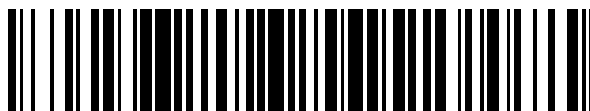


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 690 200**

51 Int. Cl.:

C25F 3/16 (2006.01)

C25F 3/02 (2006.01)

C23F 1/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.11.2010** **PCT/US2010/057672**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.05.2011** **WO11063353**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.11.2010** **E 10832335 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.07.2018** **EP 2504469**

54 Título: **Solución de electrolito y métodos de electropulido**

30 Prioridad:

23.11.2009 US 263606 P

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

19.11.2018

73 Titular/es:

METCON, LLC (100.0%)
1817- B Pennsylvania Avenue
Monaca, PA 15061, US

72 Inventor/es:

CLASQUIN, JAMES, L. y
CHRISTENSEN, THOMAS, J.

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 690 200 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

Solución de electrolito y métodos de electropulido

Campo

- 5 La presente invención se refiere a métodos en el campo general del electropulido de partes y superficies de metal no ferroso, y más específicamente a electropulido, retirada de metal altamente controlada, micropulido, y desbarbado de metales no ferrosos y reactivos, particularmente titanio y aleaciones de titanio.

Antecedentes

- 10 En química y en la fabricación, la electrólisis es un método de usar corriente eléctrica continua (CC) para conducir a una reacción química de otro modo no espontánea. En electropulido es una aplicación bien conocida de la electrólisis para el desbarbado de partes de metales y para producir un acabado superficial liso brillante. La pieza de trabajo que se somete a electropulido se sumerge en un baño de una solución de electrolito y se somete a una corriente eléctrica continua. La pieza de trabajo se mantiene anódica, mientras que la conexión del cátodo se hace a uno o más conductores metálicos que rodean la pieza de trabajo en el baño. El electropulido se basa en dos reacciones opuestas que controlan el proceso. La primera de las reacciones es una reacción de disolución durante la cual el metal de la superficie de la pieza de trabajo pasa a la solución en forma de iones. De ese modo, el metal se retira ion a ion de la superficie del ápice de trabajo. La otra reacción es una reacción de oxidación durante la cual se forma una capa de óxido sobre la superficie de la pieza de trabajo. La acumulación de la película de óxido limita el progreso de la reacción de retirada de iones. Esta película es más gruesa sobre microdepresiones y más delgada sobre microproyecciones, y debido a que la resistencia eléctrica es proporcional al espesor de la película de óxido, la mayor velocidad de disolución metálica se produce en las microproyecciones y la velocidad más lenta de disolución metálica se produce en las microdepresiones. Por lo tanto, el electropulido retira selectivamente puntos microscópicos altos o "picos" más rápido que la velocidad de ataque sobre las correspondientes microdepresiones o "valles".

- 25 Otra aplicación de la electrólisis es en procesos de mecanización electroquímica (ECM). En ECM, se hace pasar una corriente alta (a menudo mayor de 40.000 amperios, y aplicada con densidades de corriente a menudo mayores de 1,5 millones de amperios por metro cuadrado) entre un electrodo y una pieza de trabajo de metal para causar la retirada de material. La electricidad se hace pasar a través de un fluido conductor (electrolito) desde una "herramienta" (cátodo) de electrodo cargada negativamente a una pieza de trabajo (ánodo) conductora. La herramienta catódica se da forma para conformar una operación de mecanización deseada y se hace avanzar a la pieza de trabajo anódica. Se inyecta un electrolito presurizado a una temperatura establecida en el área que se mecaniza. El material de la pieza de trabajo se retira, básicamente se licua, a una velocidad determinada por la velocidad de alimentación de la herramienta en la pieza de trabajo. La distancia de la separación entre la herramienta y la pieza de trabajo varía en el intervalo de 80 a 800 micrómetros (0,003 a 0,030 pulgadas). A medida que los electrones atraviesan la separación, el material sobre la pieza de trabajo se disuelve y la herramienta se conforma en la forma deseada para la pieza de trabajo. El fluido electrolítico arrastra el hidróxido metálico formado en el proceso de la reacción entre el electrolito y la pieza de trabajo. Es necesario un lavado abundante debido a que el proceso de mecanización electroquímica tiene una baja tolerancia a los complejos metálicos que se acumulan en la solución de electrolito. Por el contrario, los procesos que usan soluciones electrolíticas que se describen en la presente memoria permanecen estables y eficaces incluso con altas concentraciones de titanio en la solución de electrolito.

- 45 Las soluciones de electrolito para electropulido de metales son habitualmente mezclas que contienen ácidos fuertes concentrados (completamente disociados en agua) tales como ácidos minerales. Los ácidos fuertes, como se describe en la presente memoria, se catalogan generalmente como los que son más fuertes en solución acuosa que el ion hidronio (H_3O^+). Algunos ejemplos de ácidos fuertes usados habitualmente en electropulido son ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido perclórico, y ácido nítrico, mientras que algunos ejemplos de ácidos débiles incluyen los que tienen grupos ácido carboxílico tales como ácido fórmico, ácido acético, ácido butírico, y ácido cítrico. Los compuestos orgánicos, tales como alcoholes, aminas, o ácidos carboxílicos se usan en ocasiones en mezclas con ácidos fuertes con el fin de moderar la reacción de grabado en disolución para evitar el exceso de grabado de la superficie de la pieza. Véase, por ejemplo, el documento de Patente de Estados Unidos n.º 6.610.194 que describe el uso de ácido acético como moderador de reacción. Los documentos de Patente de Estados Unidos con números 3.300.896, 3.290.174 y 3.725.224 también describen el uso de ácidos fuertes, y a continuación soluciones de electrolito que comprenden ácido cítrico y difluoruro de amonio.

- 55 Existe un incentivo para reducir el uso de ácidos fuertes en los baños de acabado metálicos, debido principalmente al riesgo sanitario y al coste de desechar la solución usada. El ácido cítrico se había llegado a aceptar anteriormente como agente de pasivación para piezas de acero inoxidable tanto por el Departamento de Defensa como por las normas de la ASTM. Sin embargo, aunque los estudios anteriores han mostrado y cuantificado el ahorro de usar una solución de baño de pasivación de ácido cítrico comercial para la pasivación del acero inoxidable, han sido incapaces de encontrar una solución de electrolito adecuada en la que una concentración significativa de ácido cítrico fuera capaz de reducir la concentración de ácidos fuertes. Por ejemplo, una publicación titulada "Citric Acid &

Pollution Prevention in Passivation & Electropolishing", que data de 2002, describe varias ventajas de disminuir la cantidad de ácidos minerales fuertes mediante la sustitución de cierta cantidad de ácido orgánico más débil, y en particular ácido cítrico, debido a su bajo coste, disponibilidad, y su desecho relativamente exento de riesgos, pero finalmente se evaluó un electrolito alternativo que comprende una mezcla de en mayor medida de ácido fosfórico y ácido sulfúrico, con una pequeña cantidad de un ácido orgánico (no ácido cítrico).

Compendio

Los inventores han descubierto que usando un baño electrolítico que comprende una solución acuosa de electrolito de difluoruro de amonio (ABF) y ácido cítrico, en ausencia de un componente de ácido fuerte, proporciona varios resultados ventajosos en el electropulido de metales no ferrosos, particularmente titanio y aleaciones de titanio.

- 10 En una realización de un método de micropulido de una superficie de una pieza de metal no ferroso, el método incluye exponer la superficie a un baño de una solución acuosa de electrolito que incluye una concentración de ácido cítrico en el intervalo de 1,6 g/l a 780 g/l y a una concentración de difluoruro de amonio en el intervalo de 2 g/l a 120 g/l y que tiene no más de 3,35 g/l de un ácido fuerte, y controlar la temperatura del baño para que esté entre el punto de congelación y el punto de ebullición de la solución. El método incluye además conectar la pieza de trabajo a un electrodo anódico de una fuente de energía de CC y sumergir un electrodo catódico de la fuente de energía de CC en el baño, y aplicar una corriente a través del baño.

- 20 En otra realización de un método de micropulido de una superficie de una pieza de trabajo de metal no ferroso, el método incluye exponer la superficie a un baño de una solución acuosa de electrolito que incluye una concentración de ácido cítrico mayor o igual que 600 g/l y una concentración de difluoruro de amonio menor o igual que 20 g/l, y que tiene no más de 3,35 g/l de un ácido fuerte, controlar la temperatura del baño para que sea mayor o igual que 71 °C, conectar la pieza de trabajo al ánodo de una fuente de alimentación de CC y sumergir un cátodo de la fuente de alimentación de CC en el baño, y aplicar una corriente a través del baño mayor o igual que 538 amperios por metro cuadrado y menor igual que 255.000 amperios por metro cuadrado.

- 25 En otra realización más de un método de micropulido de una superficie de una pieza de trabajo de metal no ferroso, el método incluye exponer la superficie a un baño de una solución acuosa de electrolito que incluye una concentración de ácido cítrico menor o igual que 780 g/l y una concentración de difluoruro de amonio menor o igual que 60 g/l, y que tiene no más de 3,35 g/l de un ácido fuerte, controlar la temperatura del baño para que sea menor o igual que 54 °C, conectar la pieza de trabajo al ánodo de una fuente de alimentación de CC y sumergir un cátodo de la fuente de alimentación de CC en el baño, y aplicar una corriente a través del baño mayor o igual que 538 amperios por metro cuadrado y menor igual que 255.000 amperios por metro cuadrado.

- 35 En una realización de un método de retirada de material superficial controlada uniforme de una pieza de trabajo de metal no ferroso, el método incluye exponer la superficie a un baño de una solución acuosa de electrolito que incluye una concentración de ácido cítrico en el intervalo de 60 g/l a 600 g/l y una concentración de difluoruro de amonio menor o igual que 120 g/l, y que tiene no más de 3,35 g/l de un ácido fuerte, controlar la temperatura del baño para que sea mayor o igual que 71 °C, conectar la pieza de trabajo al ánodo de una fuente de alimentación de CC y sumergir un cátodo de la fuente de alimentación de CC en el baño, y aplicar una corriente a través del baño.

- 40 También se describe una solución acuosa de electrolito que incluye ácido cítrico en un intervalo de concentración de aproximadamente 1,6 g/l a aproximadamente 982 g/l y una concentración eficaz de difluoruro de amonio, estando la solución básicamente exenta de ácido fuerte. Una cantidad eficaz de difluoruro de amonio es al menos aproximadamente 2 g/l.

También se describe una solución acuosa de electrolito que consiste básicamente en ácido cítrico en una concentración de un intervalo de aproximadamente 1,6 g/l a aproximadamente 982 g/l y al menos aproximadamente 2 g/l de difluoruro de amonio, siendo el resto agua.

- 45 También se describe una solución acuosa de electrolito que consiste en ácido cítrico en un intervalo de concentración de aproximadamente 1,6 g/l a aproximadamente 982 g/l y al menos aproximadamente 2 g/l de difluoruro de amonio, siendo el resto agua.

- 50 También se describe una solución acuosa de electrolito que incluye una concentración de ácido cítrico mayor o igual que aproximadamente 1,6 g/l y menor o igual que la saturación, una concentración de difluoruro de amonio mayor o igual que aproximadamente 2 g/l y menor igual que aproximadamente una concentración de saturación en agua, y que tiene no más de aproximadamente 3,35 g/l de un ácido fuerte.

También se describe una solución acuosa de electrolito que incluye una concentración de ácido cítrico menor o igual que aproximadamente 780 g/l, una concentración de difluoruro de amonio menor o igual que aproximadamente 120 g/l, y que tiene no más de aproximadamente 3,35 g/l de un ácido fuerte.

Breve descripción de los dibujos

- 55 Las Figuras 1A-1B son gráficos de datos que muestran la velocidad de retirada de material y el cambio en el

acabado superficial en función de la concentración de ácido cítrico en una solución acuosa de electrolito que tiene una concentración moderadamente baja de 20 g/l de difluoruro de amonio a una densidad de corriente elevada de 1076 A/m² en un intervalo de temperaturas.

- 5 Las Figuras 2A-2B son gráficos de datos que muestran la velocidad de retirada de material en función de la concentración de difluoruro de amonio en una solución acuosa de electrolito que incluye 120 g/l de ácido cítrico a temperaturas representativas bajas y altas, respectivamente, en un intervalo de densidades de corriente.

Las Figuras 2C-2D son gráficos de datos que muestran el cambio en el acabado superficial en función del difluoruro de amonio en condiciones que corresponden a las Figuras 2A-2B, respectivamente.

- 10 Las Figuras 2E-2F son gráficos de datos que muestran la velocidad de retirada de material y el cambio en el acabado superficial, respectivamente, en función de la densidad de corriente en una solución acuosa de electrolito básicamente sin ácido cítrico a una temperatura de 85 °C.

Las Figuras 3A-3D son gráficos de datos que muestran la velocidad de retirada de material en función de la concentración de ácido cítrico en una solución acuosa de electrolito para varias concentraciones de difluoruro de amonio a una densidad de corriente de 53,8 A/m² y temperaturas de 21 °C, 54 °C, 71 °C, y 85 °C, respectivamente.

- 15 Las Figuras 4A-4D son gráficos de datos que muestran la velocidad de retirada de material en función de la concentración de ácido cítrico en una solución acuosa de electrolito para varias concentraciones de difluoruro de amonio a una temperatura de 54 °C y densidades de corriente de 10,8 A/m², 215 A/m², 538 A/m², y 1076 A/m², respectivamente.

- 20 Las Figuras 4E-4G son gráficos de datos que muestran la velocidad de retirada de material en función de la densidad de corriente a una temperatura de 85 °C en una solución acuosa que tiene 120 g/l, 600 g/l, y 780 g/l de ácido cítrico, respectivamente, para varias concentraciones de difluoruro de amonio.

Las Figuras 4H-4J son gráficos de datos que muestran el cambio en el acabado superficial en función de la densidad de corriente en las condiciones que corresponden a las Figuras 4E-4G, respectivamente.

- 25 Las Figuras 5A-5B son gráficos de datos que muestran la cantidad de material retirado y el cambio en el acabado superficial, respectivamente, para diversas combinaciones de concentraciones de ácido cítrico y difluoruro de amonio a una temperatura baja (21 °C) y una densidad de corriente alta (538 A/m²).

Las Figuras 6A-6B son gráficos de datos que muestran la cantidad de material retirado y el cambio en el acabado superficial, respectivamente, para diversas combinaciones de concentraciones de ácido cítrico y difluoruro de amonio a una temperatura baja (21 °C) y una densidad de corriente alta (1076 A/m²).

- 30 Las Figuras 7A-7B son gráficos de datos que muestran la cantidad de material retirado y el cambio en el acabado superficial, respectivamente, para diversas combinaciones de concentraciones de ácido cítrico y difluoruro de amonio a una temperatura alta (85 °C) y una densidad de corriente alta (1076 A/m²).

- 35 Las Figuras 8A-8B son gráficos de datos que muestran la cantidad de material retirado y el cambio en el acabado superficial, respectivamente, para diversas combinaciones de concentraciones de ácido cítrico y difluoruro de amonio a una temperatura representativa alta (85 °C) y una densidad de corriente baja (10,8 A/m²).

Las Figuras 9A-9B son gráficos de datos que muestran la cantidad de material retirado y el cambio en el acabado superficial, respectivamente, para diversas combinaciones de concentraciones de ácido cítrico y difluoruro de amonio a una temperatura representativa alta (85 °C) y una densidad de corriente alta (538 A/m²).

- 40 Las Figuras 10A-10B son gráficos de datos que muestran la cantidad de material retirado y el cambio en el acabado superficial, respectivamente, para diversas combinaciones de concentraciones de ácido cítrico y difluoruro de amonio a una temperatura representativa moderadamente alta (71 °C) y una densidad de corriente moderada (215 A/m²).

Descripción detallada

- 45 En la presente memoria se describen soluciones acuosas de electrolito que son particularmente útiles para el tratamiento superficial de metales reactivos que incluyen, pero no se limitan a, titanio y aleaciones de titanio. Las cantidades relativamente bajas de sal de fluoruro y ácido cítrico se disuelven en agua, básicamente en ausencia de ácido fuerte tal como un ácido mineral, de un modo tal que la solución está básicamente exenta de ácido fuerte. Esta solución de electrolito es un punto de partida importante de intentos anteriores de baños de electrolito para tratamiento superficial de metales reactivos, que incluyen pero no se limitan a titanio y aleaciones de titanio, que usan por lo general ácidos fuertes y requieren que la cantidad de agua en la solución de electrolito se mantenga en un mínimo absoluto.

La sal de fluoruro proporciona una fuente de iones fluoruro a la solución. Una sal de fluoruro preferible puede ser, pero no se limita a, difluoruro de amonio NH₄HF₂ (en ocasiones abreviada en la presente memoria "ABF"). Otros

- ácidos débiles tales como ácidos carboxílicos pueden ser sustitutos aceptables del ácido cítrico, pero no necesariamente a las mismas concentraciones o en las mismas condiciones de proceso. Sin el deseo de quedar unidos a teoría alguna, se cree que el ácido cítrico modera el ataque de los iones fluoruro sobre la superficie del metal reactivo que se trata. No se añade deliberadamente ninguna cantidad de ácido fuerte o ácido mineral a la solución, aunque puede estar presente cierta cantidad de ácido fuerte sin que degrade significativamente el rendimiento de la solución de electrolito. Como se usa en la presente memoria, las expresiones "básicamente en ausencia de" y "básicamente exento de" se usan para indicar las concentraciones de ácido fuerte menores o iguales que aproximadamente 3,35 g/l, preferiblemente menores o iguales que aproximadamente 1 g/l, y más preferiblemente menores de aproximadamente 0,35 g/l.
- 5 Se sumergieron bandas de metal pulidas de ensayo de titanio comercialmente puro (CP) en un baño de solución acuosa que incluye 60 g/l de ácido cítrico y 10 g/l de ABF a 54 °C, y se aplicó una corriente de 583 A/m². Una banda de metal pulida cortada de una banda de titanio de superficie molida (0,52 µm de rugosidad superficial) expuesta a esta solución durante 15 minutos fue uniformemente lisa (0,45 µm de rugosidad superficial) y cosméticamente reflectante. A continuación, se añadieron gradualmente pequeñas cantidades de HNO₃ (ácido nítrico) de 42° Be, y la banda de metal pulida de ensayo preparada se procesó repetidamente hasta que se detectaron cambios superficiales. Las bandas de metal pulidas no se vieron afectadas por el procesamiento después de cada adición de ácido nítrico hasta que la concentración de ácido nítrico alcanzó 3,35 g/l, punto en el que el panel de ensayo mostró un aspecto cosmético no uniforme, incluyendo picado y desconchado, con ataque irregular alrededor del perímetro de la banda de metal pulida con una rugosidad superficial que varió de 0,65 a 2,9 µm y mayor. Se considera que el ácido nítrico es un ácido fuerte límite con una constante de disociación no mucho mayor que la del ion hidronio. Por lo tanto, se espera que para otros ácidos fuertes que tienen constantes de disociación iguales o mayores que el ácido nítrico, una solución de electrolito similar sería eficaz de forma similar en la retirada controlada de material y el micropulido a concentraciones de ácido fuerte menores de aproximadamente 3,35 g/l. Sin embargo, se espera que otras soluciones de electrolito que se describen en la presente memoria que tienen diferentes concentraciones de ácido cítrico y ABF, y diferentes proporciones de concentraciones de ácido cítrico y ABF, puedan tener una menor tolerancia a la presencia de un ácido fuerte, dependiendo del ácido fuerte particular así como los parámetros de operación tales como temperatura y densidad de corriente. Por lo tanto, no debería estar presente más de aproximadamente 1 g/l de ácido fuerte, y preferiblemente no más de aproximadamente 0,35 g/l de ácido fuerte, para permitir que las soluciones acuosas de electrolito se usen de forma eficaz para la retirada de material y el refinamiento del acabado superficial para una amplia diversidad de concentraciones de ácido cítrico y ABF en y para un intervalo amplio de temperaturas y densidades de corriente.

Se han llevado a cabo ensayos exhaustivos de electropulido en muestras de titanio y aleación de titanio usando un intervalo de concentraciones químicas, densidades de corriente, y temperaturas.

- En particular, se han llevado a cabo ensayos en productos molidos "limpios" (representativos de metal en condiciones "según se suministra" de un productor de productos molidos habitual que cumple las normas de la Sociedad Americana para Ensayo y Materiales (ASTM) o la Especificación de Material Aeroespacial (AMS)) con el fin de medir la capacidad de diversas soluciones y métodos para retirar material en masa, para mejorar o refinar el acabado superficial en productos de metal en forma de láminas con bajas velocidades de retirada de material, y/o para el micropulido de superficies de metal para acabados superficiales muy finos con velocidades de retirada de material muy bajas. Además, aunque la mayoría de los ensayos se han centrado en aluminio y aleaciones de aluminio, los ensayos también han mostrado que las mismas soluciones y métodos son más generalmente aplicables para tratar numerosos materiales no ferrosos. Por ejemplo, se han obtenido buenos resultados en metales, además de titanio y aleaciones de titanio, que incluyen, pero no se limitan a, oro, plata, cromo, circonio, aluminio, vanadio, niobio, cromo, molibdeno, cinc, y níquel. Además, también se han procesado positivamente aleaciones tales como titanio-molibdeno, titanio-aluminio-vanadio, titanio-aluminio-niobio, titanio-níquel (Nitinol®), titanio-cromo (Ti 17®), Waspaloy, e Inconel® (aleación basada en níquel).

- Una solución de electrolito que contiene ácido cítrico y difluoruro de amonio ha probado ser eficaz en el grabado de metales no ferrosos y aleaciones de metales en una concentración sorprendentemente diluida de ambos componentes. En este contexto, el grabado se entiende que incluye la retirada superficial básicamente uniforme. Además, se han mostrado mejoras en el acabado superficial para una amplia diversidad de concentraciones tanto de ácido cítrico como de difluoruro de amonio. Aunque se podría usar cualquier concentración de ácido cítrico hasta el punto de saturación con agua (59 % en peso, o aproximadamente 982 g/l de solución acuosa a temperatura y presión estándares), parece haber una correlación entre la concentración de ácido cítrico y la concentración de difluoruro de amonio en la que el ácido cítrico mitiga suficientemente los efectos de grabado del ion fluoruro generado por la disociación del difluoruro de amonio de modo que la velocidad de retirada del material se reduce drásticamente mientras mejora el micropulido de la superficie del material. Tanto para el grabado como para el micropulido, varias mezclas que tienen cantidades de concentración de ácido cítrico tan bajas como un 3,6 %, o aproximadamente 60 g/l, de solución han demostrado velocidades de grabado y resultados de micropulido superficial en el titanio comparables a concentraciones de ácido cítrico muy superiores a esa cantidad, incluyendo hasta aproximadamente un 36 % en peso o aproximadamente 600 g/l de solución. De ese modo, en estas soluciones aparentemente la velocidad de grabado está más directamente influida por la concentración de ABF que por la concentración de ácido cítrico. Se han mostrado un grabado y un micropulido eficaces incluso para concentraciones de ácido cítrico extremadamente bajas de menos de aproximadamente un 1 % en peso, o aproximadamente 15 g/l

de solución. Sin embargo, incluso la presencia de la menor cantidad de ion fluoruro parece ser suficiente para que se produzca cierta retirada de metal.

La velocidad de grabado desciende considerablemente a concentraciones de ácido cítrico superiores a aproximadamente 600 g/l. Sin embargo, a esta concentración elevada de ácido cítrico, al menos en casos de densidades de corriente moderadas a altas, los resultados de acabado superficial mejoran mientras disminuye la velocidad de grabado. De ese modo, cuando se aplica corriente continua, las mezclas más diluidas de ácido cítrico permiten mayores velocidades de retirada de material superficial, mientras que las mezclas más concentradas de ácido cítrico, mezclas hasta tan altas como aproximadamente un 42 % en peso, o aproximadamente 780 g/l resolución, proporcionan acabados más lisos y más lustrosos, con un grano fino uniforme y ningún efecto de corona en comparación con piezas acabadas con mezclas de ácido cítrico menos concentradas.

