

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 568 243**

51 Int. Cl.:

C02F 1/461 (2006.01)

C25B 11/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.12.2007** **E 07024925 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.02.2016** **EP 2072641**

54 Título: **Electrodo de diamante y procedimiento para fabricarlo**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.04.2016

73 Titular/es:

**CONDIAS GMBH (100.0%)
FRAUNHOFER STRASSE 1B
25524 ITZEHOE, DE**

72 Inventor/es:

**FRYDA, DR. MATTHIAS y
MATTHÉE, DR. THORSTEN**

74 Agente/Representante:

LOZANO GANDIA, José

ES 2 568 243 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).

ELECTRODO DE DIAMANTE Y PROCEDIMIENTO PARA FABRICARLO**DESCRIPCIÓN**

5 La invención se refiere a un procedimiento para fabricar un electrodo de diamante con las siguientes etapas del procedimiento:

- volver rugosa la superficie del cuerpo del electrodo mediante chorreado con arena,
- mordentar la superficie que se ha vuelto rugosa y
- 10 - constituir la capa de diamante sobre el cuerpo del electrodo.

La invención se refiere además a un electrodo de diamante fabricado según ese procedimiento.

15 Los electrodos de diamante se han acreditado ya debido a la gran sobretensión que puede generarse con los mismos para numerosas aplicaciones electroquímicas y se auguran buenas perspectivas para otras numerosas aplicaciones, debido a sus características superiores.

20 La fabricación de tales electrodos de diamante se realiza de forma conocida constituyendo bajo condiciones de entorno definidas una capa de diamante sobre un cuerpo de electrodo metálico. Entonces existe el problema de que debe procurarse una unión estable entre la capa de diamante y el cuerpo del electrodo. Para mejorar esa unión se conoce el bombardeo de la superficie del cuerpo del electrodo mediante un proceso de chorreado con arena con partículas de un tamaño de 20 a 100 μm , para generar así una superficie de topografía irregular y con ello una mayor superficie de contacto con la capa de diamante. Las partículas utilizadas para ello pueden estar formadas por cualquier material suficientemente

25 duro, que no reacciona con el material del cuerpo del electrodo. Un material preferido es SiC.

30 No obstante, la adherencia de la capa de diamante constituida al cuerpo del electrodo con una tal superficie que se ha vuelto rugosa no presenta en algunos casos de aplicación la estabilidad deseada. En particular pueden aparecer desprendimientos de la capa de diamante procedentes del cuerpo del electrodo.

35 Mediante ensayos se ha observado que una causa de los desprendimientos reside en que en el proceso de chorreado con arena una cantidad nada despreciable de partículas del chorro de arena quedan ancladas en la superficie del cuerpo del electrodo, con lo que tras el chorreado con arena existen entre 10^3 y 10^4 partículas del chorro en cada centímetro cuadrado de la superficie del electrodo. Las partículas del chorro están entonces más o menos fijamente ancladas en la superficie, pudiendo ser las partículas del chorro ancladas sueltas una causa del desprendimiento de la capa de diamante constituida.

40 Por lo tanto se ha propuesto mordentar la superficie tras el chorro de arena con un agente corrosivo oxidativo usual, como ácido fluorhídrico (HF) o ácido nítrico (HNO_3). En la práctica se ha logrado mediante el mordentado con ácido fluorhídrico reducir la cantidad de partículas del chorro por centímetro cuadrado de la superficie del electrodo a menos de 5. No obstante esta medida no ha conducido a electrodos de diamante mejores. Por un lado se forma al mordentar un óxido metálico, que en un cuerpo de electrodo de niobio utilizado preferentemente es por lo tanto óxido de niobio, que sólo permite una peor adherencia

45 de la capa de diamante. La superficie del electrodo que se ha vuelto frágil al mordentar origina además despegues de la capa de diamante. Tales publicaciones se encuentran en los documentos US 5,900,127, DE 10 2006 036 084 A1 y US 2005/0014066 A1.

