado, se comporta frente a las superficies electropulidas de forma ampliamente inerte. Las superficies no son atacadas ni corroídas químicamente, de modo que se mantiene la calidad de las superficies electropulidas y no se requieren medidas especiales para separar el electrolito lo más rápidamente posible de la pieza de trabajo mecanizada. Esto es significativo sobre todo en la mecanización de piezas de trabajo con escasa resistencia a la corrosión como presentan, por ejemplo, acero normal, magnesio, aluminio y sus aleaciones.

Junto al propio procedimiento en todos sus aspectos expuestos, un aspecto ulterior de la presenta invención se refiere a los electrolitos conforme a la reivindicación 5.

La invención se indica con más detalle en los ejemplos siguientes. Estos ejemplos representan únicamente posibles formas de ejecución del procedimiento de electropulido aquí descrito y de los electrolitos utilizados para ello, y de ningún modo deben implicar una limitación de las condiciones aquí utilizadas.

# **Ejemplos**

20 1.

5

10

15

Superficie tratada: acero especial Wst. nº 1.4301

Electrolito: 37% de ácido metanosulfónico + 63% de 1,2-propanodiol

Temperatura: 80°C

Densidad de corriente anódica: 10 A/dm<sup>2</sup>

25 Duración: 15 minutos

Resultado: brillo de espejo

2.

Superficie tratada: acero para herramientas (acero al carbono)

Electrolito: 37% de ácido metanosulfónico + 63% de 1,2-pentanodiol

30 Temperatura: 80°C

Densidad de corriente anódica: 20 A/dm<sup>2</sup>

Duración: 10 minutos Resultado: alto brillo

3.

35 Superficie tratada: wolframio

Electrolito: 50% de ácido metanosulfónico + 50% de 1,2-propanodiol

Temperatura: 80°C

Densidad de corriente anódica: 40 A/dm<sup>2</sup>

Resultado: alto brillo

40 4.

Superficie tratada: magnesio

Electrolito: 20% de ácido metanosulfónico + 40% de 1,2-propanodiol + 40% de ciclohexanol

# ES 2 534 429 T3

Temperatura: 60°C

Densidad de corriente anódica: 10 A/dm<sup>2</sup>

Duración: 8 minutos Resultado: alto brillo

5 5

Superficie tratada: aleación de aluminio-silicio AlSi<sub>2</sub>O

Electrolito: 20% de ácido metanosulfónico + 80% de 1,2-butanodiol

Temperatura: 80°C

Densidad de corriente anódica: 10 A/dm<sup>2</sup>

10 Duración: 12 minutosResultado: alto brillo

6.

Superficie tratada: aleación de aluminio-magnesio AlMg<sub>1</sub>

Electrolito: 50% de ácido metanosulfónico + 50% de 1,2-propanodiol

15 Temperatura: 80°C

Densidad de corriente anódica: 10 A/dm<sup>2</sup>

Duración: 10 minutos Resultado: alto brillo

## Reivindicaciones

1. Procedimiento para el electropulido de superficies de metales seleccionados del grupo constituido por

Hierro o una aleación de hierro,

Wolframio o una aleación de wolframio,

Magnesio o una aleación de magnesio, y

Aluminio o aleación de aluminio;

con un electrolito, el cual comprende

5

10

- 10-80% en peso de ácido metanosulfónico y
- 90-20% en peso de al menos un compuesto alcohólico seleccionado del grupo constituido por dioles alifáticos de la fórmula general C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>(OH)<sub>2</sub> con n=3-6 y alcoholes alicíclicos de la fórmula general C<sub>m</sub>H<sub>2m-1</sub>OH con m= 5-8,

llevándose a cabo el procedimiento a una temperatura entre 60 y 100°C y una densidad de corriente anódica de 3-40 A/dm².

- 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el diol alifático comprende 1,2-propanodiol y/o 1,2-butanodiol.
  - 3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que el alcohol alicíclico comprende ciclohexanol.
  - 4. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el electrolito no contiene ácido crómico o cromatos.
- 5. Electrolito para llevar a cabo un procedimiento conforme a una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el electrolito se compone de 10 a 80% en peso de ácido metanosulfónico y 90 a 20% en peso de al menos un compuesto alcohólico seleccionado del grupo constituido por dioles alifáticos de la fórmula general C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>(OH)<sub>2</sub> con n=3-6 y alcoholes alicíclicos de la fórmula general C<sub>m</sub>H<sub>2m-1</sub>OH con m= 5-8.