Se puede conseguir una retirada de metal altamente controlada usando las soluciones de baño y los métodos que se describen en la presente memoria. En particular, el nivel de control es tan fino que se puede retirar material en masa en espesores tan pequeños como 2,54 micrómetros (0,0001 pulgadas) y tan grande y preciso como 12,7 mm (0,5000 pulgadas). Tal control fino se puede conseguir mediante la regulación de una combinación de concentraciones de ácido cítrico y ABF, temperatura, y densidad de corriente, así como mediante la variación de la duración y la aplicación cíclica de corriente continua. Se puede llevar a cabo una retirada generalmente uniforme en todas las superficies de una pieza de trabajo, o se puede aplicar selectivamente solo a ciertas superficies seleccionadas de un producto de molienda o un componente fabricado. El control de la retirada se consigue mediante el ajuste fino de varios parámetros que incluyen, pero no se limitan a, temperatura, densidad de energía, ciclo de energía, concentración de ABF, y concentración de ácido cítrico.

Las velocidades de retirada varían directamente con la temperatura y, de ese modo, cuando todos los demás parámetros se mantienen constantes, la retirada es más lenta a temperaturas más bajas y más rápida a temperaturas más altas. No obstante, al mantener las concentraciones de ácido cítrico y ABF dentro de ciertos intervalos preferibles, también se pueden conseguir altos niveles de micropulido a altas temperaturas, que es lo contrario que se podría esperar.

La velocidad de retirada depende de la forma en la que se aplica energía de CC. Al contrario de lo que se podría esperar, la velocidad de retirada parece estar relacionada de forma inversa con la energía de CC aplicada, y cuando se aplica de forma continua, el aumento de la densidad de energía de CC disminuye la velocidad de retirada. Sin embargo, al hacer cíclica la energía de CC, las velocidades de retirada se pueden acelerar. Por consiguiente, cuando se desean velocidades de retirada de material significativas, la energía de CC se cicla de desconectada a conectada repetidamente durante toda la operación de tratamiento. Por el contrario, cuando se desea el control fino de las velocidades de retirada, la energía de CC se aplica de forma continua.

Sin el deseo de quedar unidos a teoría alguna, se cree que la retirada se ralentiza en proporción al espesor de la capa de óxido que se forma en la superficie del metal, y una mayor energía de CC aplicada da como resultado más oxidación en la superficie metálica, que puede actuar como barrera al ataque del ion flúor del metal. Por lo tanto, el ciclado de la energía de CC conectada y desconectada en una velocidad prescrita puede superar esta barrera de oxígeno, o crea un mecanismo que estimula la retirada periódica de fragmentos de óxido gruesos de la superficie. Como se describe en la presente memoria, al variar los parámetros de operación de temperatura del baño, tensión aplicada, concentración de ácido cítrico y concentración de difluoruro de amonio, el electrolito proporciona la capacidad de ajustar a medida los resultados beneficiosos, en concreto, retirada de metal en masa altamente controlada y micropulido, a la aplicación específica. Además de variar las condiciones de operación dentro de un proceso dado el conjunto de parámetros de operación puede alterar y mejorar la capacidad de control de ajuste fino de retirada de metal y acabado superficial.

Por ejemplo, las Figuras 8A y 9A demuestran que a 85 °C, 300 g/l de ácido cítrico, 10 g/l de difluoruro de amonio, las velocidades de retirada de material aumentan a medida que aumenta la densidad de corriente de 10,8 A/m² a 538 A/m². De forma simultánea, las Figuras 8B y 9B demuestran que en las mismas condiciones, los acabados superficiales se degradan cuando la densidad de corriente aumenta de 10,8 A/m² a 538 A/m². Mediante el ciclado del suministro de energía de CC entre estas dos densidades de corriente, se puede conseguir un resultado neto que es mejor que la operación sola en una cualquiera de las densidades de corriente para el proceso entero. En particular, el tiempo de proceso para retirar una cantidad específica de material se puede reducir en comparación con la operación sola a 10,8 A/m². Además, a causa del efecto de alisado de la densidad de corriente inferior, el acabado superficial global del producto final es superior al que se obtiene mediante el procesamiento solo a 538 A/m². Por lo tanto, el ciclado entre dos o más ajustes de energía (que se manifiesta en la densidad de corriente) permite resultados satisfactorios tanto en superficie mejorada como en retirada de metal en masa precisa, requiriendo el proceso menos tiempo total que el tiempo de los procesos individuales solos de mejora de la superficie o de retirada de metal en masa.

Además de variar el ciclo de trabajo, se puede aplicar electricidad a través de la solución de electrolito y por la pieza de trabajo en diversas formas de onda que están disponibles en fuentes de alimentación de CC, que incluyen, pero no se limitan a onda media, onda completa rectificadas, onda cuadrada, y otras rectificaciones intermedias para producir resultados beneficiosos adicionales y/o mejoras para acelerar el proceso sin sacrificar el acabado superficial

final. Las frecuencias de cambio de CC tan rápidas como de 50 kHz a 1 MHz, o tan lentas como de 15 a 90 ciclos por minuto, pueden ser beneficiosas dependiendo del área superficial que se procesa, la masa de la pieza de trabajo, y las condiciones superficiales particulares de la pieza de trabajo. Además, el propio ciclo de cambio de CC puede requerir de forma óptima su propio ciclo. Por ejemplo, una pieza de trabajo de gran masa con un acabado superficial inicial muy rugoso puede beneficiarse en gran medida de un ciclo de cambio inicial, seguido de un ciclo de cambio de frecuencia aumentada a medida que se retira material y mejora el acabado superficial.

Los baños electrolíticos de ensayo del tipo que se describe en la presente memoria también revelaron que el electropulido tiene lugar en ciertas realizaciones sin aumentar la concentración de hidrógeno en la superficie del metal y, en algunos casos, disminuye la concentración de hidrógeno. La barrera de oxígeno en la superficie del material puede ser responsable de la ausencia de migración de hidrógeno a la matriz del metal. Los datos sugieren que esta barrera de oxígeno también puede retirar hidrógeno de la superficie del metal. Las mayores concentraciones de ion fluoruro dan como resultado mayores velocidades de retirada, pero tienen un impacto desconocido en la adsorción de hidrógeno a la matriz del metal. Las mayores concentraciones de ácido cítrico tienden a disminuir las velocidades de retirada y demandan mayores densidades de energía durante el electropulido, pero también actúan para añadir "alisamiento" o "brillo" a la superficie.

Varias ventajas resultan del uso de la solución acuosa de electrolito de ABF y ácido cítrico en comparación con las soluciones de la técnica anterior para acabado y/o decapado de productos de metal. Las soluciones de electrolito que se describen permiten que se pueda conseguir un calibre de acabado controlado de forma precisa. El acabado de productos planos (lámina y placa) de aleación de productor convencional implica la molienda de múltiples etapas hasta el calibre de acabado usando medios de molienda cada vez más finos, seguido por lo general de "decapado por aclarado" en un baño de ácido que incluye ácido fluorhídrico (HF) y ácido nítrico (HNO₃) para retirar materiales de molienda residuales, metal arrastrado en la molienda, y anomalías superficiales. El decapado ácido con HF-HNO₃ es exotérmico y por lo tanto difícil de controlar, y a menudo da como resultado metal que está por debajo del calibre, dando como resultado una mayor tasa de desperdicio o un valor inferior de reutilización del metal. Mediante el uso de las soluciones de electrolito que se describen, se pueden eliminar las moliendas secundaria y terciaria habituales, como también la necesidad del decapado por aclarado. Se puede alcanzar un calibre de acabado predeterminado preciso que no se puede conseguir con el estado actual de la técnica de molienda y decapado. Además, las soluciones de electrolito que se describen no introducen tensiones en la parte que se trata. En comparación, cualquier proceso de molienda mecánico imparte tensiones superficiales significativas, que pueden causar que el material se deforme y dé como resultado cierto porcentaje de material que es incapaz de cumplir las especificaciones de llanura habituales o estipuladas por el cliente.

Un proceso habitual que usa decapado ácido con HF-HNO₃ cargará hidrógeno en el material objetivo que a menudo se debe retirar mediante un proceso costoso de desgasificación al vacío para evitar que el material sea quebradizo. El ensayo llevado a cabo usando un baño acuoso de electrolito que contiene ácido cítrico y ABF en láminas de tamaño completo de producción por molienda habitual de Ti-6Al-4V y bandas de metal pulidas de titanio CP, titanio 6Al-4V, y aleación base de níquel 718 ha mostrado resultados de impregnación de hidrógeno reducidos en comparación con las muestras que se exponen a soluciones de decapado de ácido fuerte convencionales. En particular, cuando se trata titanio Ti-6Al-4V y CP para conseguir el mismo resultado final de superficie limpia exenta de caso alfa que se consigue por lo general mediante el decapado con ácido fuerte, usando composiciones de solución acuosa de electrolito que incluyen difluoruro de amonio y ácido cítrico, se identificaron un intervalo de temperatura y condiciones de densidades de corriente en las que no se cargó ninguna cantidad de hidrógeno en el material de la pieza de trabajo, y en muchas de estas condiciones de operación, el hidrógeno se sacó realmente del material. Para la totalidad de los metales y las aleaciones, aunque el ensayo se lleva a cabo para refinar intervalos de operación preferibles, los resultados indican consistentemente hasta el momento que incluso en condiciones que pueden no ser óptimas, se cargó menos hidrógeno en el material que el que se habría cargado en las mismas condiciones de operación usando un baño de decapado de ácido fuerte. En general, las concentraciones inferiores de difluoruro de amonio dan como resultado una mayor retirada de hidrógeno de, o menos impregnación de hidrógeno en, el material expuesto a la solución de electrolito.

Retirada de metal altamente controlada, acabado superficial, y micropulido

El micropulido o microalisado de componentes, en particular el microalisado de superficies ya relativamente lisas, se puede conseguir usando las soluciones y los métodos que se describen en la presente memoria con una precisión superior en comparación con el pulido manual o a máquina. El micropulido se produce sin generar tensiones residuales perjudiciales en la pieza de trabajo o el material objetivo, y sin el arrastre de metal en la pieza de trabajo, ambos de los cuales son problemas inherentes a los métodos mecánicos actuales. Además, mediante la eliminación de la variabilidad humana, los niveles resultantes de pulido son específicos y reproducibles. También se pueden conseguir ahorros de coste usando la solución de electrolito que se describe frente a los métodos existentes.

En el ensayo, se han obtenido buenos resultados para micropulido a altas concentraciones de ácido cítrico, concentraciones de bajas a moderadas de ABF, alta temperatura, y alta densidad de corriente CC, que se puede aplicar de forma continua o cíclica. Sin embargo, la densidad de energía de CC se debería ajustar basándose en la aleación que se trata. Las aleaciones de titanio que contienen aluminio (por lo general aleaciones de metalurgia alfa-beta, incluyendo la aleación común Ti-6Al-4V) tienden a perder brillo cuando se aplican tensiones de CC en exceso

de 40 voltios. Sin embargo, para estos metales, la limitación de la tensión a aproximadamente 40 voltios y la aplicación de una corriente mayor (es decir, para conseguir una mayor densidad de energía) permite que se consiga de nuevo el brillo del material. Sin el deseo de quedar unidos a teoría alguna, esto puede ser el resultado del elemento estabilizador alfa, que en el caso de la mayoría de las aleaciones alfa-beta (incluyendo Ti-6Al-4V) es aluminio que se anodiza a Al_2O_3 en lugar de pulirse. Además, titanio-molibdeno (todos metalurgia de fase beta) y titanio comercialmente puro (CP) (todos de fase alfa), sin embargo, son más brillantes con el aumento de las densidades de energía de CC sin que estén unidos aparentemente a un límite de tensión superior similar. En particular, para otros metales, se ha descubierto que se pueden usar mayores tensiones de hasta al menos 150 voltios, por ejemplo con la aleación base de níquel 718 para producir resultados beneficiosos en electropulido, micropulido, y tratamiento superficial usando las soluciones de electrolito que se describen en la presente memoria.

Las soluciones y el método que se describen en la presente memoria se pueden usar para desbarbar partes mecanizadas mediante el procesamiento preferible de las rebabas en los componentes de metal mecanizados, especialmente cuando las partes están hechas de metales difíciles de mecanizar tales como aleaciones base de titanio y níquel. En el estado actual de la técnica, el desbarbado de los componentes mecanizados se lleva a cabo por lo general como una operación manual, y de ese modo adolece de numerosos problemas asociados al error humano y la inconsistencia humana. El ensayo con las soluciones que se describen ha mostrado que el desbarbado es el más eficaz cuando la concentración de ácido cítrico es baja, debido a la naturaleza resistiva del ácido cítrico en la celda electroquímica, y el mejor cuando el ion fluoruro de ABF es alto. Se pueden usar soluciones similares para retirar impurezas superficiales o para limpiar una pieza de trabajo después de mecanización, tal como se debería realizar de otro modo usando un decapado con ácido fuerte con un baño de HF-HNO₃.

Los metales no ferrosos y especialmente reactivos demuestran una velocidad eficaz de grabado químico en un amplio intervalo de mezclas cítricas diluidas, como se ha descrito anteriormente. Esto permite la personalización de un proceso de acabado para una pieza de trabajo de metal no ferroso particular que puede incluir un tiempo de residencia seleccionado en el baño antes de aplicar corriente eléctrica para retirar y hacer reaccionar cierta cantidad del metal de la superficie antes de que el electropulido comience a reducir de forma selectiva áreas de pico.

El electrolito basado en ácido cítrico tiene una viscosidad mucho menor que las mezclas de electropulido tradicionales, en parte debido a la constante de disociación mucho menor del ácido cítrico en comparación con los ácidos fuertes que se usan normalmente en los electrolitos de electropulido. La menor viscosidad ayuda al transporte de material y disminuye la resistencia eléctrica, de un modo tal que se pueden usar tensiones menores que en el electropulido convencional. En última instancia, el acabado de electropulido obtenido está influido considerablemente por la viscosidad y la resistividad del electrolito que se emplea. Se ha descubierto que los acabados superficiales más finos (altamente micropulidos) se pueden conseguir usando una solución de electrolito altamente resistiva en combinación con una alta tensión de electropulido (y de ese modo una densidad de corriente de moderada a alta). Además, cuando se emplea una solución de electrolito algo más conductora (menos altamente resistiva), aún se puede conseguir un micropulido fino a altas tensiones y altas densidades de corriente.

Se debería seguir que se aplicarán los beneficios correspondientes a la mecanización electroquímica. En particular, se espera que los baños de electrolito que tienen las composiciones que se describen en la presente memoria se puedan usar de forma eficaz en lugar de la mecanización electroquímica y/o las soluciones de decapado, con beneficios considerables medioambientales y de coste. Debido a que las soluciones de electrolito que se describen en la presente memoria están básicamente exentas de ácido fuerte, se minimizan los problemas de desecho y manipulación de residuos peligrosos. Además, las densidades de corriente requeridas están muy lejos de las requeridas para la mecanización electroquímica convencional.

En general, el aumento de la concentración de difluoruro de amonio tiende a disminuir la resistencia eléctrica de la solución de electrolito (es decir, el difluoruro de amonio aumenta la conductividad eléctrica de la solución de electrolito), mientras que la presencia de ácido cítrico, o el aumento de la concentración de ácido cítrico con respecto a la concentración de difluoruro de amonio, tiende a mitigar los efectos del difluoruro de amonio en la resistencia eléctrica. En otras palabras, para mantener la resistencia eléctrica de la solución de electrolito a un nivel alto para estimular el micropulido, es deseable mantener las concentraciones de difluoruro de amonio bajas, o usar una mayor concentración de difluoruro de amonio junto con una mayor concentración de ácido cítrico. De ese modo, al variar la concentración de difluoruro de amonio y las concentraciones relativas de difluoruro de amonio y ácido cítrico, la resistencia eléctrica de la solución de electrolito se puede controlar de forma beneficiosa para conseguir los niveles deseados de micropulido de la superficie de una pieza de trabajo.

En los procesos que se describen en la presente memoria, la proximidad de la pieza de trabajo (ánodo) al cátodo no necesita ser precisa, a diferencia del electropulido convencional o la mecanización electroquímica. Ha tenido lugar el procesamiento con éxito con el cátodo en el intervalo de aproximadamente 0,1 cm a aproximadamente 15 cm de la pieza de trabajo. Las limitaciones prácticas de la distancia máxima entre el cátodo y la pieza de trabajo anódica son en mayor medida de origen comercial, e incluyen el tamaño del baño, el tamaño de la pieza de trabajo, y la resistencia eléctrica de la solución de electrolito. Debido a que las densidades de corriente globales son menores, y a menudo mucho menores, que las que se requieren mediante mecanización electroquímica, es posible usar mayores distancias de la pieza de trabajo al cátodo y entonces aumentar simplemente la capacidad de la fuente de alimentación de forma correspondiente. Además, debido a que las soluciones de electrolito de menor viscosidad que

se describen en la presente memoria permiten una retirada de metal en masa, acabado superficial, y micropulido altamente controlados, se espera que las mismas soluciones también sean eficaces en la mecanización electroquímica.

- El electropulido de una pieza de trabajo metálica se lleva a cabo por exposición de la pieza de trabajo y al menos un electrodo catódico a un baño de una solución de electrolito, y conexión de la pieza de trabajo a un electrodo anódico. La solución de electrolito incluye una cantidad de ácido cítrico en el intervalo de aproximadamente un 0,1 % en peso a aproximadamente un 59 % en peso. La solución de electrolito también puede incluir de aproximadamente un 0,1 % en peso a aproximadamente un 25 % en peso de una sal de fluoruro seleccionada entre fluoruros de metales alcalinos, fluoruros de metales alcalinotérreos, compuestos de grabado de silicato y/o las combinaciones de los mismos. La corriente se aplica desde una fuente de alimentación entre el al menos un electrodo anódico conectado a la pieza de trabajo y el electrodo catódico sumergido en el baño para retirar metal de la superficie de la pieza de trabajo. La corriente se aplica con una tensión en el intervalo de aproximadamente 0,6 milivoltios de corriente continua (mV CC) a aproximadamente 100 voltios de corriente continua (V CC). ABF es una sal de fluoruro preferible.
- En otro aspecto del método de electropulido, la corriente se aplica con una tensión de aproximadamente 0,6 V CC a aproximadamente 150 V CC. La corriente se puede aplicar con una densidad de corriente menor o igual que aproximadamente 255.000 amperios por metro cuadrado (A/m^2) (aproximadamente 24.000 amperios por pie cuadrado)), donde el denominador representa el área superficial eficaz total de la pieza de trabajo. Para algunos metales no ferrosos tales como aleaciones de base de níquel, se pueden usar densidades de corriente hasta e incluyendo aproximadamente $5.000 A/m^2$ (aproximadamente $450 A/ft^2$), y para titanio y aleaciones de titanio, son preferibles densidades de corriente de aproximadamente 1 a aproximadamente $1100 A/m^2$ (aproximadamente de 0,1 a $100 A/ft^2$). Los procesos de electropulido que usan la solución de electrolito se pueden operar entre los puntos de congelación y ebullición de la solución, por ejemplo a una temperatura de aproximadamente $2^\circ C$ a aproximadamente $98^\circ C$, y preferiblemente en el intervalo de aproximadamente $21^\circ C$ a aproximadamente $85^\circ C$.
- En la práctica, el material se puede retirar del sustrato metálico a una velocidad de aproximadamente 0,0001 pulgadas (0,00254 mm) a aproximadamente 0,01 pulgadas (0,254 mm) por minuto. Los siguientes ejemplos muestran la eficacia del electrolito en concentraciones y condiciones de operación variables.

Ejemplo 1: Grabado de titanio comercialmente puro

- En una electrolito que consiste básicamente en aproximadamente, en peso, un 56 % de agua, un 43 % de ácido cítrico (716 g/l), y un 1 % de difluoruro de amonio (15,1 g/l), operado a $185^\circ F$ ($85^\circ C$), se procesó una muestra de placa de titanio comercialmente puro para mejorar el acabado superficial del material (es decir, para hacer el acabado estándar de molienda más liso). El material comenzó con un acabado superficial de aproximadamente 406 micrómetros (160 micropulgadas) y después del procesamiento el acabado superficial se redujo a 152 micrómetros (90 micropulgadas) hasta una lectura final de 127 micrómetros (50 micropulgadas), o una mejora de aproximadamente un 69 %. El proceso se operó durante un periodo de 30 minutos, dando como resultado una reducción en espesor de material de 0,45 mm (0,0178 pulgadas).

- La formabilidad en frío, una característica principal del producto de placa de titanio para numerosas aplicaciones de uso final, es altamente dependiente del acabado superficial del producto. Usando las realizaciones del proceso electroquímico que se describen en la presente memoria, se pueden conseguir mejoras de acabado superficial del material a menor coste que los métodos de molienda y decapado convencionales. Los acabados que se obtienen usando las realizaciones de las soluciones y los métodos que se describen han demostrado mejorar las características de formación en frío del producto de placa en mayor grado que los métodos convencionales.

Ejemplo 2: Grabado de una banda de metal pulida de 6A1-4V

- Los siguientes ejemplos se procesaron en bandas de metal pulidas de trabajo de lámina de aleación de titanio 6A1-4V que medían 52 mm x 76 mm. El electrolito consistió en agua (H_2O), ácido cítrico (CA), y difluoruro de amonio (ABF) en concentraciones y temperaturas variables. Las observaciones y las lecturas resultantes se registran a continuación en la Tabla 1.

Tabla 1

H ₂ O (% en peso)	CA (% en peso)	ABF (% en peso)	Temp. (°F) (-32 x 5 / 9 °C)	Tiempo (min)	Pérdida de material (in.) (x 25,4 mm)
77,90	21,45	0,65	178	1,0	0,00065
77,25	21,45	1,30	185	1,0	0,00085

H ₂ O (% en peso)	CA (% en peso)	ABF (% en peso)	Temp. (°F) (-32 x 5 / 9 °C)	Tiempo (min)	Pérdida de material (in.) (x 25,4 mm)
75,95	21,45	2,60	189	1,0	0,00120
74,65	21,45	3,90	188	1,0	0,00120
56,45	42,90	0,65	184	1,0	0,00005
55,80	42,90	1,30	195	1,0	0,00030
54,50	42,90	2,60	193	1,0	0,00005
53,20	42,90	3,90	188	1,0	0,00035
53,20	42,90	3,90	191	5,0	0,00140
75,95	21,45	2,60	190	3,0	0,00205
88,95	10,725	0,325	180	1,0	0,00020
88,625	10,725	0,650	180	1,0	0,00020
87,975	10,725	1,30	182	1,0	0,00060
99,25	0,100	0,65	188	1,0	0,00010
98,60	0,100	1,30	182	1,0	0,00065
97,30	0,100	2,60	195	1,0	0,00095

Ejemplo 3: Electropulido de una banda de metal pulida de 6A1-4V

Los siguientes ejemplos se procesaron en bandas de metal pulidas de trabajo de lámina de aleación de titanio 6A1-4V que medían 52 mm x 76 mm. El electrolito consistió en agua (H₂O), ácido cítrico (CA), y difluoruro de amonio (ABF) en concentraciones y temperaturas variables. Las observaciones y las lecturas resultantes se registran a continuación en la Tabla 2.