50 Un problema existente según el estado de la técnica consiste así en que una gran parte de los electrodos de diamante fabricados quedan inservibles debido a desprendimientos de la capa de diamante, con lo que debe realizarse una comprobación escrupulosa. Esto encarece considerablemente los electrodos de diamante. Además deben tratarse los electrodos de diamante muy cuidadosamente, ya que los mismos tienden también durante el uso a desprendimientos en la capa de diamante.

55 La presente invención tiene por lo tanto el objetivo básico de mejorar la fabricación de electrodos de diamante tal que quede garantizada una mejor adherencia sobre la capa de diamante del cuerpo del electrodo, con lo que la tasa de faltas en la fabricación de los electrodos de diamante pueda reducirse claramente y los electrodos de diamante sean menos sensibles durante su utilización.

60 Para lograr este objetivo se caracteriza según la invención un procedimiento de tipo citado al principio porque se realiza un mordentado no oxidativo del cuerpo del electrodo con ácido fosfórico concentrado (>70%) a una temperatura entre 140 y 180 $^{\circ}\text{C}$, preferiblemente de 150 a 160 $^{\circ}\text{C}$, tal que se realiza un arranque de material del cuerpo del electrodo debajo de la superficie que se ha vuelto rugosa de más de 5 μm .

65 El procedimiento correspondiente a la invención se basa en conocimientos de los inventores obtenidos mediante amplios ensayos y en medidas que han conducido a efectos sorprendentes.

La realización de un procedimiento de mordentado no oxidativo se ha considerado en el mundo especializado como con pocas perspectivas. La presente invención se basa en el conocimiento de que un mordentado se ajustan de manera adecuada. Al respecto se realiza con el proceso de mordentado un arranque de material del cuerpo del electrodo por debajo de la superficie que se ha vuelto áspera en más de 5 μm . Esta medida se basa en el conocimiento sorprendente de que la causante principal de los desprendimientos de la capa de diamante no es la unión entre la capa de diamante y el material del cuerpo del electrodo, sino que estos desprendimientos son atribuibles a daños en el material, en particular en forma de grietas, que se presentan en el material macizo del cuerpo del electrodo al chorrear con arena y por lo tanto debajo de la zona de la superficie en la que mediante el chorreado con arena ha quedado una topografía de sobreelevación y valle. El desprendimiento de la capa de diamante lo causan, al menos en parte, daños en el material del cuerpo del electrodo, que se encuentran debajo de la parte más baja del valle de la topografía que resulta al provocar la rugosidad. En el proceso de mordentado correspondiente a la invención se realiza un arranque homogéneo del material, con lo que la topografía rugosa se conserva en gran medida. Además se arranca el material - incluso en la base de los valles de la topografía - en más de 5 μm , preferiblemente en al menos 10 μm , con lo que se eliminan daños que existan en el material que se extiendan hasta esa profundidad. Los ensayos han dado como resultado que los daños - en función de los parámetros de las etapas del tratamiento precedentes - llegan hasta un máximo de 10 μm en el material macizo, con lo que mediante un arranque de aproximadamente 10 μm en el material macizo se eliminan los daños. Puesto que las diferencias de altura al provocar la rugosidad en la superficie (entre cima de la sobreelevación y fondo del valle) son de unos 10 μm y las grietas pueden extenderse bajo las puntas de la topografía, resulta en una velocidad de mordentado ajustada según la invención de entre 5 y 15 μm , preferiblemente de unos 10 μm , una duración del mordentado de aprox. 1,5 a 2,5 horas, habiéndose acreditado una duración del mordentado de 2 horas en la práctica para una velocidad de mordentado de unos 10 μm por hora. Evidentemente tiene también el mordentado no oxidativo realizado según la invención el efecto de que las partículas del chorro de arena alojadas en el material del cuerpo del electrodo se eliminan por completo o casi por completo y por lo tanto no pueden ser una causa de problemas de adherencia de la capa de diamante al cuerpo del electrodo.