Tabla 2

H ₂ O (% en peso)	CA (% en peso)	ABF (% en peso)	Temp. (°F) (-32 x 5 / 9 °C)	Tiempo (min)	Energía (V/A)	Pérdida de material (in.) (x 25,4 mm)
77,90	21,45	0,65	190	1,0	(50/7)	0,00025
77,25	21,45	1,30	195	1,0	(50/8)	0,00070
75,95	21,45	2,60	191	1,0	(50/10)	0,00130
74,65	21,45	3,90	190	1,0	(50/12)	0,00130
74,65	21,45	3,90	188	1,0	(20/6)	No registrado
74,65	21,45	3,90	184	1,0	(6/2)	No registrado

H ₂ O (% en peso)	CA (% en peso)	ABF (% en peso)	Temp. (°F) (-32 x 5 / 9 °C)	Tiempo (min)	Energía (V/A)	Pérdida de material (in.) (x 25,4 mm)
74,65	21,45	3,90	180	1,0	(12/3)	No registrado
56,45	42,90	0,65	182	1,0	(50/3)	0,00010
55,80	42,90	1,30	200	1,0	(50/5)	0,00045
54,50	42,90	2,60	189	1,0	(50/8)	0,00055
53,20	42,90	3,90	190	1,0	(50/12)	0,00045
53,20	42,90	3,90	203	5,0	(50/5)	0,00115
75,95	21,45	2,60	172	3,0	(12/3)	0,00015
88,95	10,725	0,325	180	1,0	50 V	0,00000
88,625	10,725	0,650	180	1,0	50 V	0,00010
87,975	10,725	1,30	184	1,0	50 V	0,00060
99,25	0,100	0,65	190	1,0	50 V	0,00060
98,60	0,100	1,30	184	1,0	(50/19)	0,00145
97,30	0,100	2,60	190	1,0	(50/38)	0,00360

Se ha llevado a cabo un ensayo exhaustivo adicional usando soluciones acuosas de electrolito que contienen ácido cítrico en el intervalo de aproximadamente 0 g/l a aproximadamente 780 g/l (de aproximadamente un 0 % a aproximadamente un 47 % en peso) y difluoruro de amonio en el intervalo de aproximadamente 0 g/l a aproximadamente 120 g/l (de aproximadamente un 0 % a aproximadamente un 8 % en peso), y que están básicamente exentas de ácido fuerte (es decir, que tienen menos de aproximadamente 1 g/l o menos de aproximadamente un 0,1 % en peso), con temperaturas de baño en el intervalo de aproximadamente 21 °C a aproximadamente 85 °C, y con densidades de corriente aplicadas en el intervalo de aproximadamente 0 A/m² a aproximadamente 1076 A/m² de área superficial de pieza de trabajo (se ha de observar que 780 g/l de ácido cítrico en agua es la concentración de saturación a 21 °C). Se pueden usar densidades de corriente tan altas como al menos 225.000 A/m² con tensiones aplicadas de 120 voltios o más. Los metales sometidos a ensayo incluyeron titanio comercialmente puro así como algún ensayo puntual de titanio 6A1-4V y aleación de base de níquel 718. Basándose en estos resultados, se espera que se puedan obtener resultados similares de electropulido, micropulido, el tratamiento superficial a través de la clase de metales no ferrosos y aleaciones. Los resultados se resumen en las siguientes tablas y descripción, y por referencia a las figuras. A menos que se especifique de otro modo, los ensayos se llevaron a cabo a temperaturas de aproximadamente 21 °C, aproximadamente 54 °C, aproximadamente 71 °C, y aproximadamente 85 °C, y con densidades de corriente de aproximadamente 0 A/m², aproximadamente 10,8 A/m², aproximadamente 52,8 A/m², aproximadamente 215 A/m², aproximadamente 538 A/m², y aproximadamente 1076 A/m². No se añadió de forma intencionada ninguna cantidad de ácido fuerte a ninguna de las soluciones sometidas a ensayo, aunque no sería probable que cantidades traza tuvieran un impacto significativo en los resultados.

Las Figuras 1A-1B muestran la velocidad de retirada de material y el cambio en el acabado superficial, respectivamente, con cuatro temperaturas diferentes usando una solución acuosa de electrolito que incluye una concentración moderadamente baja de difluoruro de amonio de 20 g/l y concentraciones de ácido cítrico de aproximadamente 0 g/l a aproximadamente 780 g/l y una densidad de corriente de 1076 A/m². La Figura 1A muestra que la velocidad de retirada de material varía directamente con la temperatura, en particular para las concentraciones inferiores de ácido cítrico. A medida que aumenta la temperatura del baño, lo hace la velocidad de

retirada. A temperaturas inferiores de 21 °C, 54 °C, y 71 °C, 180 g/l de ácido cítrico es suficiente para comenzar a moderar la eficacia de retirada de material del difluoruro de amonio, mientras que con una temperatura superior de 85 °C, la retirada de material relativamente rápida continúa hasta aproximadamente 300 g/l de ácido cítrico. Para concentraciones de ácido cítrico superiores de 300 g/l y mayores, las velocidades de retirada para todas las temperaturas se reducen. Por el contrario, la Figura 1B muestra que para concentraciones inferiores de ácido cítrico, particularmente para o por debajo de 120 g/l a 180 g/l, el acabado superficial se degrada para todas las temperaturas excepto la más baja. En otras palabras, el ion fluoruro que es el responsable de la retirada de material significativa para las concentraciones de ácido cítrico inferiores también crea daño superficial, pero la presencia de ácido cítrico en concentraciones suficientes parece actuar como barrera beneficiosa para el ataque del ion fluoruro. Sin embargo, a medida que la concentración de ácido cítrico aumenta hasta y por encima de 180 g/l, en realidad mejora el acabado superficial, particularmente para niveles de ácido cítrico de 600 g/l y mayores donde la velocidad de retirada del material se reduce significativamente. Además, incluso para niveles de ácido cítrico entre aproximadamente 120 g/l y 600 g/l donde aún se produce retirada de material, se pueden conseguir simultáneamente mejoras en el acabado superficial.

El ensayo reveló que para conseguir las mejoras deseadas de retirada de material y acabado superficial, es necesaria una fuente de iones fluoruro, tal como difluoruro de amonio. En las soluciones de electrolito que consisten básicamente en ácido cítrico solo en agua, básicamente en ausencia de difluoruro de amonio, no se obtiene prácticamente ninguna retirada de material, independientemente de la temperatura del baño o de la densidad de corriente, y los cambios en el acabado superficial también son mínimos. Se cree que cuando se procesa titanio u otro metal reactivo en un electrolito acuoso que incluye solo ácido cítrico, la superficie del material básicamente se anodiza con una capa de óxido que es muy delgada (es decir, de aproximadamente 200 nm a aproximadamente 60 nm de espesor) y se forma rápidamente. Después de que se forme la capa de óxido anódico, debido a que la energía de CC aplicada ya no puede atacar más la superficie del material, hidroliza el agua. El oxígeno naciente resultante que se forma encuentra rápidamente otro oxígeno monoatómico y se emite en el ánodo en forma O_2 gaseoso.

Las Figuras 2A-2B y 2C-2D muestran la velocidad de retirada de material y el cambio en el acabado superficial, respectivamente, usando una solución acuosa de electrolito que incluye una concentración de ácido cítrico de 120 g/l y concentraciones de aproximadamente 0 g/l a aproximadamente 120 g/l de difluoruro de amonio. Las Figuras 2A y 2C muestran datos a una temperatura representativa baja de 21 °C y las Figuras 2B y 2D muestran datos a una temperatura representativa alta de 71 °C. Las Figuras 2A-2B muestran que la retirada de material correlaciona en gran medida con la concentración de difluoruro de amonio y la temperatura, pero se ve afectada mínimamente por la densidad de energía. Las mayores velocidades de retirada de material se obtienen generalmente por aumento de uno o ambos de la concentración de difluoruro de amonio y la temperatura. Las Figuras 2C-2D muestran que la retirada de material va acompañada por cierta degradación superficial. Sin embargo, sorprendentemente, a medida que aumenta la temperatura y aumenta la velocidad de retirada de material, la cantidad de degradación del acabado superficial se reduce. A una temperatura baja de 21 °C, como en la Figura 2C, el aumento de la densidad de corriente mitiga los efectos de la degradación superficial, y para la mayor densidad de corriente se evidencia cierta mejora del acabado superficial. Para una temperatura superior de 71 °C, como en la Figura 2D, el cambio en el acabado superficial no varía considerablemente con los cambios en la densidad de corriente.

Las Figuras 2E-2F muestran que la velocidad de retirada de material y el cambio en el acabado superficial, respectivamente, usando una solución acuosa de electrolito que consiste básicamente en difluoruro de amonio en agua, con ninguna cantidad añadida intencionadamente de ácido cítrico, en función de la densidad de corriente cuando se opera a una temperatura elevada de 85 °C. Se pueden conseguir altas velocidades de retirada de material con un electrolito solo de ABF, pero esta retirada de material se produce a expensas del acabado superficial, que a menudo se degrada de forma moderada a significativa por la solución de electrolito. No obstante, para ciertas condiciones de operación (no se muestran en las figuras), se consiguió una degradación mínima o una mejora modesta en el acabado superficial. Por ejemplo, las mejoras en el acabado superficial de las soluciones de electrolito de solo ABF se consiguieron con una solución de 10 g/l de ABF a 21 °C y 215 - 538 A/m² y a 54 - 71 °C y 1076 A/m², con una solución de 20 g/l de ABF a 21 °C y 215 - 1076 A/m², y con una solución de 60 g/l de ABF a 21 °C y 538 - 1076 A/m².

Sin el deseo de quedar unidos a teoría alguna, una posible explicación para la capacidad de la densidad de corriente aumentada de mejorar el acabado superficial, aunque influyendo mínimamente en las velocidades de retirada de material, es que una función de la corriente eléctrica es hacer crecer la capa de óxido natural en la superficie del material. Este oxígeno en exceso, en combinación con el ácido cítrico, se cree que actúa como una barrera beneficiosa frente al ataque de la superficie del material. Por lo tanto, a medida que aumentan las densidades de corriente, se cree que se producen mayores concentraciones de oxígeno en el ánodo que, a su vez, pueden actuar como una barrera de transferencia de masa. Alternativamente, viendo desde un punto de vista sencillo la morfología superficial del material como una serie de "picos" y "valles", se postula que el ácido cítrico y el oxígeno se asientan en los valles, exponiendo solo los picos de la morfología superficial al ion fluoruro. A medida que las barreras de cítrico y oxígeno aumentan su fortaleza (es decir, mayores concentraciones de ácido cítrico y mayores densidades de corriente), solo los picos más altos de la superficie están disponibles para el ataque químico. Con esta teoría, se esperaría que las densidades de corriente bajas y las concentraciones de ácido cítrico bajas proporcionen el proceso menos capaz para el alisado superficial, mientras que se esperaría que las densidades de corriente altas y las

concentraciones de ácido cítrico altas proporcionen el proceso más capaz para el alisado superficial. Tanto si estás teorías son precisas como si no, los datos parecen confirmar resultados consistentes con el análisis anterior.

La comprensión de que el oxígeno (producido por la corriente eléctrica) y el ácido cítrico parecen actuar como microbarreras frente al proceso de retirada ayuda a ver claro que la concentración de ABF y la temperatura son las variables que probablemente son las más susceptibles de usar para controlar los resultados de retirada de material y micropulido. Por lo tanto, en el proceso que se describe en la presente memoria, la densidad de corriente parece actuar principalmente para crear oxígeno, y en su mayor parte no es un agente significativo para aumentar la retirada de material global. En su lugar, la retirada de material parece estar casi exclusivamente conducida por el ion fluoruro, cuya actividad está gobernada en cierta medida por el impacto termodinámico de la temperatura. En suma, la densidad de corriente como variable de control parece ser, sorprendentemente, de una importancia relativamente minoritaria, y la presencia del ion fluoruro sobrepasa el impacto de la densidad de corriente.

Las Figuras 3A-3D representan, para una densidad de corriente representativa de $53,8 \text{ A/m}^2$, que la velocidad de retirada de material puede variar en relación directa con la temperatura, de un modo tal que para la misma mezcla de ácido cítrico, difluoruro de amonio, y agua, se produce una mayor retirada de material a mayores temperaturas. Se observaron tendencias similares en todas las densidades de corriente de 0 A/m^2 a 1076 A/m^2 .

Las Figuras 4A-4D representan, para una temperatura representativa de 54°C , que la velocidad de retirada de material es relativamente constante con la densidad de corriente, de un modo tal que para la misma mezcla de ácido cítrico y difluoruro de amonio para una temperatura de baño dada, la velocidad de retirada de material es relativamente insensible a los cambios en la densidad de corriente. Se observaron tendencias similares para todas las temperaturas de 21°C a 85°C , y se cree que estas tendencias se mantienen por debajo de 21°C (pero por encima del punto de congelación de la solución) y por encima de 81°C (pero por debajo del punto de ebullición de la solución). Como se produce para casi todas las condiciones de temperatura y corriente, independientemente de la concentración de ABF, cuando la concentración de ácido cítrico aumenta por encima de un cierto nivel, por lo general entre 600 g/l y 780 g/l , la velocidad de retirada de material se reduce significativamente. Por lo tanto, para mantener la capacidad de conseguir cierto nivel de retirada de material, cuando se desea dar forma a una pieza de trabajo, la concentración de ácido cítrico se debería mantener generalmente menor de 600 g/l .

Las Figuras 4E-4G representan, para una temperatura representativa alta de 85°C y tres concentraciones diferentes de ácido cítrico, el impacto de la densidad de corriente en las velocidades de retirada de material, y las Figuras 4H-4J representan el impacto de la densidad de corriente en el acabado superficial en el mismo conjunto de condiciones. La Figura 4E muestra, como lo hacen las Figuras 4F y 4G pero el menor grado, que las capacidades de retirada de material de la solución de electrolito son mayores para las mayores concentraciones de difluoruro de amonio, y son bastante significativas a alta temperatura. Se ha de observar que aunque la Figura 4E muestra solo datos para 120 g/l de ácido cítrico, se observan básicamente las mismas velocidades de retirada de material para concentraciones de ácido cítrico de 60 g/l , 120 g/l , y 300 g/l . Pero, como se muestra en la Figura 4F, para 600 g/l de ácido cítrico, la concentración de ácido cítrico parece proporcionar cierta cantidad de protección para la superficie frente a un ataque a gran escala, y las velocidades de retirada de material disminuyen en comparación con las concentraciones menores de ácido cítrico. Para 780 g/l , como se muestra en la Figura 4G, las velocidades de retirada se reducen incluso más. Independientemente de las concentraciones de difluoruro de amonio y ácido cítrico, la retirada de material parece verse poco influida por la densidad de corriente.

La Figura 4H muestra que para una temperatura alta y una concentración de ácido cítrico modesta, se experimenta una cantidad moderada de degradación de acabado superficial para casi todas las concentraciones de difluoruro de amonio y densidades de corriente. Sin embargo, cuando se observan las Figuras 4E y 4H en su conjunto, destaca una condición de proceso. Para una concentración de ácido cítrico de 120 g/l , un nivel bajo de 10 g/l de difluoruro de amonio, y una densidad de corriente alta de 1076 A/m^2 , la retirada de material se suprime y resulta una mejora significativa en el acabado superficial. Esto puede proporcionar una evidencia adicional de la teoría que se ha discutido anteriormente, dado que la densidad de corriente elevada puede crear suficiente exceso de oxígeno en la superficie del material para llenar los "valles" en la morfología superficial de un modo tal que se atacan preferiblemente los "picos" mediante el ion fluoruro generado por la disociación del difluoruro de amonio. Este efecto, combinado con el posible efecto de microbarrera del ácido cítrico, se puede observar incluso en mayor medida en la Figura 4I (para 600 g/l de ácido cítrico) y la Figura 4J (para 780 g/l de ácido cítrico), que muestran una degradación reducida en el acabado superficial y, en algunos casos, una mejora en el acabado superficial, para concentraciones de ácido cítrico superiores y densidades de corriente superiores solo, e incluso más en el caso de una combinación de concentraciones de ácido cítrico superiores y densidades de corriente superiores. Por ejemplo, existe una mejora significativa en el acabado superficial para 10 g/l y 20 g/l de difluoruro de amonio al ir de 600 g/l a 780 g/l de ácido cítrico.

Sin embargo, parece existir un límite para este efecto, ya que se puede observar que el acabado superficial empeora drásticamente para la mayor concentración de 120 g/l de difluoruro de amonio y las densidades de corriente superiores al ir de 120 g/l a 600 g/l y más aún a 780 g/l de ácido cítrico. Se obtuvo un resultado similar para 60 g/l de difluoruro de amonio, al menos al aumentar la concentración de ácido cítrico de 600 g/l a 780 g/l .

Como se muestra en las siguientes Tablas 3A-3C y 4A-4C, las condiciones de proceso para el acabado de

- mercancías laminares, en las que es necesaria una retirada mínima de material y se desea una mejora de acabado superficial de modesta a alta, y para micropulido, en el que prácticamente no se necesita ninguna retirada de material y se desea una mejora de acabado superficial muy alta, se pueden conseguir a lo largo de una amplia diversidad de mezclas de electrolito, temperaturas y densidades de corriente. Las Tablas 3A-3C y 4A-4C no incluyen ningún electrolito que consista básicamente en agua y ácido cítrico, y este básicamente exento de difluoruro de amonio, incluso aunque esa solución pueda conseguir una retirada de material básicamente cero y una mejora de la superficie de modesta a alta a lo largo de una amplia diversidad de valores de temperatura y densidad de corriente, debido a que esas condiciones se discutieron por separado por referencia a las Figuras 1A-1C. De forma similar, las Tablas 3A-3C y 4A-4C no incluyen ningún electrolito que consista básicamente en agua y difluoruro de amonio, y este básicamente exento de ácido cítrico, debido a que esas condiciones se discutieron por separado por referencia a las Figuras 2A-2D. Las Tablas 3A-3C se separan por niveles de refinado de acabado superficial, y a continuación se organizan en orden creciente de concentración de ABF. Las Tablas 4A-4C se separan por niveles de concentración de ácido cítrico y a continuación se organizan en orden decreciente de concentración de ABF.
- Surgen varias tendencias a partir de los datos de las Tablas 3A-3C. En primer lugar, se obtuvieron retiradas de material bajas o cercanas a cero y acabados superficiales mejorados a través del intervalo completo de concentraciones de ácido cítrico (60 g/l a 780 g/l), concentraciones de difluoruro de amonio (10 g/l a 120 g/l), temperaturas (21 °C a 85 °C), y densidades de corriente (10,8 A/m² a 1076 A/m²). Por lo tanto, las soluciones acuosas de ácido cítrico y ABF, básicamente en ausencia de un ácido fuerte, pueden producir acabados superficiales finos con una pérdida de material mínima para concentraciones tan bajas como 60 g/l de ácido cítrico y 10 g/l de ABF, y concentraciones tan altas como 780 g/l de ácido cítrico y 120 g/l de ABF, y para varias combinaciones intermedias.

Tabla 3A: Mayor refinado del acabado superficial

Ácido cítrico (g/l)	ABF (g/l)	Temperatura (°C)	Densidad de corriente (A/m ²)	Retirada de material (mm/h)	Cambio en el acabado superficial (%)
780	10	85	1076	0,168	39,2
180	10	85	1076	0,208	36,4
120	10	85	1076	0,232	33,3
300	10	71	1076	0,156	30,4
780	10	71	53,8	0,100	30,4
780	10	71	10,8	0,108	30,2
300	10	54	1076	0,640	38,9
780	20	71	538	0,100	44,8
600	20	71	1076	0,188	40,0
180	20	54	1076	0,168	31,9
780	20	21	1076	0,044	30,9
780	60	54	1076	0,160	36,1
600	60	21	1076	0,200	46,9
780	60	21	538	0,088	42,0
600	60	21	538	0,080	37,9
780	60	21	1076	0,204	34,6

Ácido cítrico (g/l)	ABF (g/l)	Temperatura (°C)	Densidad de corriente (A/m ²)	Retirada de material (mm/h)	Cambio en el acabado superficial (%)
780	120	21	538	0,116	49,1
600	120	21	1076	0,168	44,7

En general, como se muestra la Tabla 3 A, los mayores niveles de mejora del acabado superficial (es decir, más de un 30 % de reducción en la rugosidad superficial) se obtuvieron para las mayores densidades de corriente de 538 - 1076 A/m², para concentraciones de moderadas a superiores de ácido cítrico de 120 - 780 g/l, y generalmente para concentraciones inferiores de ABF de 10 - 20 g/l. Cuando la concentración de ABF es inferior, en el intervalo de 10 - 20 g/l, las temperaturas superiores de 71 - 85 °C tienen a producir mejores acabados superficiales para las concentraciones de ácido cítrico superiores de 600 - 780 g/l, mientras que una temperatura más moderada de 54 °C produjo acabados superficiales finos para concentraciones de ácido cítrico moderadas de 120 - 300 g/l. No obstante, también se obtuvieron mejoras significativas en el acabado superficial para condiciones de ABF bajo, ácido cítrico moderado, y temperatura alta (10 g/l de ABF, 120 g/l de ácido cítrico, 85 °C) y para condiciones de ABF bajo, ácido cítrico moderado, y temperatura inferior (20 g/l de ABF, 180 g/l de ácido cítrico, 54 °C). Cuando la concentración de ABF es superior, en el intervalo de 60 - 120 g/l, las temperaturas inferiores de 21 - 54 °C tienen a producir mejores acabados superficiales para las concentraciones de ácido cítrico superiores de 600 - 780 g/l y las densidades de corriente superiores. Además, se consiguió un refinado significativo del acabado superficial para densidades de corriente inferiores de 10,8 - 53,8 A/m², concentraciones de ácido cítrico superiores de 780 g/l, y temperaturas superiores de 71 - 85 °C tanto para una concentración baja de ABF de 10 g/l y una concentración alta de ABF de 120 g/l, como se muestra la Figura 4H.

Tabla 3B: Refinado alto del acabado superficial

Ácido cítrico (g/l)	ABF (g/l)	Temperatura (°C)	Densidad de corriente (A/m ²)	Retirada de material (mm/h)	Cambio en el acabado superficial (%)
780	10	85	538	0,132	28,8
60	10	85	1076	0,276	28,0
300	10	85	1076	0,216	25,6
600	10	85	538	0,084	25,0
600	10	85	1076	0,220	24,5
780	10	85	10,8	0,136	17,9
600	10	71	538	0,076	19,6
180	10	71	1076	0,192	18,8
180	10	54	1076	0,200	25,0
780	10	54	538	0,024	21,2
780	10	54	53,8	0,088	15,3
300	20	85	1076	0,212	30,0
780	20	85	10,8	0,244	15,7
780	20	71	1076	0,196	27,1

Ácido cítrico (g/l)	ABF (g/l)	Temperatura (°C)	Densidad de corriente (A/m ²)	Retirada de material (mm/h)	Cambio en el acabado superficial (%)
780	20	71	0	0,176	22,1
180	20	71	1076	0,188	15,1
780	20	54	1076	0,228	28,6
300	20	54	1076	0,144	25,0
600	20	54	1076	0,164	18,0
780	20	54	538	0,100	16,7
780	20	54	215	0,108	15,6
780	20	21	538	0,016	20,3
300	60	21	1076	0,192	21,3
780	120	85	10,8	0,004	30,0
780	120	71	10,8	0,000	25,0
780	120	71	53,8	0,002	23,7
780	120	54	10,8	0,032	16,4
780	120	21	1076	0,196	16,3

En general, como se muestra en la Tabla 3B, se obtuvieron niveles altos, pero no los mayores, de mejora de acabado superficial (es decir, entre aproximadamente un 15 % y aproximadamente un 30 % de reducción en la rugosidad superficial) para concentraciones inferiores de ABF de 10 - 20 g/l y temperaturas de moderadas a superiores de 54 - 85 °C, y en mayor medida, pero no exclusivamente, para densidades de corriente superiores de 538 - 1076 A/m². Por lo general, estos resultados se consiguieron para concentraciones de ácido cítrico elevadas de 600 - 780 g/l. Por ejemplo, aunque las concentraciones de 10 - 20 g/l de ABF produjeron habitualmente resultados finos para las densidades de corriente superiores y las concentraciones de ácido cítrico altas, también se obtuvieron resultados finos usando concentraciones de ácido cítrico inferiores de 60 - 300 g/l para una densidad de corriente baja de 10,8 A/m² y una temperatura alta de 85 °C, y una densidad de corriente baja de 53,8 A/m² y una temperatura modesta de 54 °C. También se consiguieron mejoras elevadas en el acabado superficial para niveles altos de 120 g/l de ABF, tanto para una temperatura elevada como y una densidad de corriente baja (71 - 85 °C y 10,8 - 53,8 A/m²) como para una temperatura baja y una densidad de corriente alta (21 °C y 1076 A/m²), en todos los casos con concentraciones de ácido cítrico altas de 780 g/l. A este respecto, parece que existe cierta actividad complementaria entre la temperatura y la densidad de corriente, dado que se pueden conseguir resultados similares de acabado superficial para una solución que tiene una alta concentración de ácido cítrico mediante el uso de una densidad de corriente superior con una temperatura inferior o mediante el uso de una densidad de corriente inferior con una temperatura superior. Véanse también las Figuras 4H-4J, que muestran que las condiciones de alta temperatura combinada con alta densidad de corriente tienden a producir las mejores mejoras del acabado superficial.

Tabla 3C: Refinado moderado del acabado superficial

Ácido cítrico (g/l)	ABF (g/l)	Temperatura (°C)	Densidad de corriente (A/m ²)	Retirada de material (mm/h)	Cambio en el acabado superficial (%)
600	10	85	10,8	0,216	4,0

ES 2 690 200 T3

Ácido cítrico (g/l)	ABF (g/l)	Temperatura (°C)	Densidad de corriente (A/m ²)	Retirada de material (mm/h)	Cambio en el acabado superficial (%)
600	10	85	215	0,232	1,9
780	10	71	0	0,100	14,3
780	10	71	215	0,048	9,8
600	10	71	0	0,164	6,0
780	10	71	538	0,064	5,4
780	10	21	53,8	0,040	14,5
60	10	21	1076	0,148	13,5
780	20	85	215	0,260	7,7
780	20	85	53,8	0,216	7,7
780	20	85	0	0,232	5,7
600	20	85	1076	0,184	6,2
300	20	71	1076	0,200	7,1
780	20	71	53,8	0,172	2,0
600	20	54	538	0,064	8,2
600	20	21	538	0,032	13,2
120	20	21	1076	0,164	10,6
300	20	21	1076	0,148	10,4
600	20	21	1076	0,032	6,7
60	20	21	1076	0,124	6,8
180	20	21	1076	0,132	4,2
780	20	21	53,8	0,032	1,7
120	60	21	1076	0,196	11,3
60	60	21	1076	0,224	4,2
780	120	85	0	0,016	11,1
780	120	85	53,8	0,016	2,2
780	120	54	0	0,008	13,5
780	120	54	53,8	0,020	5,9

Ácido cítrico (g/l)	ABF (g/l)	Temperatura (°C)	Densidad de corriente (A/m ²)	Retirada de material (mm/h)	Cambio en el acabado superficial (%)
780	120	21	10,8	0,004	7,8
300	120	21	1076	1,400	2,3

En general, como se muestra en la Tabla 3C, se obtuvieron niveles modestos de mejora de acabado superficial (es decir, menos de aproximadamente un 15 % de reducción en la rugosidad superficial) para concentraciones inferiores de ABF de 10 - 20 g/l y temperaturas superiores de 71 - 85 °C, y en mayor medida a través del intervalo completo de densidades de corriente de 10,8 a 1076 A/m². Por lo general, estos resultados se consiguieron con concentraciones de ácido cítrico altas de 600 - 780 g/l. Una excepción notable a esta tendencia es que también se obtuvieron mejoras del acabado superficial de modestas a elevadas para todas las concentraciones de ABF de 10 - 120 g/l y para concentraciones de ácido cítrico de bajas a moderadas de 60 - 300 g/l a una temperatura baja de 21 °C y una densidad de corriente alta de 1076 A/m².

10 Tabla 4A: Las menores concentraciones de ácido cítrico

Ácido cítrico (g/l)	ABF (g/l)	Temperatura (°C)	Densidad de corriente (A/m ²)	Retirada de material (mm/h)	Cambio en el acabado superficial (%)
180	10	85	1076	0,208	36,4
120	10	85	1076	0,232	33,3
60	10	85	1076	0,276	28,0
180	10	54	1076	0,200	25,0
180	10	71	1076	0,192	18,8
60	10	21	1076	0,148	13,5
180	20	54	1076	0,168	31,9
180	20	71	1076	0,188	15,1
120	20	21	1076	0,164	10,6
60	20	21	1076	0,124	6,8
180	20	21	1076	0,132	4,2
120	60	21	1076	0,196	11,3
60	60	21	1076	0,224	4,2

Como se muestra la Tabla 4A, para concentraciones de ácido cítrico bajas de 60 - 180 g/l, la mejora del acabado superficial parece requerir uniformemente una densidad de corriente alta. Por lo general, las mejores mejoras del acabado superficial se obtuvieron para concentraciones de ABF bajas de 10 - 20 g/l y para temperaturas de moderadas a altas de 54 - 85 °C. Se consiguieron mejoras bajas y moderadas del acabado superficial para concentraciones de ABF de 10 - 60 g/l y temperaturas bajas de 21 °C.

Tabla 4B: Concentraciones moderadas de ácido cítrico

Ácido cítrico (g/l)	ABF (g/l)	Temperatura (°C)	Densidad de corriente (A/m ²)	Retirada de material (mm/h)	Cambio en el acabado superficial (%)
300	10	54	1076	0,188	38,9
300	10	71	1076	0,156	30,4
300	10	85	1076	0,216	25,6
600	10	85	538	0,084	25,0
600	10	85	1076	0,220	24,5
600	10	71	538	0,076	19,6
600	10	71	0	0,164	6,0
600	10	85	10,8	0,216	4,0
600	10	85	215	0,232	1,9
600	20	71	1076	0,188	40,0
300	20	85	1076	0,212	30,0
300	20	54	1076	0,144	25,6
600	20	54	1076	0,164	18,0
600	20	21	538	0,032	13,2
300	20	21	1076	0,148	10,4
600	20	54	538	0,064	8,2
600	20	21	1076	0,032	6,7
300	20	71	1076	0,200	7,1
600	20	85	1076	0,184	6,2
600	60	21	1076	0,200	46,9
600	60	21	538	0,080	37,9
300	60	21	1076	0,192	21,3
600	120	21	1076	0,168	44,7
300	120	21	1076	1,400	2,3

Como se muestra en la Tabla 4B, para concentraciones de ácido cítrico moderadas de 300 - 600 g/l, la mejora significativa del acabado superficial requiere generalmente densidades de corriente superiores de 538 - 1076 A/m², y se produce principalmente para concentraciones de ABF bajas de 10 - 20 g/l de ABF. Para la menor concentración de ABF de 10 g/l, las temperaturas superiores de 54 - 85 °C consiguen los mejores resultados, mientras que para

una concentración de ABF de 20 g/l, se consiguen buenos resultados en el intervalo de 21 - 85 °C. Para concentraciones de ABF superiores de 60 - 120 g/l, la mejora del acabado superficial se produce más habitualmente a una temperatura inferior de 21 °C.

Tabla 4C: Las mayores concentraciones de ácido cítrico

Ácido cítrico (g/l)	ABF (g/l)	Temperatura (°C)	Densidad de corriente (A/m ²)	Retirada de material (mm/h)	Cambio en el acabado superficial (%)
780	10	85	1076	0,168	39,2
780	10	71	53,8	0,100	30,4
780	10	71	10,8	0,108	30,2
780	10	85	538	0,132	28,8
780	10	54	538	0,024	21,2
780	10	85	10,8	0,136	17,9
780	10	54	53,8	0,088	15,3
780	10	21	53,8	0,040	14,5
780	10	71	0	0,200	14,3
780	10	71	215	0,048	9,8
780	10	71	538	0,064	5,4
780	20	71	538	0,100	44,8
780	20	21	1076	0,044	30,9
780	20	54	1076	0,228	28,6
780	20	71	1076	0,196	27,1
780	20	71	0	0,176	22,1
780	20	21	538	0,016	20,3
780	20	54	538	0,100	16,7
780	20	85	10,8	0,244	15,7
780	20	54	215	0,108	15,6
780	20	85	53,8	0,216	7,7
780	20	85	215	0,260	7,7
780	20	85	0	0,232	5,7
780	20	71	53,8	0,172	2,0
780	20	21	53,8	0,032	1,7

Ácido cítrico (g/l)	ABF (g/l)	Temperatura (°C)	Densidad de corriente (A/m ²)	Retirada de material (mm/h)	Cambio en el acabado superficial (%)
780	60	21	538	0,088	42,0
780	60	54	1076	0,160	36,1
780	60	21	1076	0,204	34,6
780	120	21	538	0,116	49,1
780	120	85	10,8	0,004	30,0
780	120	71	10,8	0,000	25,0
780	120	71	53,8	0,008	23,7
780	120	54	10,8	0,032	16,4
780	120	21	1076	0,196	16,3
780	120	54	0	0,008	13,5
780	120	85	0	0,016	11,1
780	120	21	10,8	0,004	7,8
780	120	54	53,8	0,020	5,9
780	120	85	53,8	0,016	2,2

Al comparar la Tabla 4C con las Tablas 4A y 4B, se puede observar que la mayoría de las condiciones de proceso que obtienen una mejora superficial, con prácticamente ninguna pérdida o una pérdida mínima de material, se producen para concentraciones de ácido cítrico altas de 780 g/l. Como se muestra en la Tabla 4C, para concentraciones de ácido cítrico altas de 780 g/l, se puede obtener una mejora significativa del acabado superficial para casi todas las densidades de corriente de 10,8 - 1076 A/m² y para temperaturas de bajas a altas de 21 - 85 °C, y tanto para concentraciones inferiores de ABF de 10 - 20 g/l de ABF como para concentraciones altas de ABF de 120 g/l de ABF.

Las Figuras 5A y 5B muestran velocidades de retirada de material y cambios en el acabado superficial para una temperatura representativa baja de 21 °C y una densidad de corriente representativa alta de 538 A/m². Se puede observar en la Figura 5B que la degradación del acabado superficial es modesta para todas las concentraciones de ácido cítrico por debajo de 600 g/l y para concentraciones de ABF por debajo de 60 g/l, y que el acabado superficial realmente mejora para todas las concentraciones de ABF de 10 - 120 g/l para concentraciones de ácido cítrico altas por encima de 600 g/l, y específicamente para 780 g/l. Además, la Figura 5A muestra que la velocidad de retirada de material para estas condiciones de proceso es relativamente baja. Por lo tanto, la operación en este intervalo de composición, temperatura, y densidad de corriente sería deseable para conseguir una retirada de material controlada modesta con mínima degradación superficial o quizá una mejora del acabado superficial modesta, pero no sería particularmente eficaz para la retirada de material a gran escala.

De forma similar, las Figuras 6A y 6B muestran velocidades de retirada de material y cambios en el acabado superficial para una temperatura representativa baja de 21 °C y una densidad de corriente alta de 1076 A/m². Se puede observar en la Figura 6B que se consigue una mejora de pequeña a modesta del acabado superficial para todas las concentraciones de ácido cítrico por debajo de 600 g/l para concentraciones de ABF mayores de 10 g/l y menores de 120 g/l, y que el acabado superficial mejora de la forma más significativa para concentraciones de ácido cítrico de 600 g/l y superiores. Además, la Figura 6A muestra que la velocidad de retirada de material para estas condiciones de proceso es relativamente baja, excepto para las composiciones cercanas a 300 g/l de ácido cítrico y 120 g/l de ABF, donde la velocidad de retirada de material es mayor sin causar ninguna degradación superficial significativa. Por lo tanto, la operación en estos intervalos de composición, temperatura, y densidad de corriente sería deseable para conseguir una retirada de material controlada modesta con mínima degradación superficial o

quizá una mejora del acabado superficial modesta, pero no sería particularmente eficaz para la retirada de material a gran escala.

Las Figuras 7A y 7B muestran que se pueden conseguir simultáneamente ciertas condiciones de retirada de material controlada y mejora del acabado superficial. En particular, para una concentración de ABF de aproximadamente 10 g/l, la Figura 7A muestra velocidades de retirada de material modestas consistentes a través de todas las concentraciones de ácido cítrico cuando la pieza de trabajo se expone a la solución de electrolito a una temperatura alta de 85 °C y una densidad de corriente alta de 1076 A/m². En las mismas condiciones, la Figura 7E muestra una mejora sustancial en el acabado superficial para todas las concentraciones de ácido cítrico iguales o mayores que 60 g/l. Incluso para concentraciones de ABF superiores, de 20 g/l a 120 g/l de ABF, se puede obtener una retirada de material en relación directa con la concentración de ABF sin una degradación sustancial del acabado superficial. Sin embargo, para las concentraciones de ácido cítrico más altas de 600 g/l de ácido cítrico o más, las velocidades de retirada de material se reducen significativamente.

Se han identificado varios intervalos de condiciones de operación en los que se puede conseguir una retirada de material controlada mientras se degrada el acabado superficial solo de forma modesta, habitualmente aumentando la rugosidad en menos de aproximadamente un 50 %. Las Figuras 8A-8B, 9A-9B, y 10A-10B ilustran condiciones de operación a modo de ejemplo en esta categoría.

La Figura 8A muestra que para unas condiciones de temperatura alta (85 °C) y densidad de corriente baja (10,8 A/m²), se puede conseguir una velocidad bastante constante de retirada de material para todas las concentraciones de ABF para concentraciones de ácido cítrico en el intervalo de aproximadamente 60 g/l a aproximadamente 300 g/l, obteniéndose mayores velocidades de retirada de material en relación directa con la concentración de ABF. La Figura 8B muestra que para estos intervalos de concentración de ácido cítrico y ABF, la degradación del acabado superficial es consistentemente modesta casi independientemente de las concentraciones específicas de ácido cítrico y ABF. Las concentraciones de ácido cítrico de 600 g/l y superiores reducen en gran medida o incluso detienen la capacidad de retirada de material de la solución de electrolito y, además, excepto para una concentración de ABF de 60 g/l, moderan la degradación del acabado superficial e incluso pueden tender a mejorar ligeramente el acabado superficial. Las Figuras 9A y 9B muestran resultados muy similares para unas condiciones de temperatura alta (85 °C) y una densidad de corriente alta (538 A/m²), y las Figuras 10A y 10B muestran que se pueden alcanzar resultados similares incluso para una temperatura algo inferior de 71 °C y una densidad de corriente modesta de 215 A/m².

Basándose en los datos del ensayo que se describe en la presente memoria, es evidente que mediante el control de la temperatura y la densidad de corriente, se podría usar la misma solución de electrolito en un proceso de múltiples etapas que incluya en primer lugar retirar una cantidad de material modesta y controlada para una densidad de corriente relativamente baja y a continuación recuperar la superficie mediante el aumento de la densidad de corriente hasta un nivel elevado mientras se mantiene o se disminuye ligeramente a temperatura. Por ejemplo, usando una solución que tiene 300 g/l de ácido cítrico y 120 g/l de ABF, se pueden obtener velocidades de retirada de material modestas a una temperatura de 85 °C y una densidad de corriente de 53,8 A/m² (véase la Figura 3D) mientras que el acabado superficial se degrada en menos de un 30 %, y a continuación se puede obtener una mejora superficial a la misma temperatura y una densidad de corriente de 1076 A/m² (véanse las Figuras 7A y 7B) mientras que se retira menos material.

Se pueden descubrir muchas más combinaciones de condiciones para el procesamiento en múltiples etapas mediante la variación de la concentración de ácido cítrico además de la temperatura y la densidad de corriente, debido al fuerte efecto de mitigación de la retirada de material que resulta cuando aumenta la concentración de ácido cítrico a o por encima de 600 g/l. Por ejemplo, por referencia a las Figuras 8A y 8B, usando una solución de electrolito que tiene 120 g/l de ABF a una temperatura de 85 °C y una densidad de corriente de 10,8 A/m², se puede conseguir una retirada de material agresiva con una degradación superficial modesta para una concentración de ácido cítrico de 300 g/l en una primera etapa de procesamiento y, aumentando a continuación simplemente la concentración de ácido cítrico a 780 g/l en una segunda etapa de procesamiento, prácticamente se puede detener la retirada de material mientras que el acabado superficial mejora significativamente. Se pueden obtener resultados similares usando las condiciones de temperatura alta y densidad de corriente superior de las Figuras 9A y 9B o las condiciones de temperatura moderadamente alta y densidad de corriente moderada de las Figuras 10A y 10B.

Se ha descubierto que las concentraciones muy bajas en de difluoruro de amonio pueden ser eficaces tanto para la retirada de material como para el micropulido. Como se muestra la Figura 1A, las velocidades de retirada de material son las mayores a temperaturas elevadas, de modo que se espera que las concentraciones inferiores de difluoruro de amonio puedan ser más eficaces a temperaturas superiores, tales como a 85 °C o mayor. En una solución de electrolito a modo de ejemplo que tiene concentraciones tanto de ácido cítrico como de difluoruro de amonio de 2 g/l, se observaron retirada de material y cambios en el acabado superficial. Para 285 A/m², se registraron velocidades de retirada de material de 0,008 mm/h, con un cambio (degradación) del acabado superficial correspondiente de un -156 %. Para 0 A/m², se registraron velocidades de retirada de material de 0,0035 mm/h con un cambio del acabado superficial correspondiente de un -187 %.

De forma similar, cuando se procesaron en una solución acuosa de 2 g/l de ABF y ninguna cantidad de ácido cítrico

con una corriente aplicada de 271 A/m^2 , se registraron velocidades de retirada de material de $0,004 \text{ mm/h}$, con un cambio (degradación) del acabado superficial correspondiente de un -162% . Para 0 A/m^2 , se registraron velocidades de retirada de material de $0,0028 \text{ mm/h}$ con un cambio del acabado superficial correspondiente de un -168% .

- 5 Mientras que sería preferible usar la menor cantidad de ABF necesaria para que sea eficaz, se pueden usar concentraciones considerablemente en exceso de 120 g/l , incluyendo concentraciones de difluoruro de amonio a niveles tan altos como 240 g/l o 360 g/l , e incluso concentraciones en exceso de la saturación en agua. La eficacia de las soluciones de electrolito a concentraciones altas de ABF se sometió a ensayo por adición de ABF gradualmente a una solución de $179,9 \text{ g/l}$ de ácido cítrico, con una temperatura fija de 67°C y densidades de corriente que variaron de $10,8 \text{ A/m}^2$ a 255.000 A/m^2 . Debido a que esta solución tiene una resistencia eléctrica relativamente baja, se esperó que las concentraciones mayores de ABF pudieran proporcionar una mayor conductividad en la solución, especialmente para niveles superiores de densidad de corriente. La temperatura también se elevó por encima de la temperatura ambiente para reducir la resistencia del electrolito. Se expusieron muestras tanto de titanio CP como de aleación base de níquel 718 al electrolito y a medida que se añadió ABF, continuó la retirada de material en masa y el micropulido. Se añadió ABF hasta y más allá de su punto de saturación en el electrolito. El punto de saturación de ABF (que varía con la temperatura y la presión) con estos parámetros estuvo entre aproximadamente 240 g/l y aproximadamente 360 g/l . Los datos de la Tabla 5 indican que la solución de electrolito fue eficaz tanto para la retirada de metal en masa como para el micropulido para concentraciones de ABF hasta y excediendo las concentraciones de saturación en agua.
- 20 Se llevó a cabo un ensayo para determinar la eficacia de las soluciones de electrolito para el micropulido y la retirada de metal en masa a densidades de corriente relativamente altas, incluyendo las que se aproximan a 255.000 A/m^2 . A partir de la bibliografía, se entiende que los electrolitos con valores bajos de resistencia pueden tolerar altas densidades de corriente. Ciertas combinaciones de concentración de ácido cítrico y concentración de ABF exhiben una resistencia particularmente baja. Por ejemplo, se estudió una solución de electrolito que incluye aproximadamente 180 g/l de ácido cítrico en el intervalo de temperatura de aproximadamente 71°C a 85°C para altas densidades de corriente. Se expusieron muestras de titanio comercialmente puro (CP) y aleación de base de níquel 718 a esta solución de electrolito con una densidad de corriente progresivamente en aumento que varió de $10,8 \text{ A/m}^2$ a 255.000 A/m^2 . Los datos de la Tabla 5 muestran que se consiguieron retirada de material en masa y micropulido para todas las densidades de corriente sometidas a ensayo en el intervalo, incluyendo para 255.000 A/m^2 . En comparación con el procesamiento de titanio y aleaciones de titanio, las densidades de corriente superiores, particularmente para aproximadamente 5000 A/m^2 , pueden ser útiles para procesar aleaciones de base de níquel.

- Aunque el titanio CP se procesa de forma eficaz usando tensiones relativamente bajas menores iguales que aproximadamente 40 voltios, se pueden usar tensiones mayores. En un ensayo a modo de ejemplo, se procesó titanio CP en un baño de una solución acuosa de electrolito que incluyó aproximadamente 180 g/l de ácido cítrico y aproximadamente 120 g/l de ABF a $85,6^\circ\text{C}$ por aplicación de un potencial de $64,7 \text{ V CC}$ y una densidad de corriente de 53.160 A/m^2 . En estas condiciones, se consiguió una velocidad de retirada de metal en masa de 5 mm/h junto con una mejora de un $37,8 \%$ de la rugosidad del perfilómetro superficial, dando como resultado una superficie con un brillo visualmente uniforme y un aspecto reflectante. El electrolito con la misma química siguió siendo eficaz en muestras de titanio CP para la retirada de metal en masa después de aumentar la tensión a 150 V CC y reducir la densidad de corriente a 5.067 A/m^2 , pero en estas condiciones la velocidad de retirada de metal se ralentizó a $0,3 \text{ mm/h}$ y el acabado se degradó ligeramente a un aspecto satinado.

- Para algunos metales y aleaciones, las tensiones superiores pueden ser igualmente o incluso más eficaces en la consecución de una o ambas de la retirada de material en masa y la mejora del acabado superficial. En particular, ciertos metales que incluyen, pero no se limitan a, aleaciones de base de níquel (tales como Waspaloy y aleación de níquel 718), oro de 18 quilates, cromo puro, y aleaciones de Nitinol, parecen beneficiarse de un procesamiento a mayor tensión, con una retirada de metal en masa más rápida y/o una mayor mejora de acabado superficial. En un experimento a modo de ejemplo para una tensión comparativamente alta en aleación de base de níquel 718, muestras procesadas en un electrolito acuoso que incluyó aproximadamente 180 g/l de ácido cítrico y aproximadamente 120 g/l de ABF a $86,7^\circ\text{C}$ usando un potencial de 150 V CC y una densidad de corriente de 4934 A/m^2 dieron como resultado una velocidad de retirada de metal en masa de solo $0,09 \text{ mm/h}$, pero una mejora uniforme del acabado superficial de un $33,8 \%$ basada en mediciones de perfilómetro.

Tabla 5

Material	Cítrico (g/l)	ABF (g/l)	Temperatura de inicio (°C)	Potencial final (V)	Densidad de corriente (A/m²)	Velocidad de retirada (mm/h)	Δ Acabado superficial % (- peor + mejor)	Comentarios
Ti CP2	179,9	20	89,4	64,7	11,227	1,20	62,9 %	Acabado uniforme, brillante
Ti CP2	179,9	20	85,0	64,7	8,027	1,15	29,4 %	Acabado uniforme, brillante
Ti CP2	179,9	20	83,9	64,7	7,901	5,68	21,2 %	Acabado uniforme, brillante
Ti CP2	179,9	60	82,8	64,7	36,135	4,24	26,6 %	Acabado uniforme, brillante
Ti CP2	179,9	60	81,7	64,7	34,576	4,34	47,6 %	Acabado uniforme, brillante
Ti CP2	179,9	60	79,4	24,5	40,219	6,12	47,2 %	Acabado uniforme, brillante
Ti CP2	179,9	120	85,0	64,7	15,175	4,16	-169,8 %	Final más profundo en solución brillante, el equilibrio es "mate"
Ti CP2	179,9	120	85,0	64,7	15,379	3,44	-183,9 %	Final más profundo en solución brillante, el equilibrio es "mate"
Ti CP2	179,9	120	85,6	64,7	53,160	5,00	37,8 %	Acabado uniforme, brillante
Ti CP2	179,9	120	90,0	150	5,067	0,30	-22,6 %	Aspecto satinado, cierta oxidación
Ti CP2	179,9	240	71,1	14,3	160,330	21,42	-33,3 %	Acabado uniforme, brillante
Ti CP2	179,9	240	70,0	14,4	255,733	22,08	-103,0 %	Acabado uniforme, brillante
Ti CP2	179,9	360	57,8	11,4	146,728	27,72	-179,5 %	Acabado uniforme, brillante - más allá del punto de saturación de ABF
Ti CP2	179,9	360	66,7	9,6	164,876	24,36	-191,2 %	Acabado uniforme, brillante - más allá del punto de saturación de ABF
Ti CP2	179,9	360	28,3	0,4	10,8	0,08	29,6 %	Aspecto satinado uniforme - más allá del punto de saturación de ABF
Ti CP2	179,9	360	25,0	0,3	53,8	0,10	7,3 %	Aspecto satinado

ES 2 690 200 T3

Material	Cítrico (g/l)	ABF (g/l)	Temperatura de inicio (°C)	Potencial final (V)	Densidad de corriente (A/m²)	Velocidad de retirada (mm/h)	Δ Acabado superficial % (- peor + mejor)	Comentarios
								uniforme - más allá del punto de saturación de ABF
Ti CP2	179,9	360	22,2	0,2	215	0,11	9,3 %	Aspecto satinado uniforme - más allá del punto de saturación de ABF
Ti CP2	179,9	360	20,6	0,1	538	0,13	-346,9 %	Picado, acabado no consistente - más allá del punto de saturación de ABF
Ti CP2	179,9	360	20,6	0,6	1,076	0,16	-988,6 %	Muy picado, acabado no consistente - más allá del punto de saturación de ABF
Níquel 718	179,9	20	81,7	64,7	68,585	4,01	-12,5 %	Acabado uniforme, brillante
Níquel 718	179,9	20	81,1	39,9	79,301	4,85	55,0 %	Acabado uniforme, brillante
Níquel 718	179,9	20	80,6	36,3	39,828	4,75	48,3 %	Acabado uniforme, brillante
Níquel 718	179,9	60	80,0	64,7	42,274	3,42	11,1 %	Acabado uniforme, brillante
Níquel 718	179,9	60	80,0	64,7	35,066	3,69	-11,1 %	Acabado uniforme, brillante
Níquel 718	179,9	60	81,7	14,8	39,484	4,86	-20,0 %	Acabado uniforme, brillante
Níquel 718	179,9	120	85,0	64	33,945	3,84	8,3 %	Acabado uniforme, brillante
Níquel 718	179,9	120	83,3	65	34,818	3,96	13,0 %	Acabado uniforme, brillante
Níquel 718	179,9	120	82,2	9,7	39,984	6,08	-57,1 %	Acabado uniforme, brillante
Níquel 718	179,9	120	86,7	150	4,934	0,09	33,8 %	Aspecto satinado uniforme
Níquel 718	179,9	360	67,2	11,5	140,005	12,90	-16,0 %	Acabado uniforme, brillante - más allá del punto de saturación de ABF

Para evaluar el efecto del metal disuelto acumulado en la solución de electrolito, se procesó secuencialmente un lote

- de 21 barras rectangulares de Ti-6Al-4V que tenían unas dimensiones de 6,6 cm por 13,2 cm por aproximadamente 3,3 m en un baño de aproximadamente 1135 litros. El procesamiento fue para demostrar la retirada de metal altamente controlada en formas de producto de molienda habituales. De las 21 piezas de barra rectangular, se retiró un volumen total de 70,9 kg de material de las barras y se suspendió en la solución de electrolito. La primera barra
- 5 inició el procesamiento con 0 g/l de metal disuelto en la solución, y la barra final se procesó con un contenido de metal disuelto en exceso de 60 g/l. Desde el inicio del procesamiento al final del procesamiento no se detectó ningún efecto perjudicial en las condiciones superficiales del metal o las velocidades de retirada de metal, y no se requirió ningún cambio significativo en ninguno de los parámetros de operación como resultado del contenido de metal disuelto creciente en la solución de electrolito. Esto es a diferencia de los resultados del decapado ácido con
- 10 HF/HNO₃ de titanio, en el que la solución se vuelve básicamente menos eficaz incluso para concentraciones de titanio en solución de 12 g/l. De forma similar, la mecanización electroquímica se ve perjudicada por altos niveles de metal disuelto en la solución de electrolito, dado que las partículas de metal pueden obstruir la separación entre el cátodo y la pieza de trabajo anódica y, si la materia sólida es eléctricamente conductora, incluso pueden causar un cortocircuito.
- 15 Aunque se ha descrito con respecto a realizaciones a modo de ejemplo de la misma, los expertos en la técnica entenderán que se pueden realizar adiciones, supresiones, modificaciones, y sustituciones que no se describen específicamente sin apartarse del ámbito de la invención que se define en las reivindicaciones anexas, y que la invención no se limita a las realizaciones particulares descritas.