El proceso de mordentado correspondiente a la invención se realiza con ácido fosfórico concentrado con una concentración >70%, preferiblemente de 85%, a una temperatura entre 140 y 180 °C. Una gama de temperaturas preferente es de 150 a 160 °C. A una temperatura inferior a 140 °C no tiene lugar el proceso de mordentado. A una temperatura superior a 180 °C se expulsa con demasiada rapidez el agua contenida en el ácido fosfórico, con lo que se realiza una polimerización del ácido fosfórico para formar ácido polifosfórico y se detiene el proceso de mordentado.

Al ácido fosfórico se le añaden con preferencia aditivos en forma de agentes complejantes. Son agentes complejantes adecuados el ácido cítrico y el EDTA.

Se ha comprobado en la práctica que es conveniente rellenar durante el proceso de mordentado con ácido fosfórico concentrado, para mantener la concentración elegida para el proceso de mordentado en el marco de las tolerancias prescritas. Mediante el proceso de mordentado se consume ácido fosfórico, con lo que la concentración del ácido fosfórico puede reducirse durante el proceso de mordentado más allá de la zona de tolerancia razonable. Puede buscarse remedio a ello añadiendo ácido fosfórico concentrado.

El proceso de mordentado correspondiente a la invención puede realizarse en el procedimiento batch, es decir, con un preparado adecuado del agente corrosivo, en particular ácido fosfórico. Es posible también integrar el proceso de mordentado en un proceso continuo. En ese caso es necesario ajustar la concentración de ácido rellenando con agua que se evapora y rellenando para compensar ácido usado hasta una concentración de consigna. Además debe evacuarse el material mordentado.

Como cuerpo de electrodo para los electrodos de diamante fabricados según la invención se utilizan con preferencia cuerpos de electrodo de niobio puro. Alternativas adecuadas son en particular cuerpos de electrodo de tantalio, volframio o - con limitaciones - titanio.

Los electrodos de diamante fabricados según la invención presentan una adherencia bastante mejor de la capa de diamante sobre el cuerpo del electrodo. Mediante el proceso de mordentado previsto según la invención queda el cuerpo del electrodo de diamante correspondiente a la invención por debajo de la topografía formada al provocar la rugosidad al menos en gran medida libre de destrucción y de grietas que hayan aparecido durante el proceso de chorreado con arena.

La figura 1 muestra una imagen del microscopio electrónico de barrido de una superficie que se ha vuelto rugosa mediante chorreado con arena de un cuerpo de electrodo de niobio. En el dibujo puede observarse que la superficie presenta grietas 1 y que en la superficie están

ES 2 568 243 T3

ancladas partículas del chorro de arena 2. Los coeficientes de rugosidad Rz y Ra determinados según DIN se encuentran entre 15 μm y 25 μm (Rz) y entre 2 μm y 4 μm (Ra).

5 La figura 2 muestra una toma del microscopio electrónico de barrido de la superficie de la figura 1 tras el proceso de mordentado correspondiente a la invención. Puede observarse que la superficie está libre de partículas de chorro de arena y también prácticamente libre de grietas 1. Los coeficientes de rugosidad no han variado de forma significativa para Rz. El valor para Ra se ha reducido en aprox. 10% mediante el proceso de mordentado. Puede observarse que mediante el mordentado se ha formado una topografía redondeada.

10 El electrodo de diamante correspondiente a la invención se diferencia así de electrodos de diamante tradicionales y presenta las características de adherencia claramente mejores antes descritas.

15 El electrodo de diamante correspondiente a la invención contiene en la superficie del cuerpo del electrodo un enriquecimiento en agente corrosivo. La figura 3 muestra valores de análisis para una profundidad de análisis de unos 100 nm para el contenido en P en la superficie del cuerpo del electrodo.

20 En la zona derecha de la figura 3 se representa el contenido en fósforo del cuerpo del electrodo de niobio no tratado. En el marco de la incertidumbre de medición resulta una superficie prácticamente libre de fósforo.

Correspondientemente presenta la superficie del cuerpo de electrodo mordentada con ácido fosfórico según la invención un contenido en fósforo claramente mayor, que en promedio es de 0,08 % en átomos.