REIVINDICACIONES

1. Método de micropulido de una superficie de una pieza de trabajo de metal no ferroso, que comprende:
exponer la superficie a un baño de una solución acuosa de electrolito que incluye una concentración de ácido cítrico en el intervalo de 1,6 g/l a 780 g/l y una concentración de difluoruro de amonio en el intervalo de 2 g/l a 120 g/l y que tiene no más de 3,35 g/l de un ácido fuerte;
controlar la temperatura del baño para que esté entre el punto de congelación y el punto de ebullición de la solución;
conectar la pieza de trabajo a un electrodo anódico de una fuente de alimentación de CC y sumergir un electrodo catódico de la fuente de alimentación de CC en el baño; y
aplicar una corriente a través del baño.
2. El método de micropulido de la reivindicación 1, en donde la aplicación de la corriente incluye ciclar la conexión y desconexión de la corriente.
3. El método de micropulido de la reivindicación 1, en donde la aplicación de la corriente incluye ciclar entre al menos dos densidades de corriente diferentes.
4. El método de micropulido de la reivindicación 1, en donde la corriente se aplica en el intervalo de 10,8 amperios por metro cuadrado a 1076 amperios por metro cuadrado.
5. El método de micropulido de la reivindicación 1, en donde la solución acuosa de electrolito incluye una concentración de ácido cítrico mayor o igual que 600 g/l y una concentración de difluoruro de amonio en el intervalo de 10 g/l a 120 g/l.
6. El método de micropulido de la reivindicación 5, en donde la solución acuosa de electrolito incluye una concentración de difluoruro de amonio menor o igual que 20 g/l, y en donde la temperatura se controla para que sea mayor o igual que 71 °C.
7. El método de micropulido de la reivindicación 1, en donde la solución acuosa de electrolito incluye una concentración de ácido cítrico menor o igual que 300 g/l y una concentración de difluoruro de amonio en el intervalo de 10 g/l a 120 g/l.
8. El método de micropulido de la reivindicación 1,
en donde la solución acuosa de electrolito incluye una concentración de ácido cítrico mayor o igual que 600 g/l y una concentración de difluoruro de amonio menor o igual que 20 g/l;
en donde la temperatura del baño se controla a mayor o igual que 54 °C; y
en donde la corriente se aplica con una densidad de corriente mayor o igual que 538 amperios por metro cuadrado y menor igual que 255.000 amperios por metro cuadrado.
9. Método de retirada controlada y uniforme de material superficial en una pieza de trabajo de metal no ferroso, que comprende:
exponer la superficie a un baño de una solución acuosa de electrolito que incluye una concentración de ácido cítrico menor o igual que 600 g/l y una concentración de difluoruro de amonio menor o igual que 120 g/l, y que tiene no más de 3,35 g/l de un ácido fuerte;
controlar la temperatura del baño para que sea mayor o igual que 71 °C;
conectar la pieza de trabajo al ánodo de una fuente de alimentación de CC y sumergir un cátodo de la fuente de alimentación de CC en el baño; y
aplicar una corriente a través del baño.
10. El método de la reivindicación 9, en donde la corriente aplicada es menor o igual que 1076 amperios por metro cuadrado.

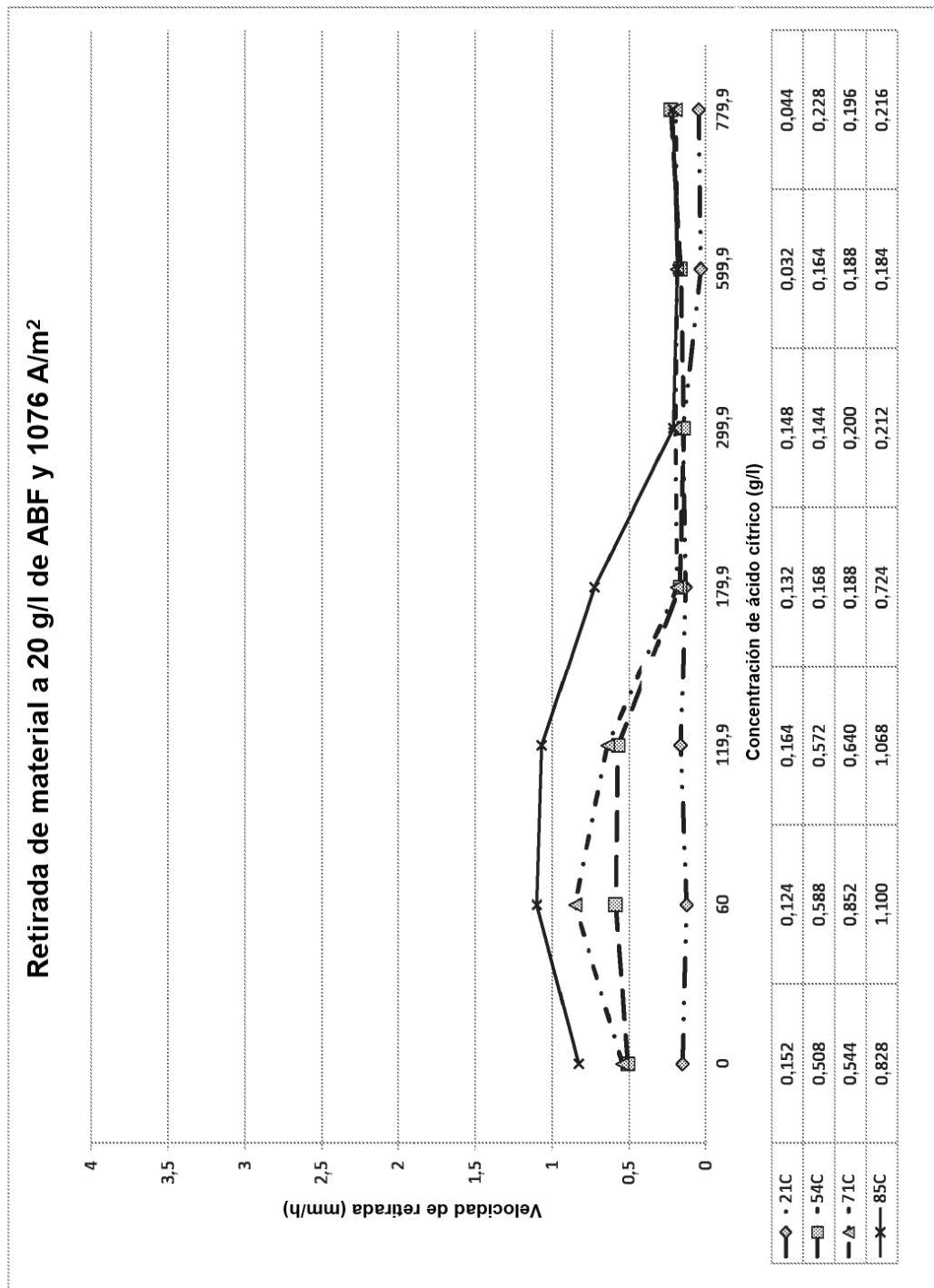


FIG. 1A

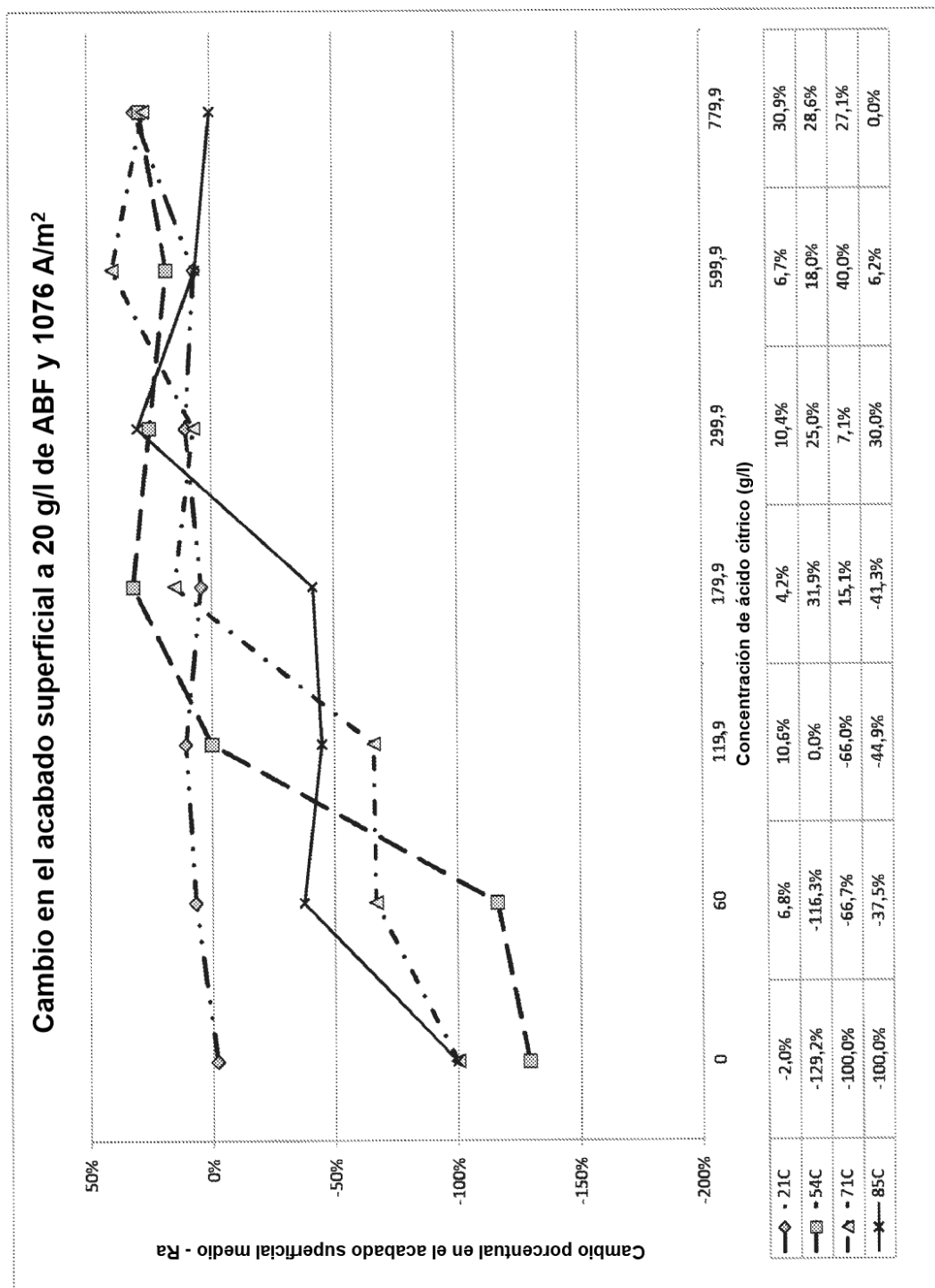


FIG. 1B

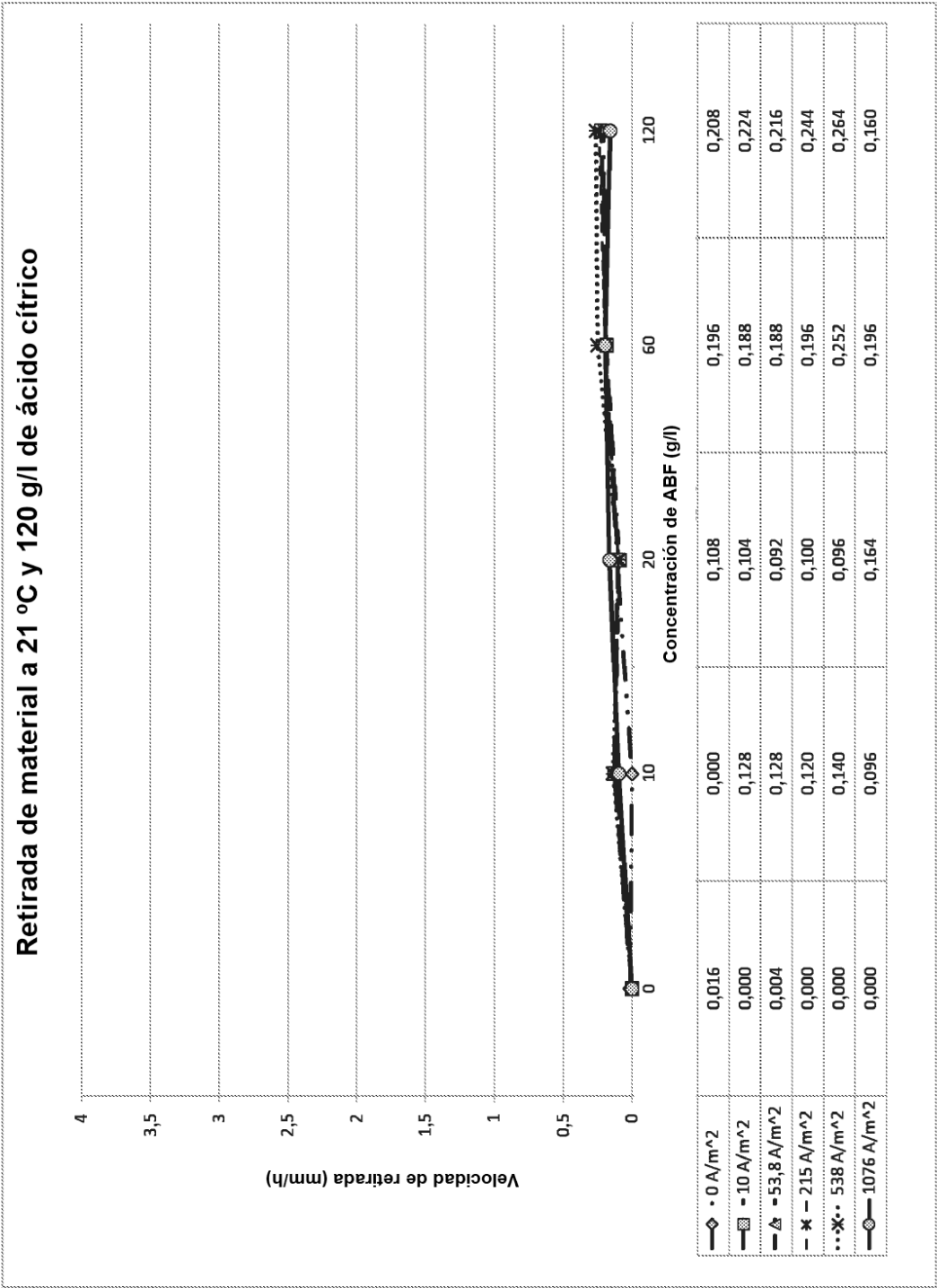


FIG. 2A

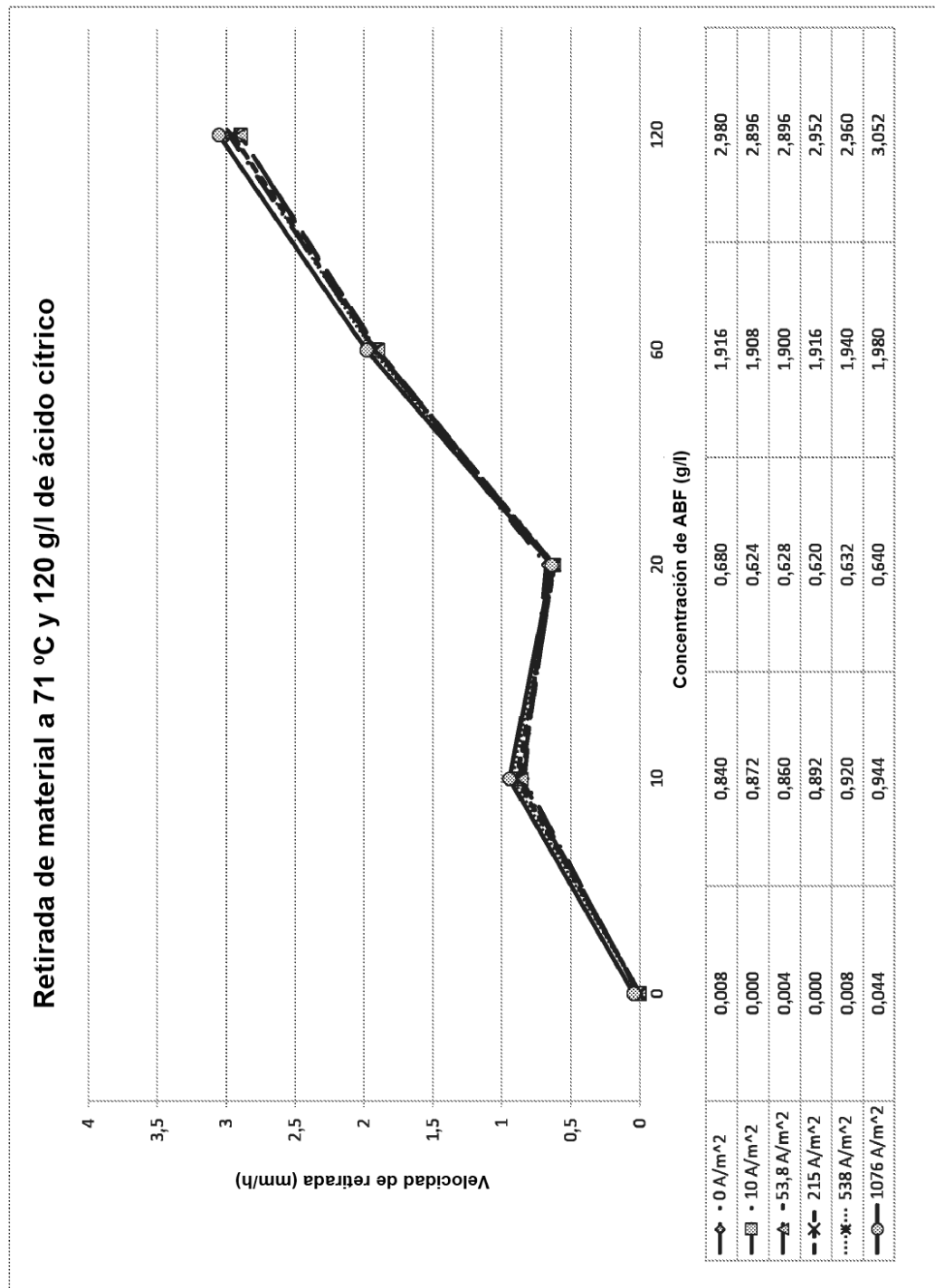


FIG. 2B

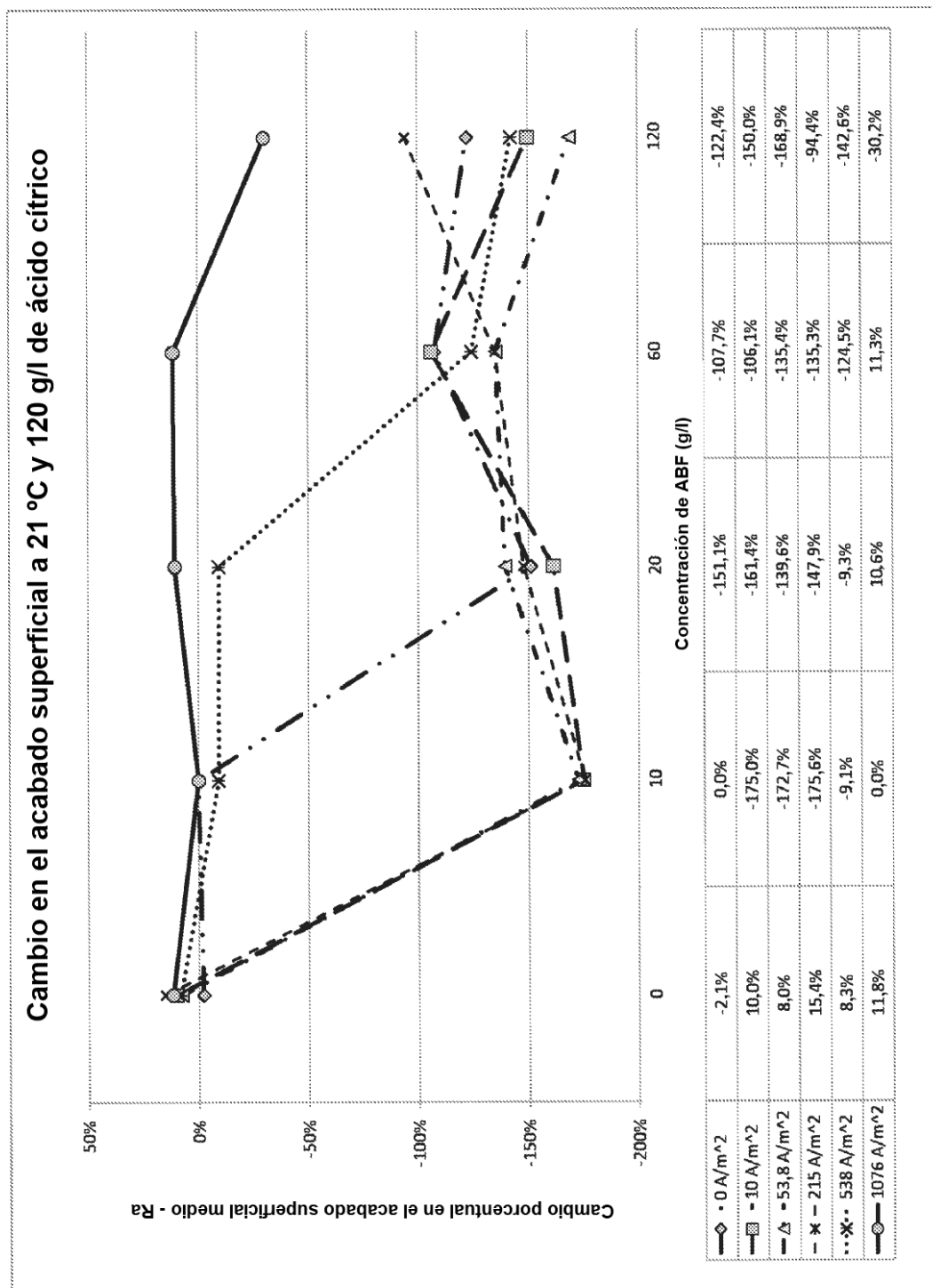


FIG. 2C

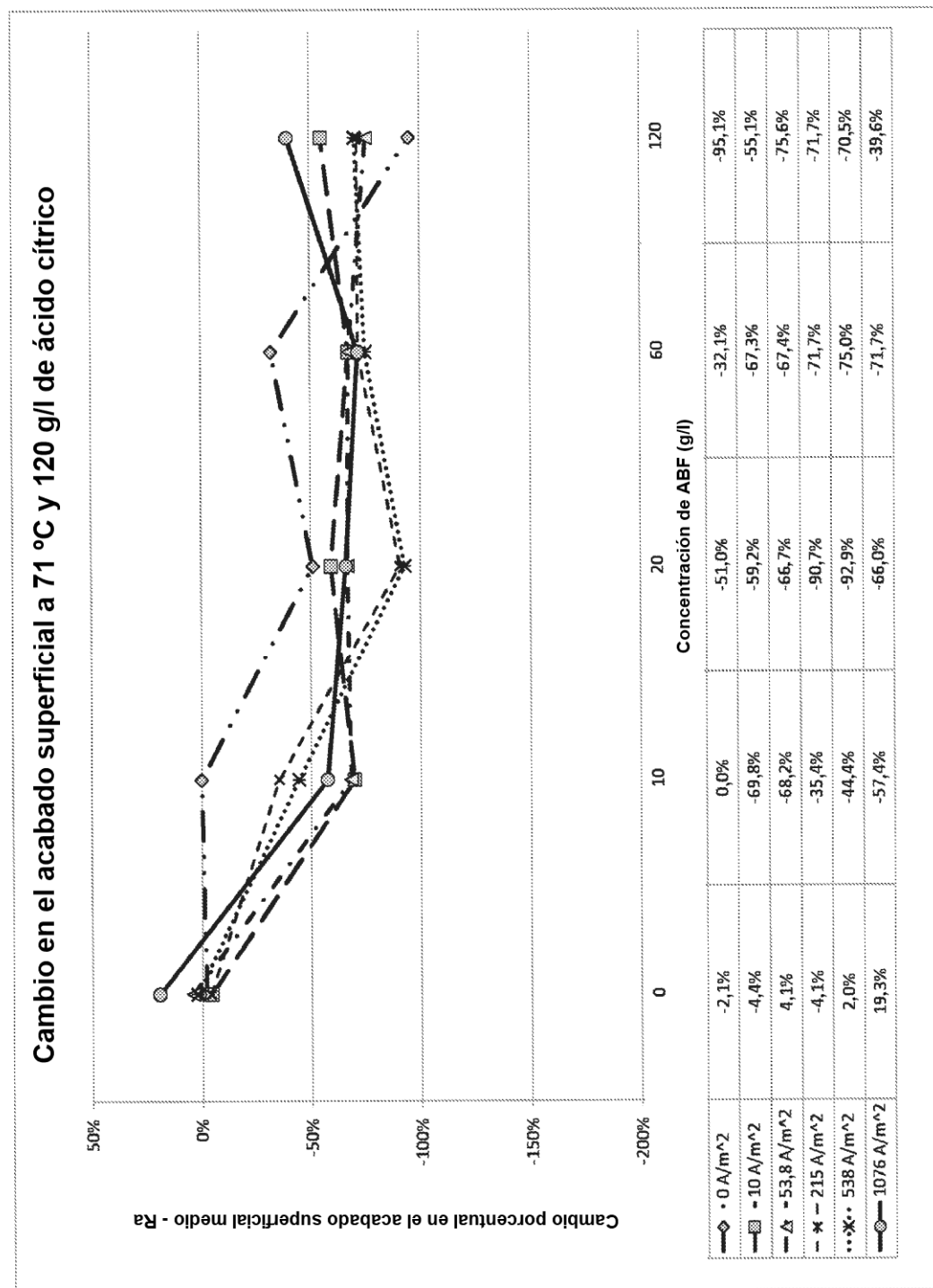


FIG. 2D

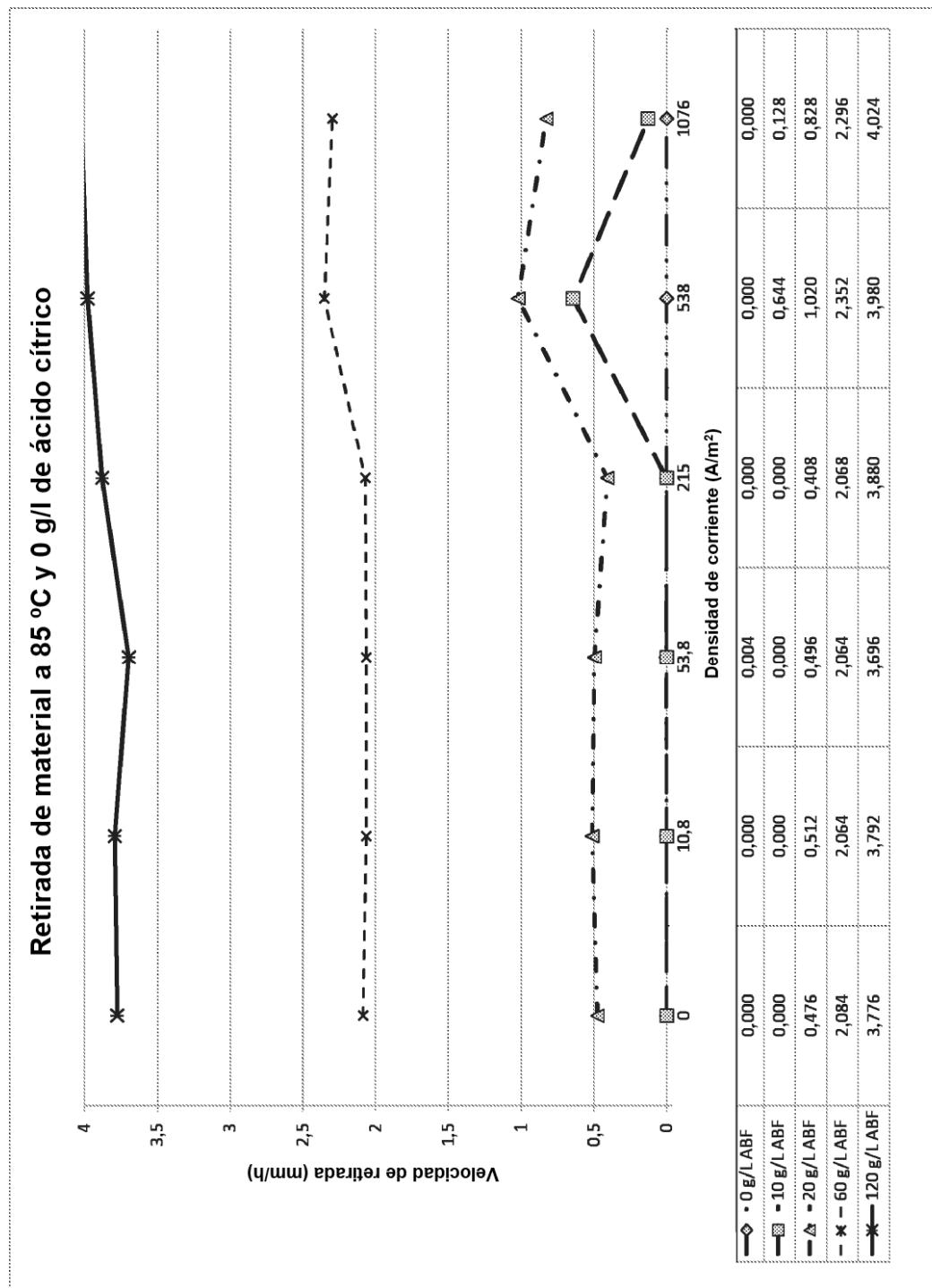


FIG. 2E

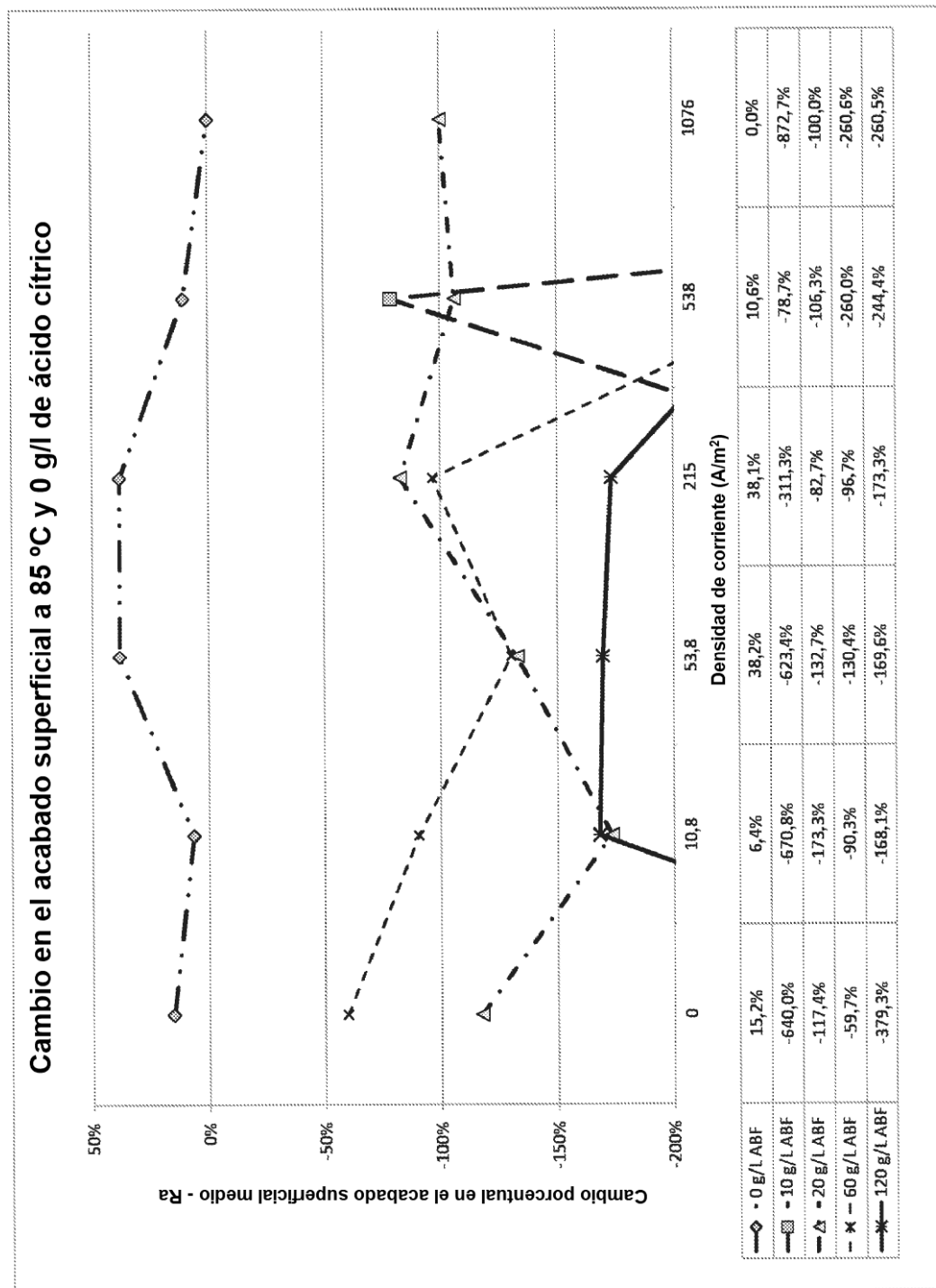


FIG. 2F