REIVINDICACIONES

- 5
1. Procedimiento para fabricar un electrodo de diamante con las siguientes etapas del procedimiento:
- volver rugosa la superficie del cuerpo del electrodo mediante chorreado con arena,
 - mordentar la superficie que se ha vuelto rugosa y
 - constituir la capa de diamante sobre el cuerpo del electrodo,
- 10 **caracterizado porque** se realiza un mordentado no oxidativo del cuerpo del electrodo con ácido fosfórico concentrado (>70%) a una temperatura entre 140 y 180 °C, preferiblemente de 150 a 160 °C tal que se realiza un arranque de material del cuerpo del electrodo debajo de la superficie que se ha vuelto rugosa de más de 5 µm.
- 15
2. Procedimiento según la reivindicación 1,
caracterizado porque el mordentado se realiza con una velocidad de mordentado de entre 5 y 15 µm por hora.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2,
caracterizado porque se utiliza un ácido fosfórico al 85%.
- 20
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3,
caracterizado porque al ácido fosfórico se le añaden aditivos en forma de agentes complejantes.
- 25
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4,
caracterizado porque en el mordentado se realiza un arranque de material de 10 µm o más, con preferencia entre 15 y 25 µm.
- 30
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5,
caracterizado porque el mordentado se realiza durante más de 0,5 horas, con preferencia 1 hora o más, en particular entre 1,5 y 2,5 horas.
- 35
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6,
caracterizado porque durante el proceso de mordentado se rellena con ácido fosfórico concentrado, para mantener una concentración elegida para el proceso de mordentado en el marco de tolerancias prescritas.
- 40
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7,
caracterizado porque se utiliza un cuerpo de electrodo de niobio puro.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7,
caracterizado porque se utiliza un cuerpo de electrodo de tantalio, volframio o titanio.
10. Electrodo de diamante fabricado según un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9.

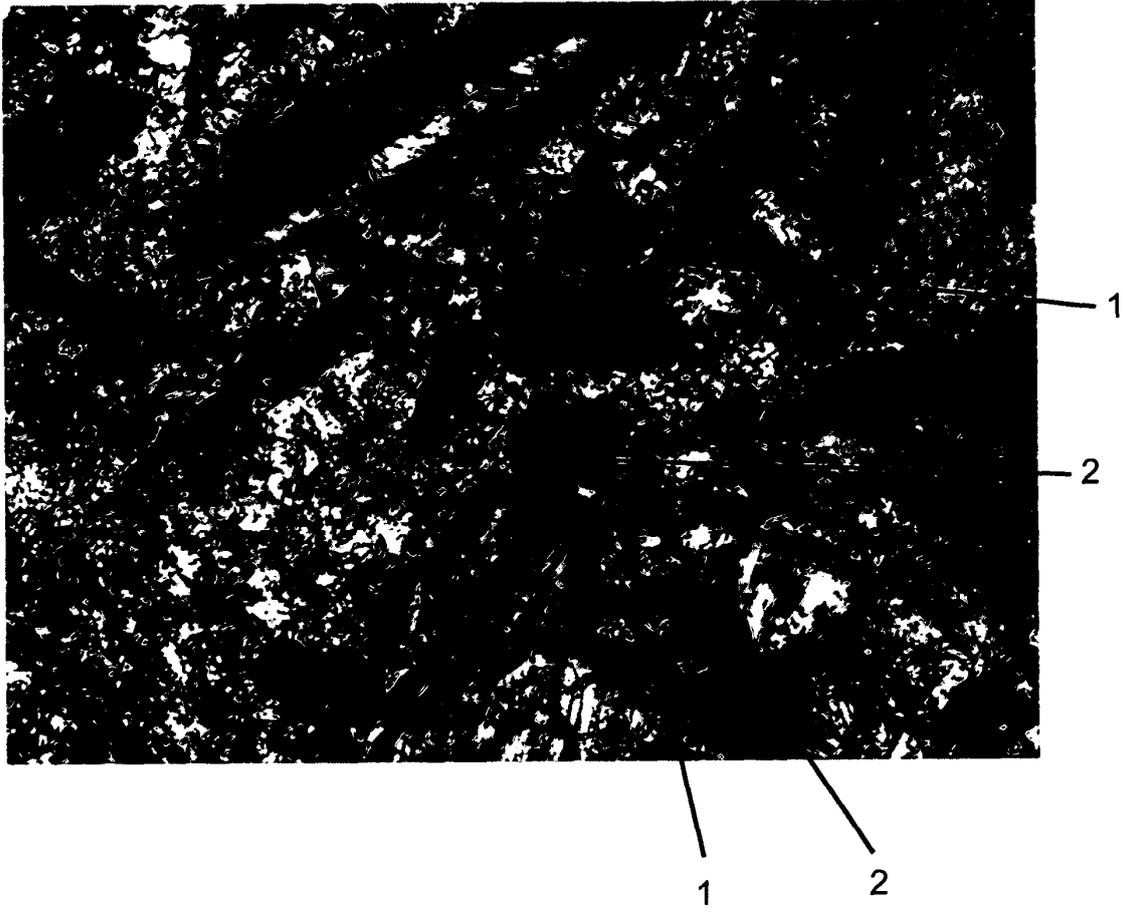


Fig. 1

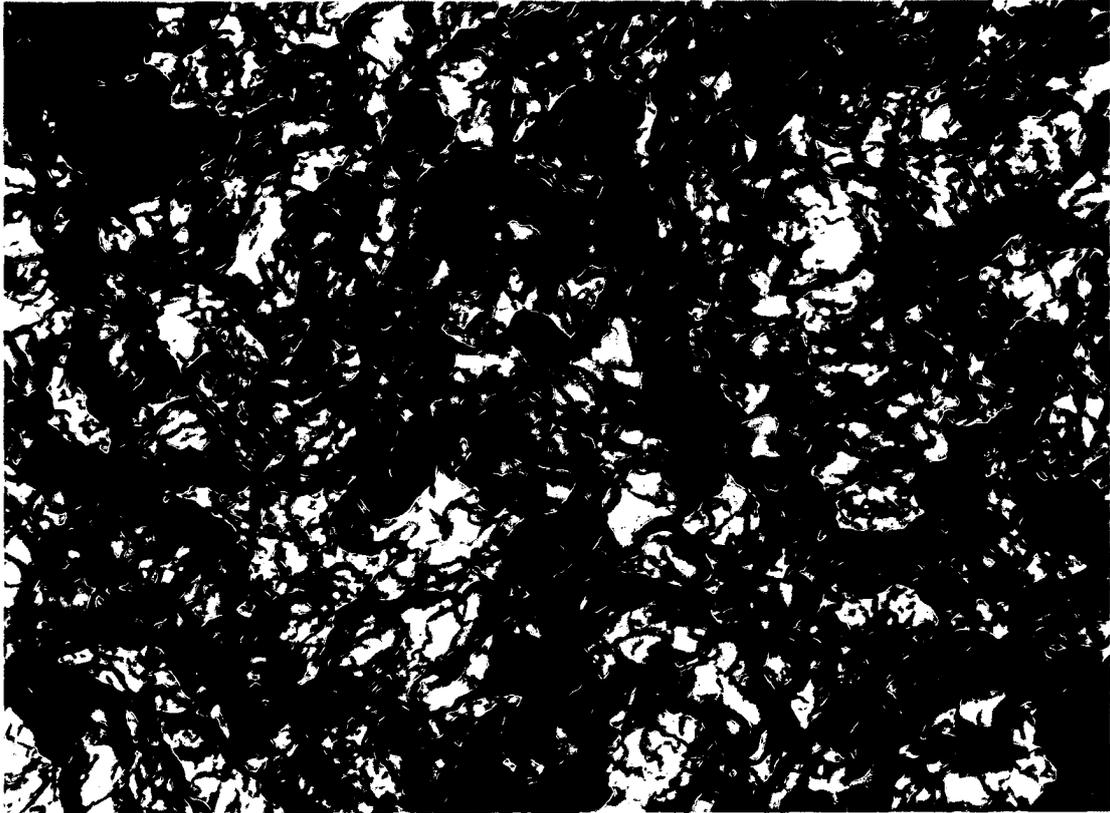