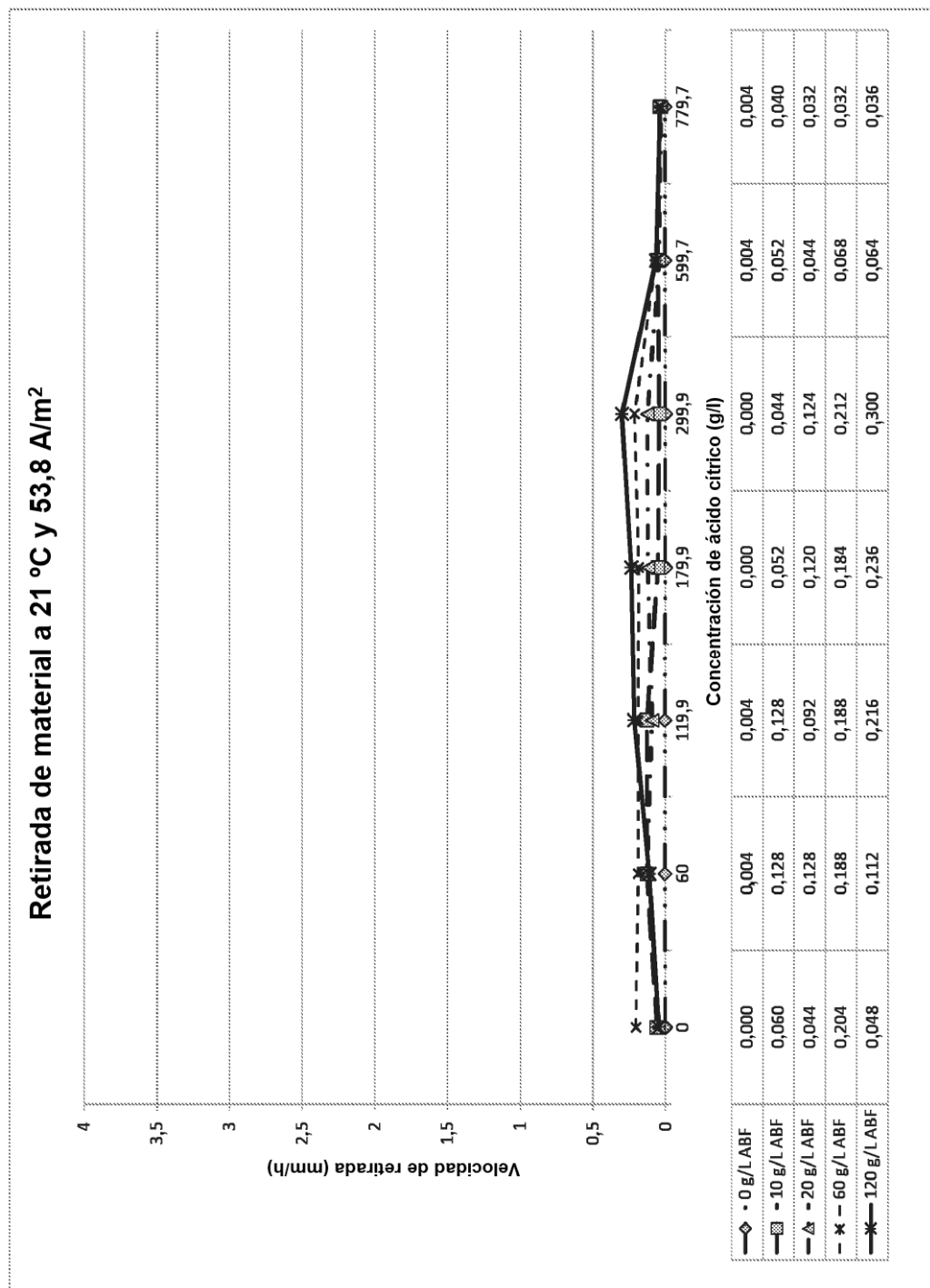


FIG. 3A

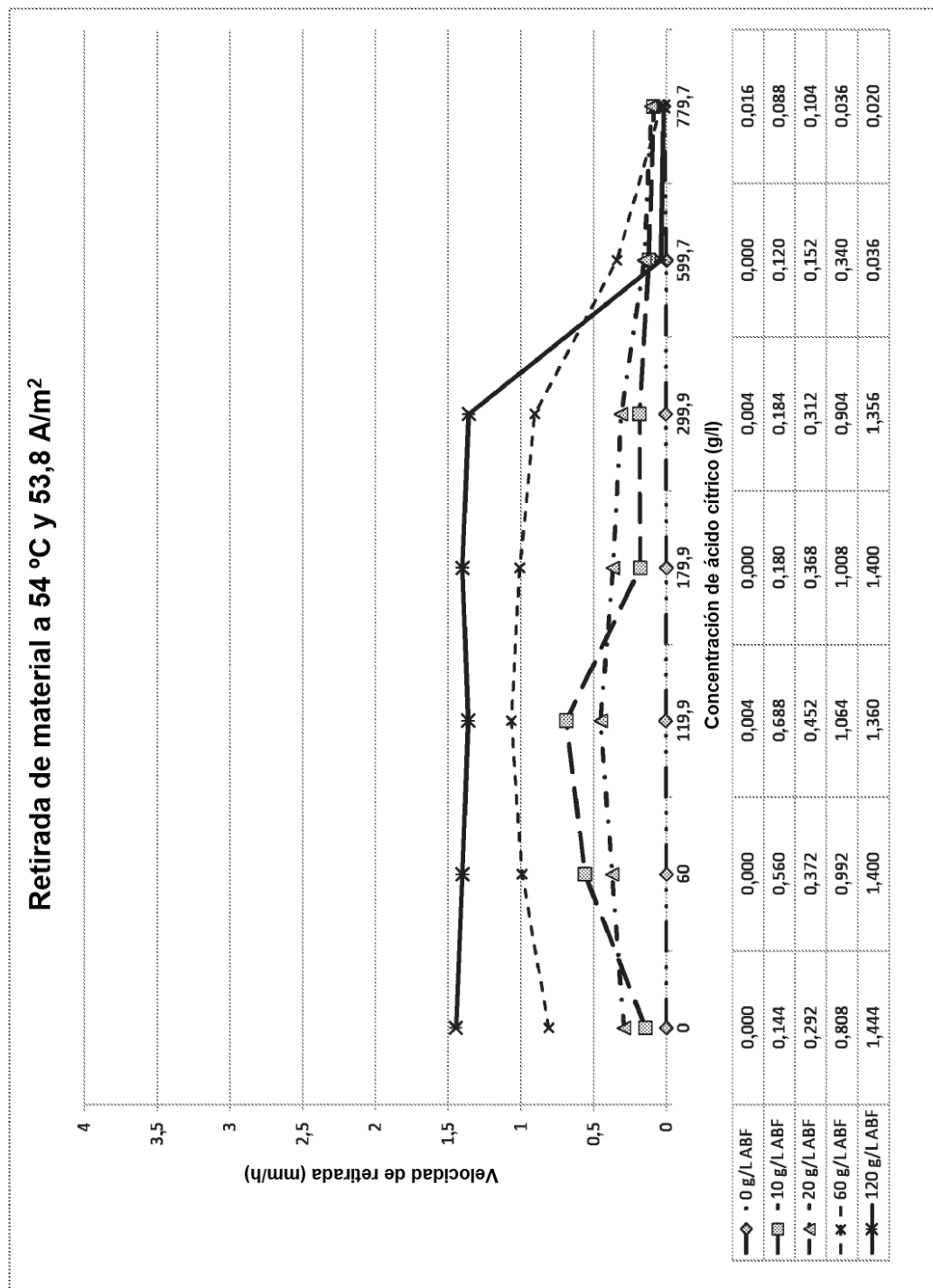


FIG. 3B

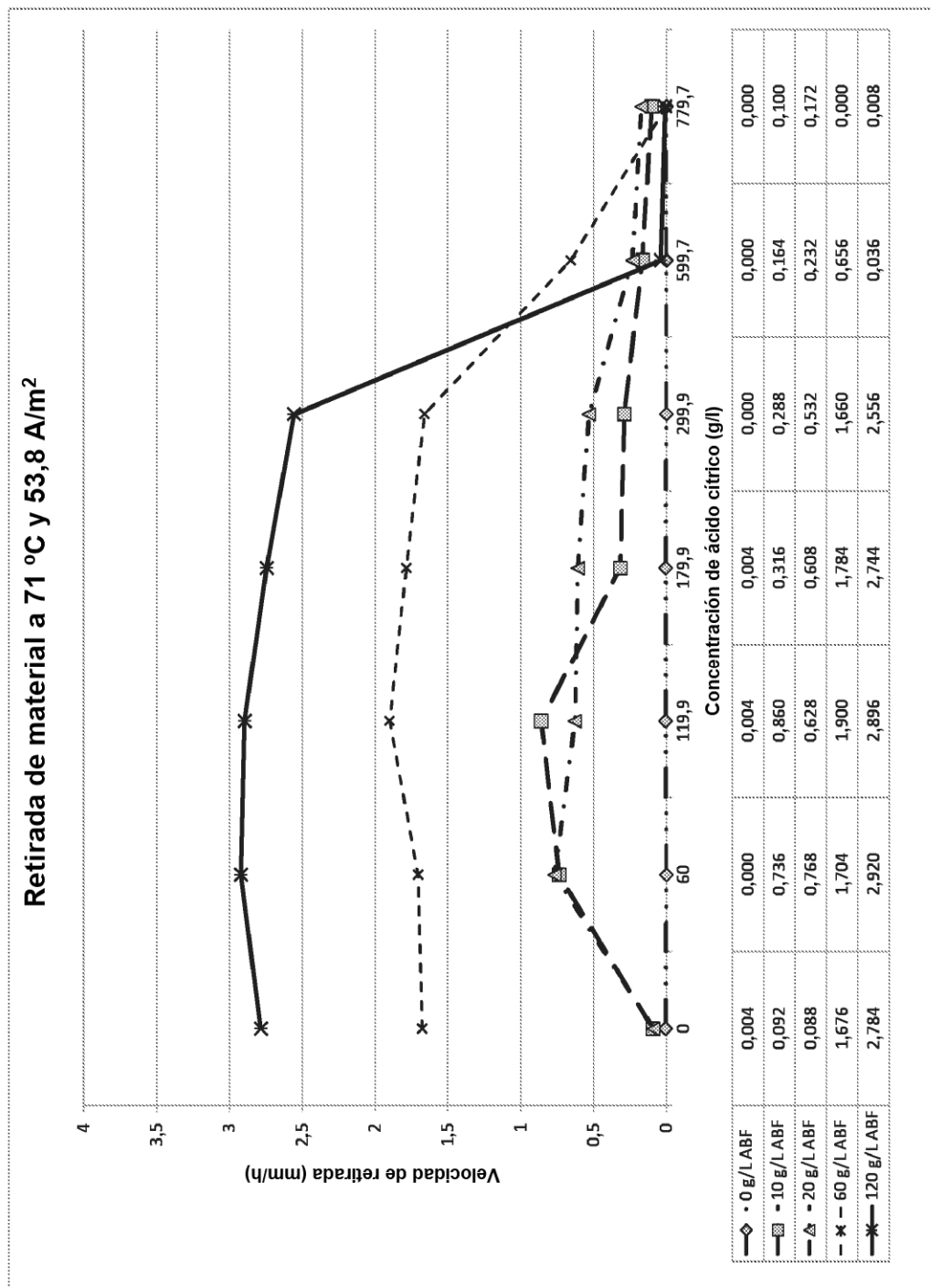


FIG. 3C

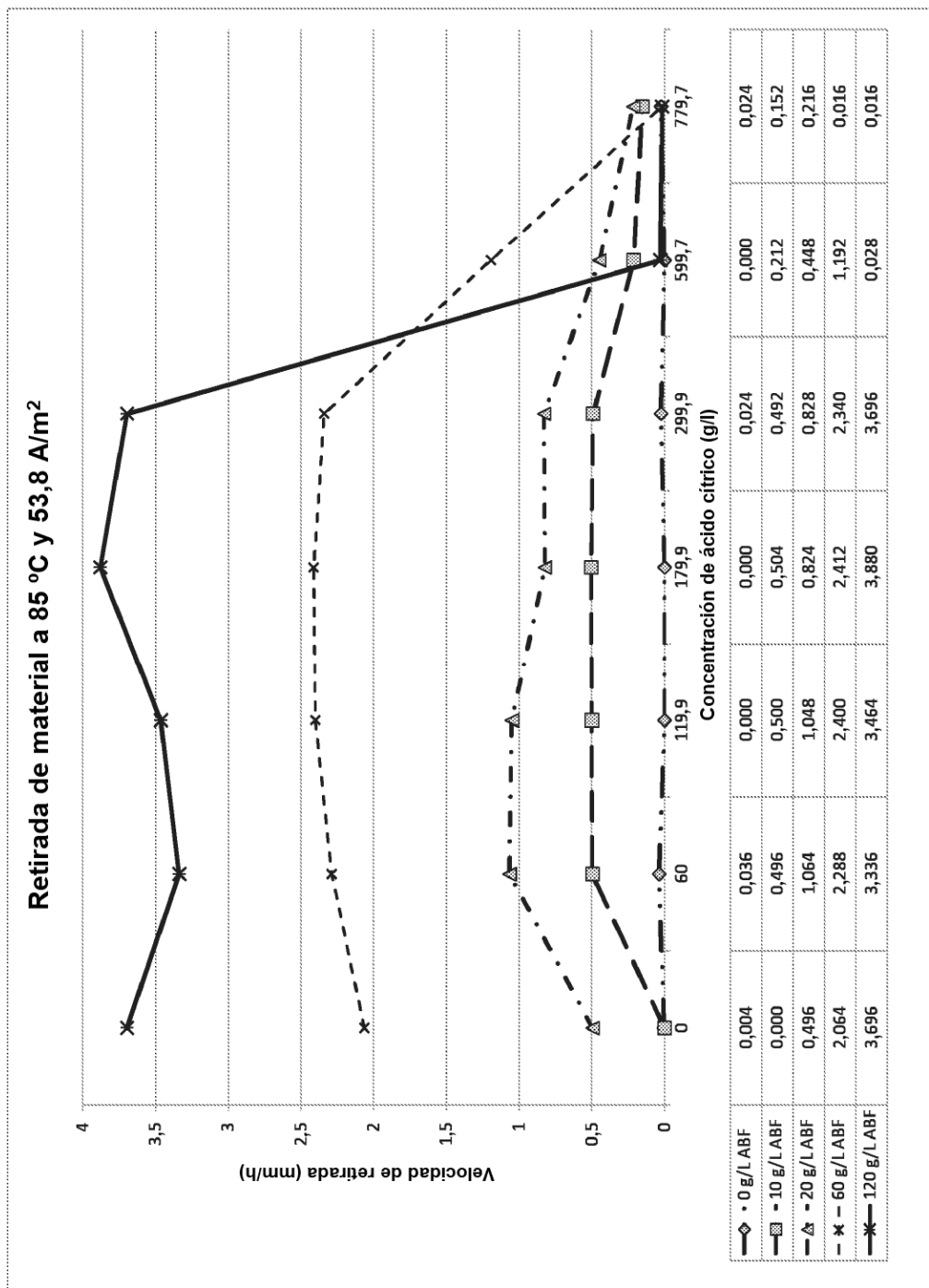


FIG. 3D

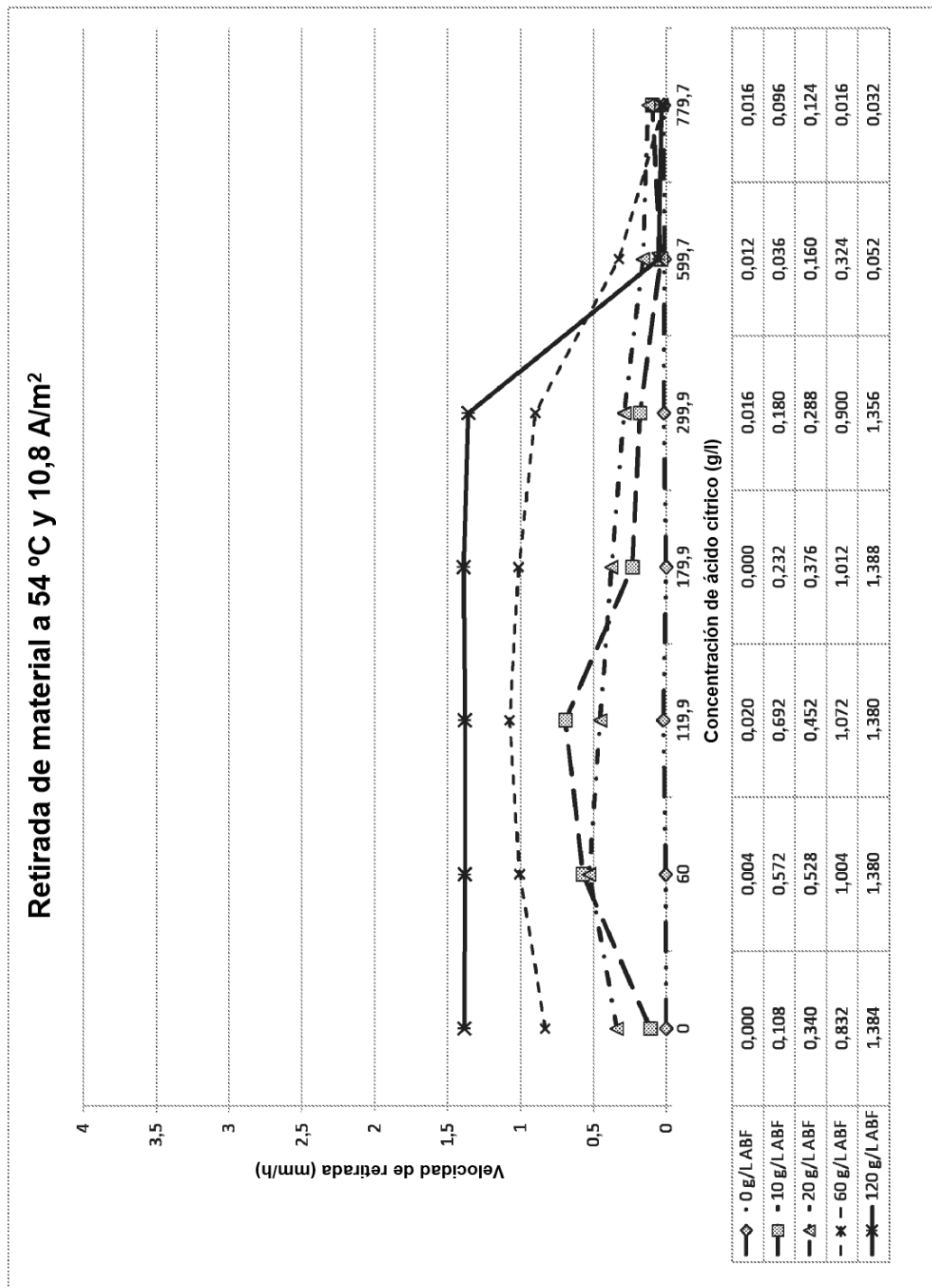


FIG. 4A

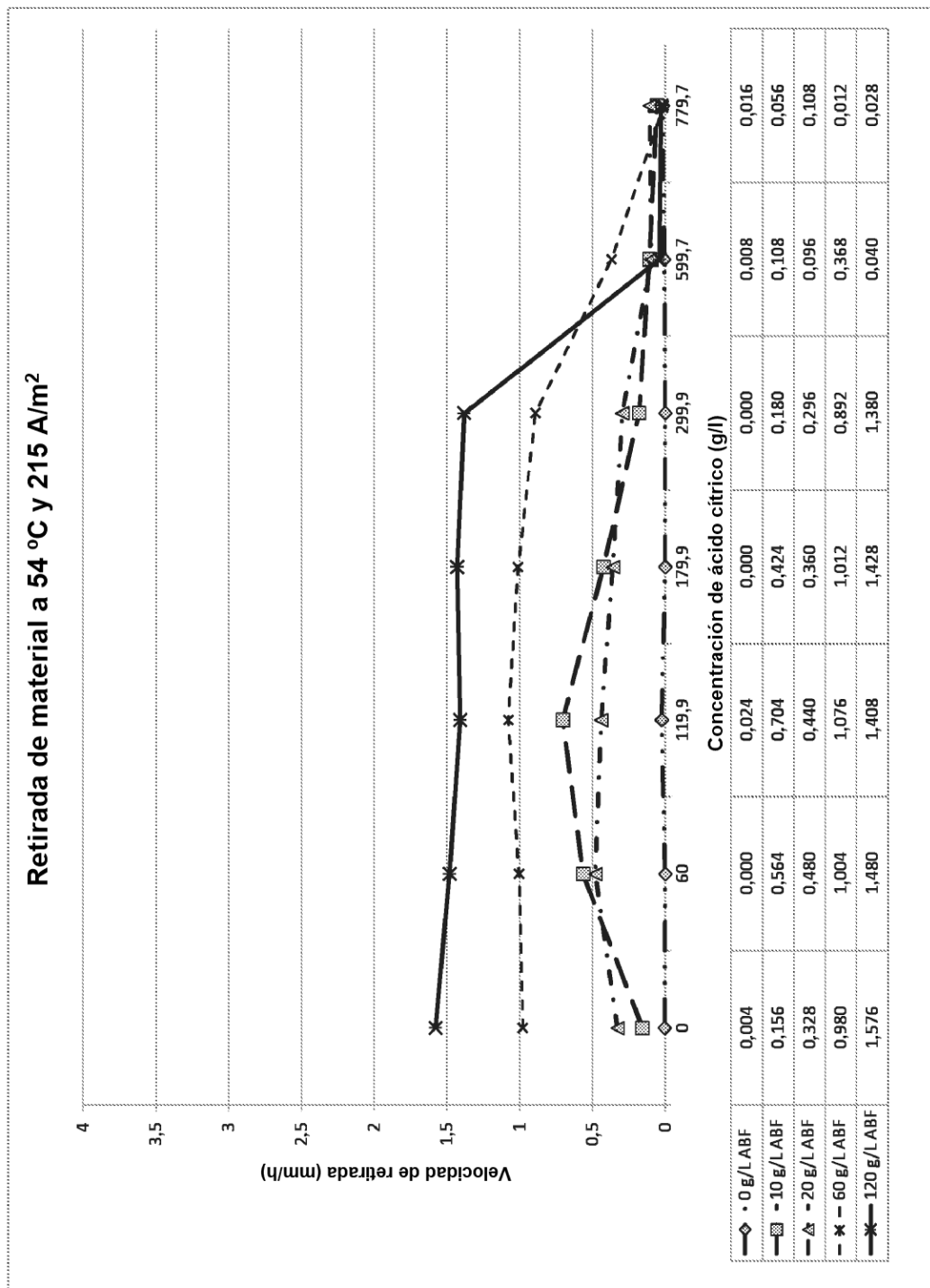


FIG. 4B

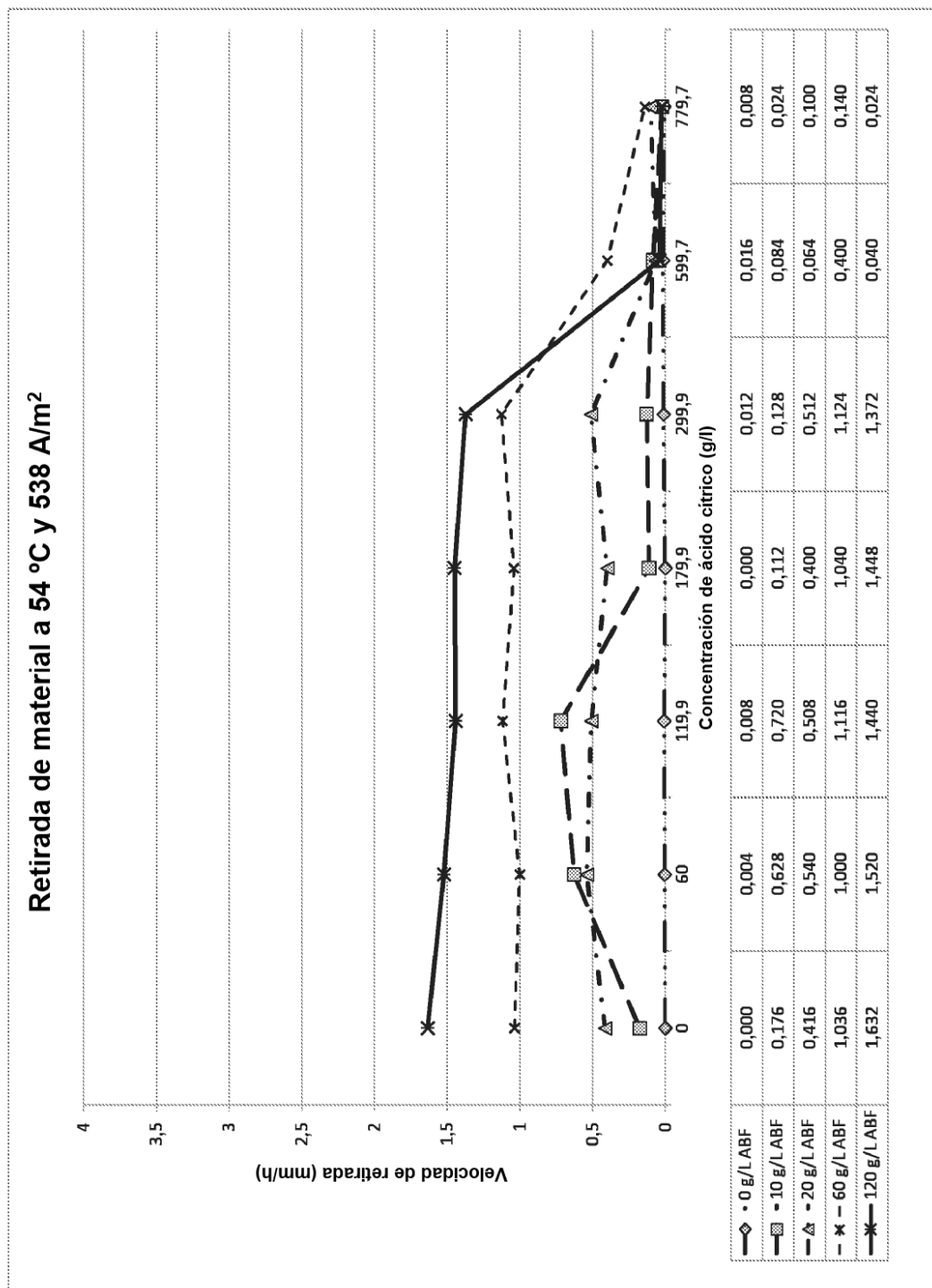


FIG. 4C

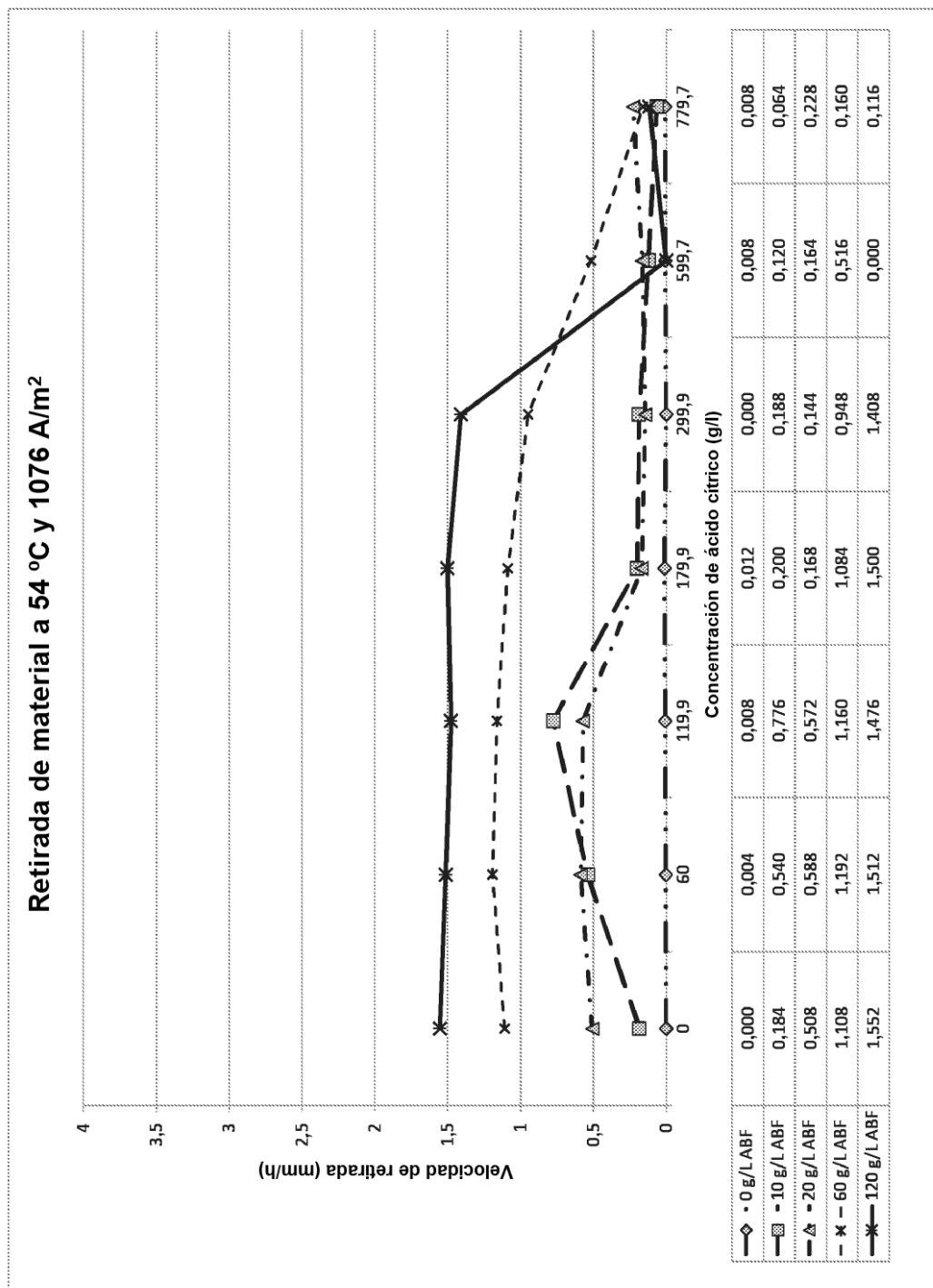


FIG. 4D