Fig. 2

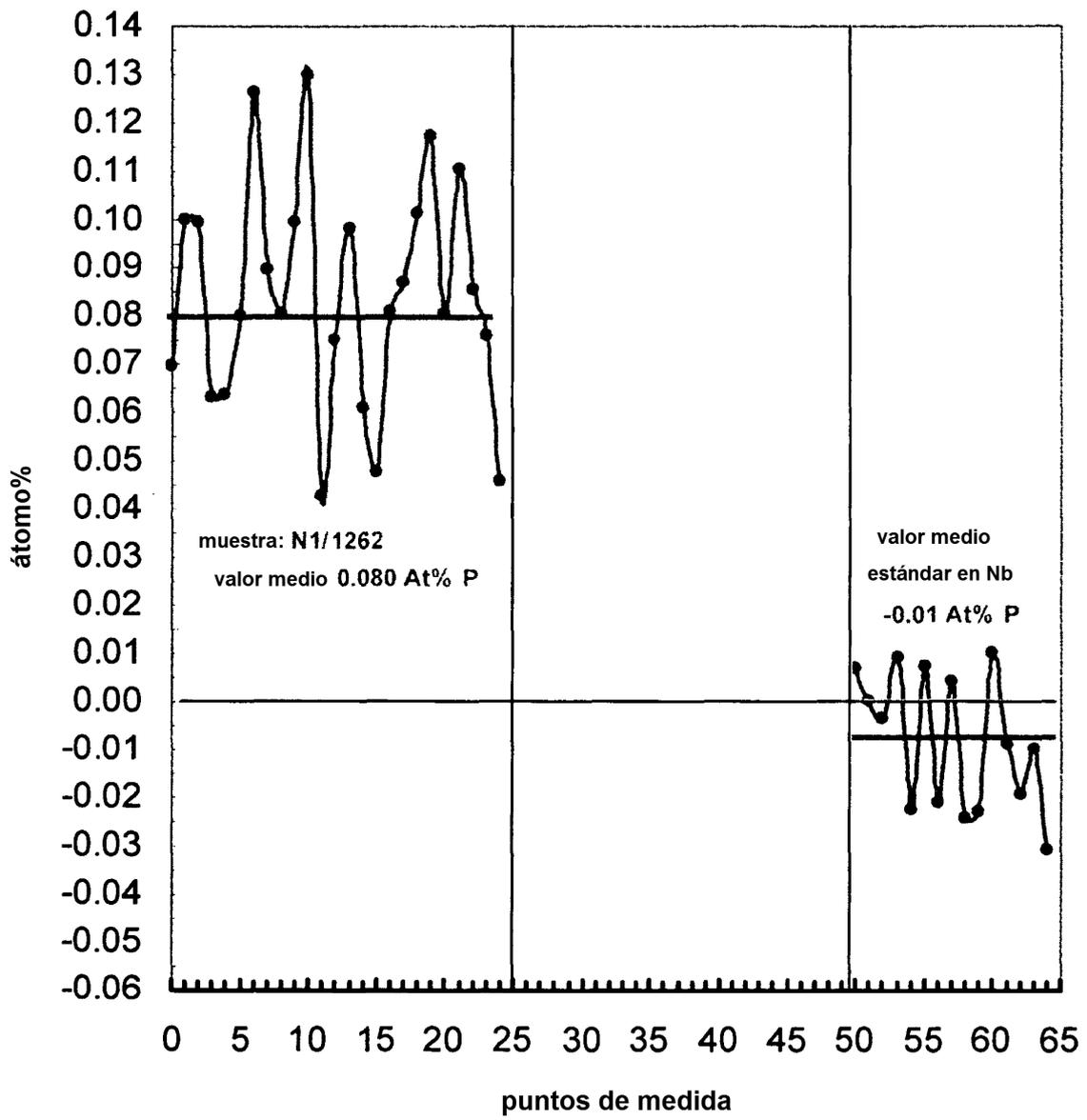


Fig. 3