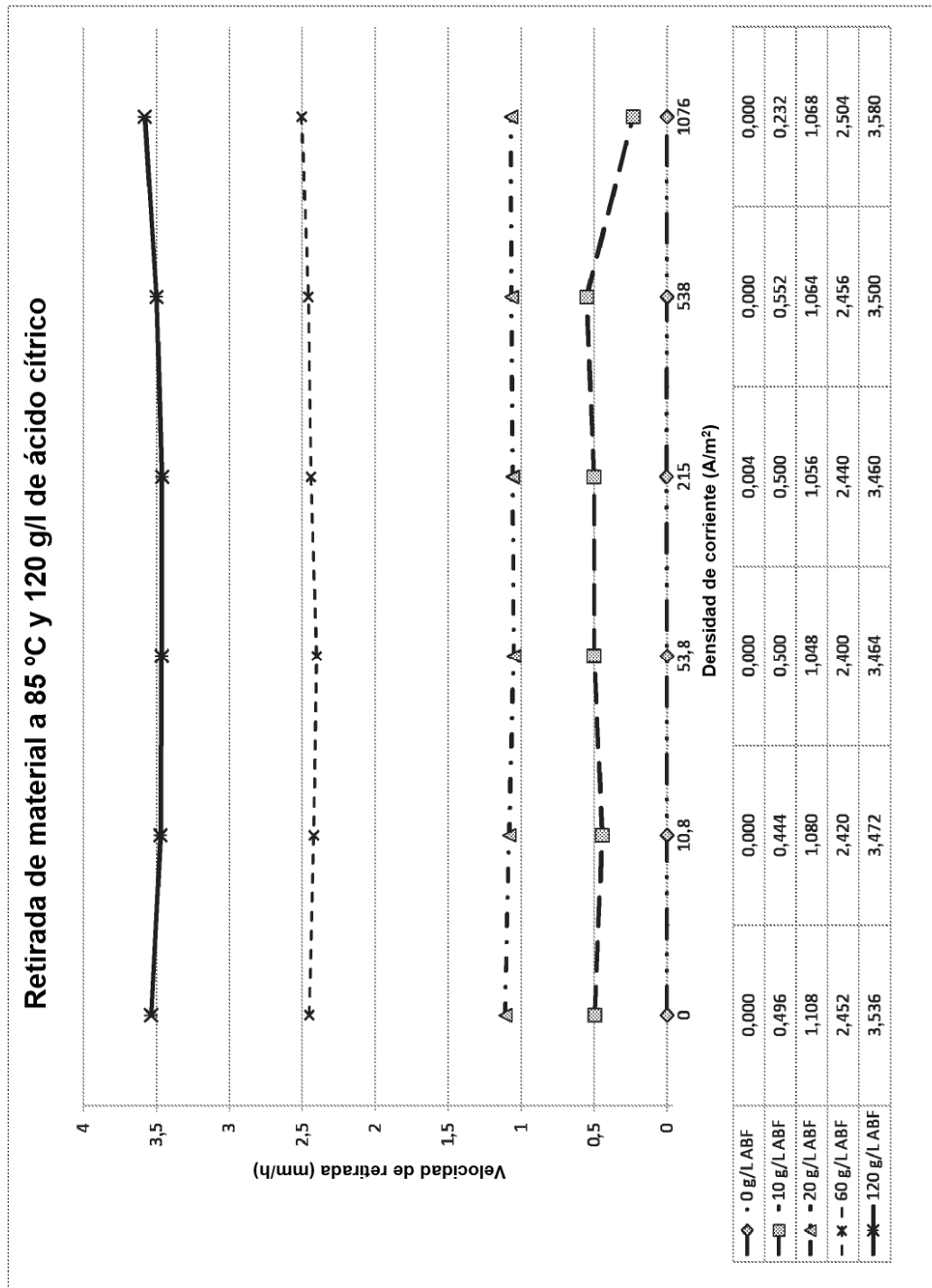


FIG. 4E

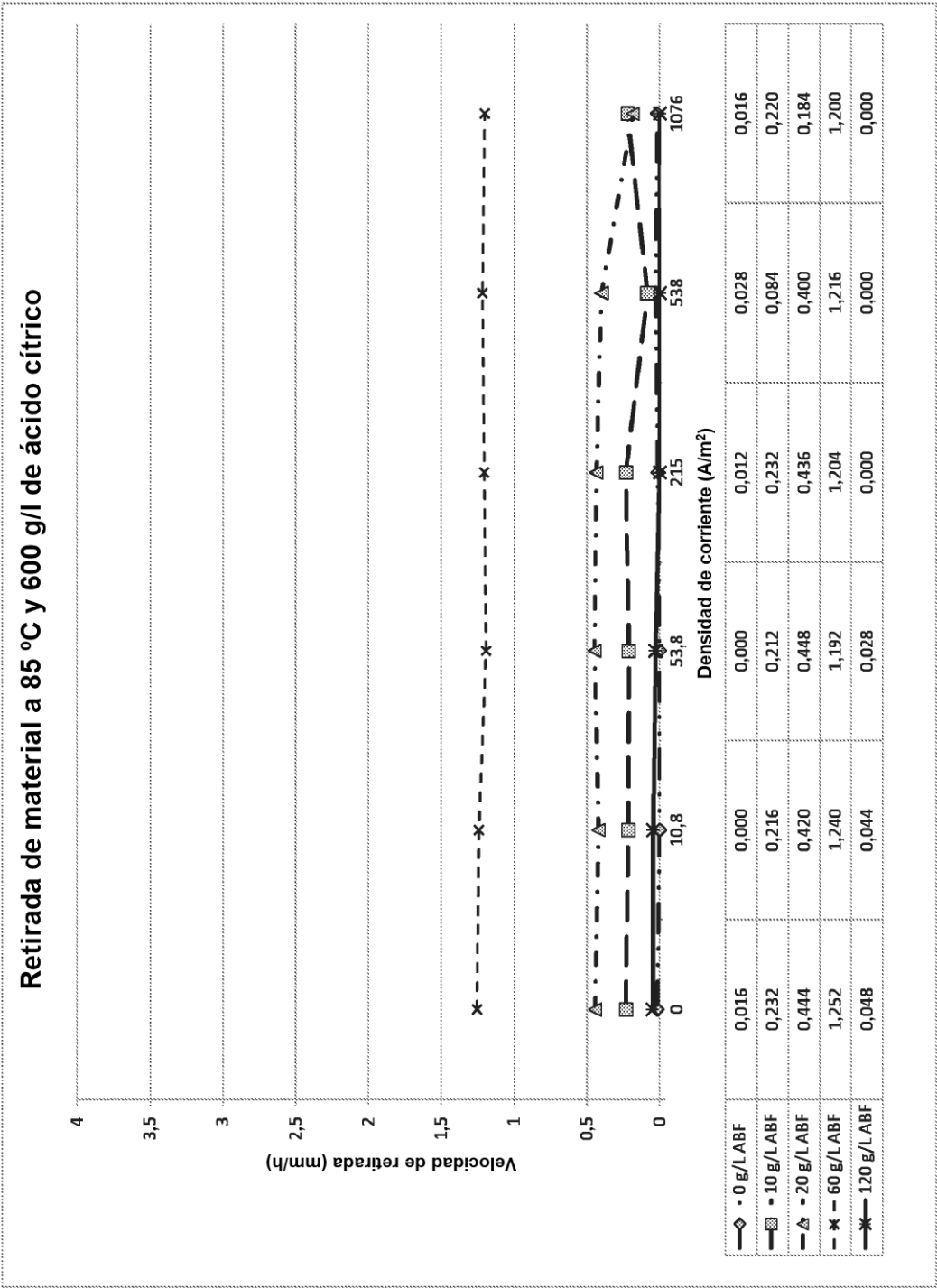


FIG. 4F

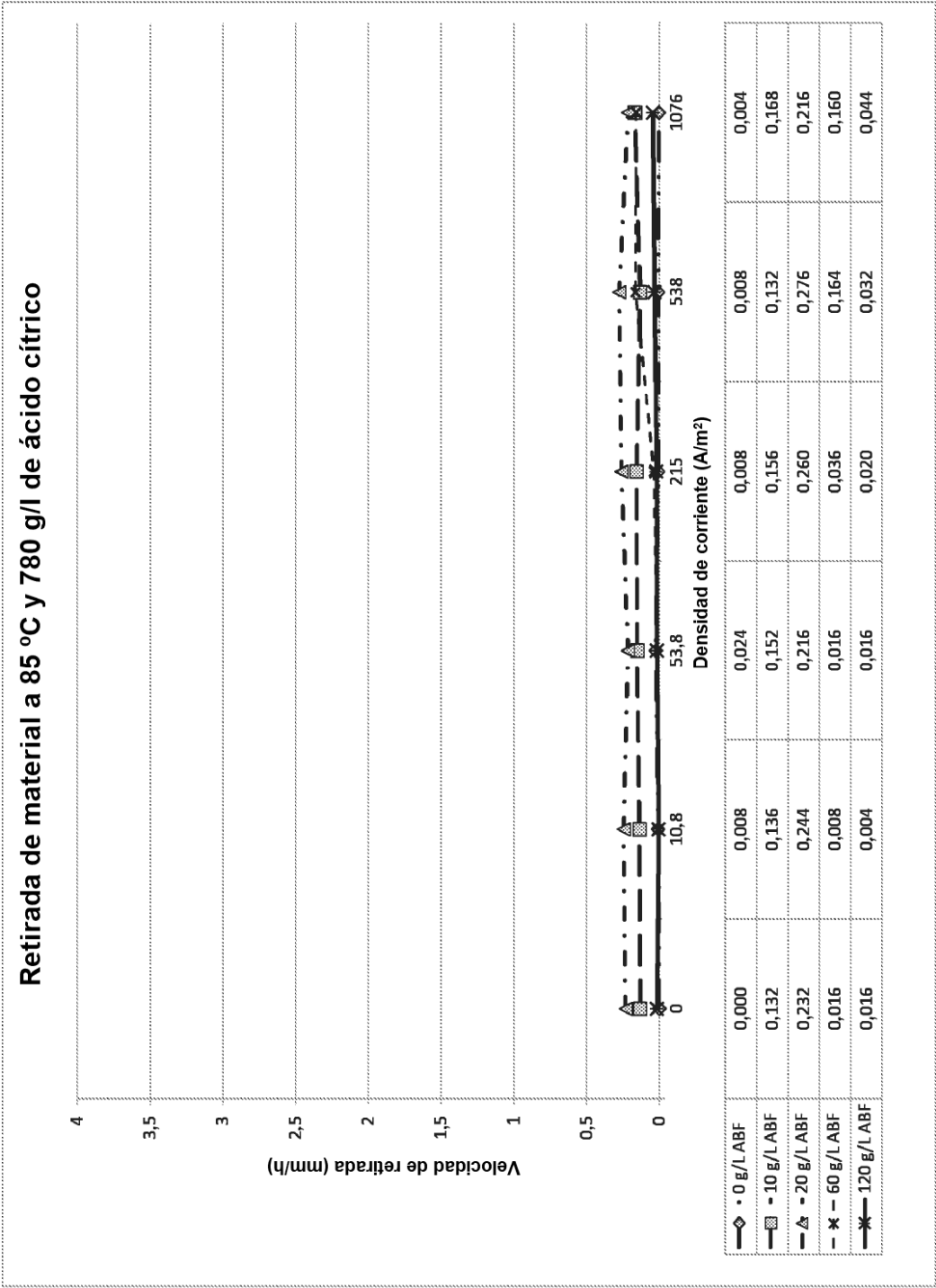


FIG. 4G

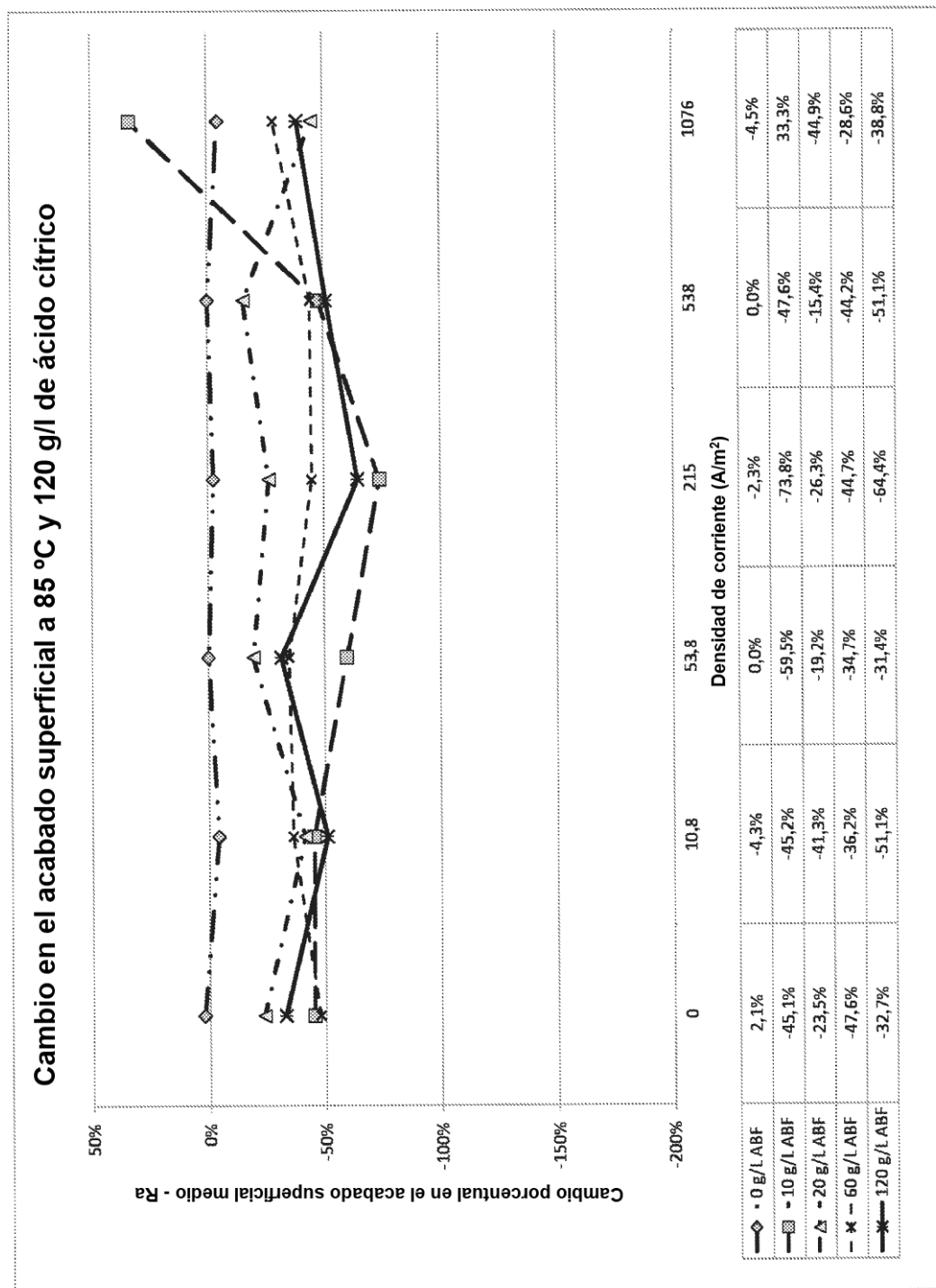


FIG. 4H

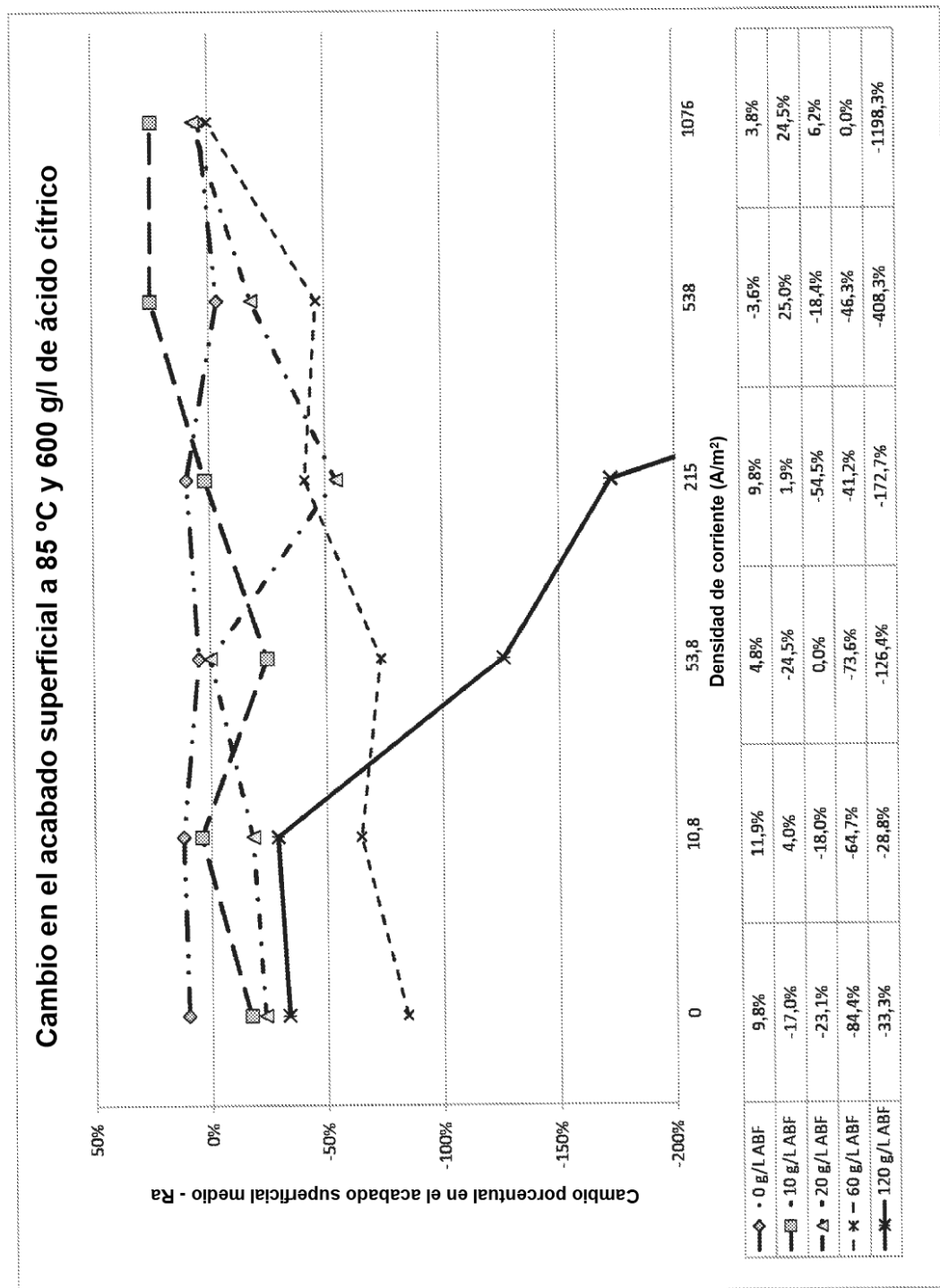


FIG. 4I

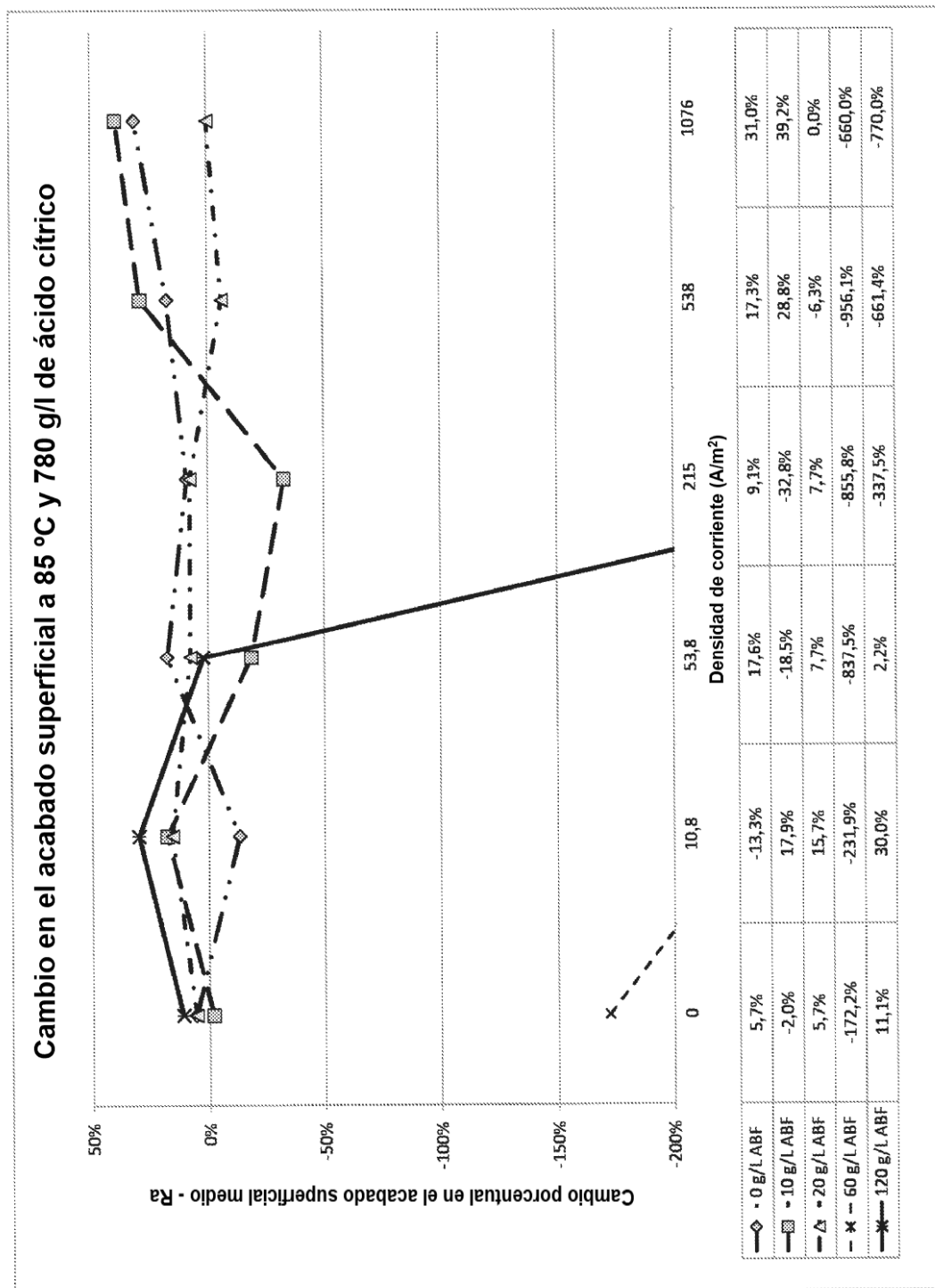


FIG. 4J

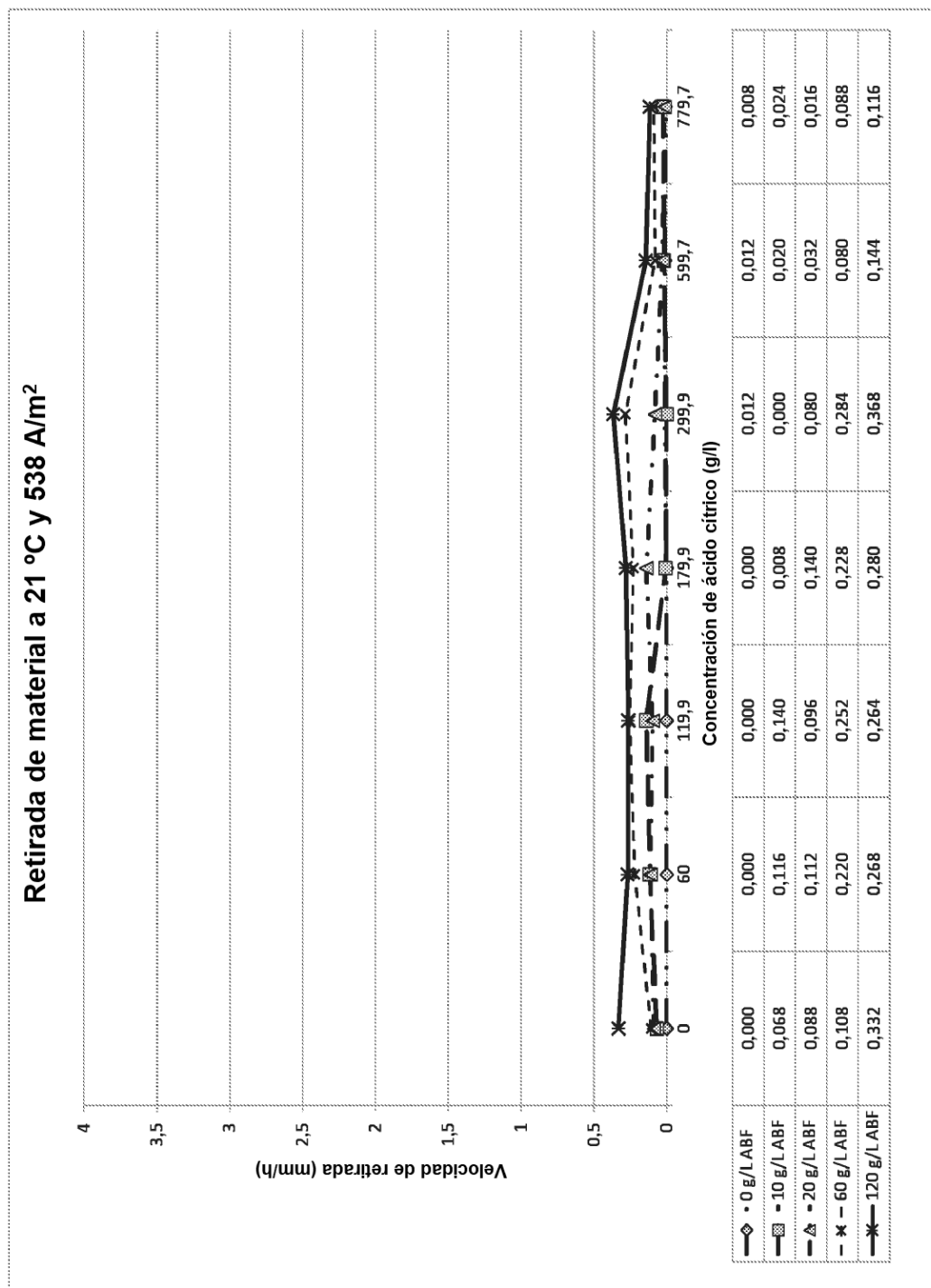


FIG. 5A

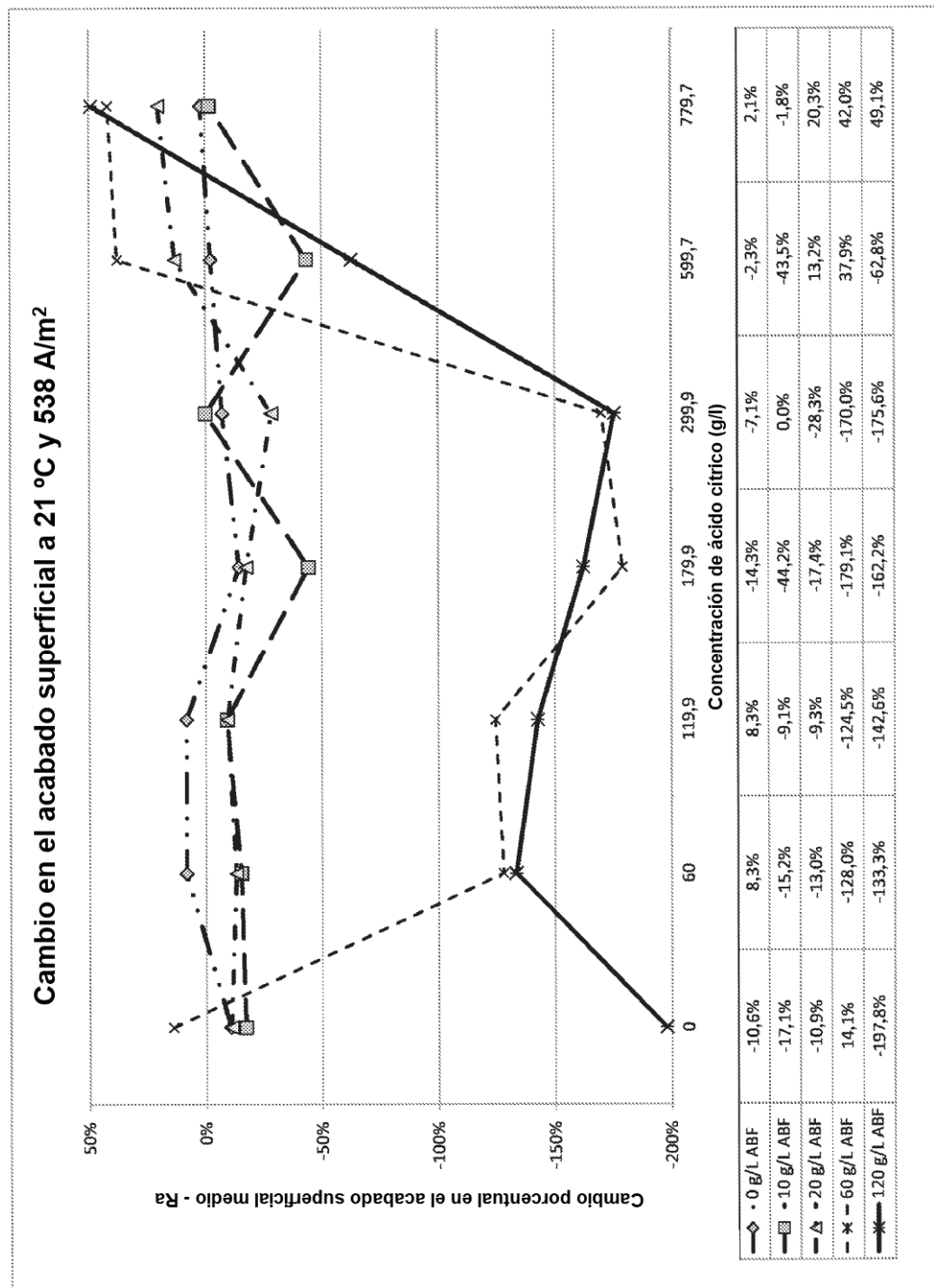


FIG. 5B

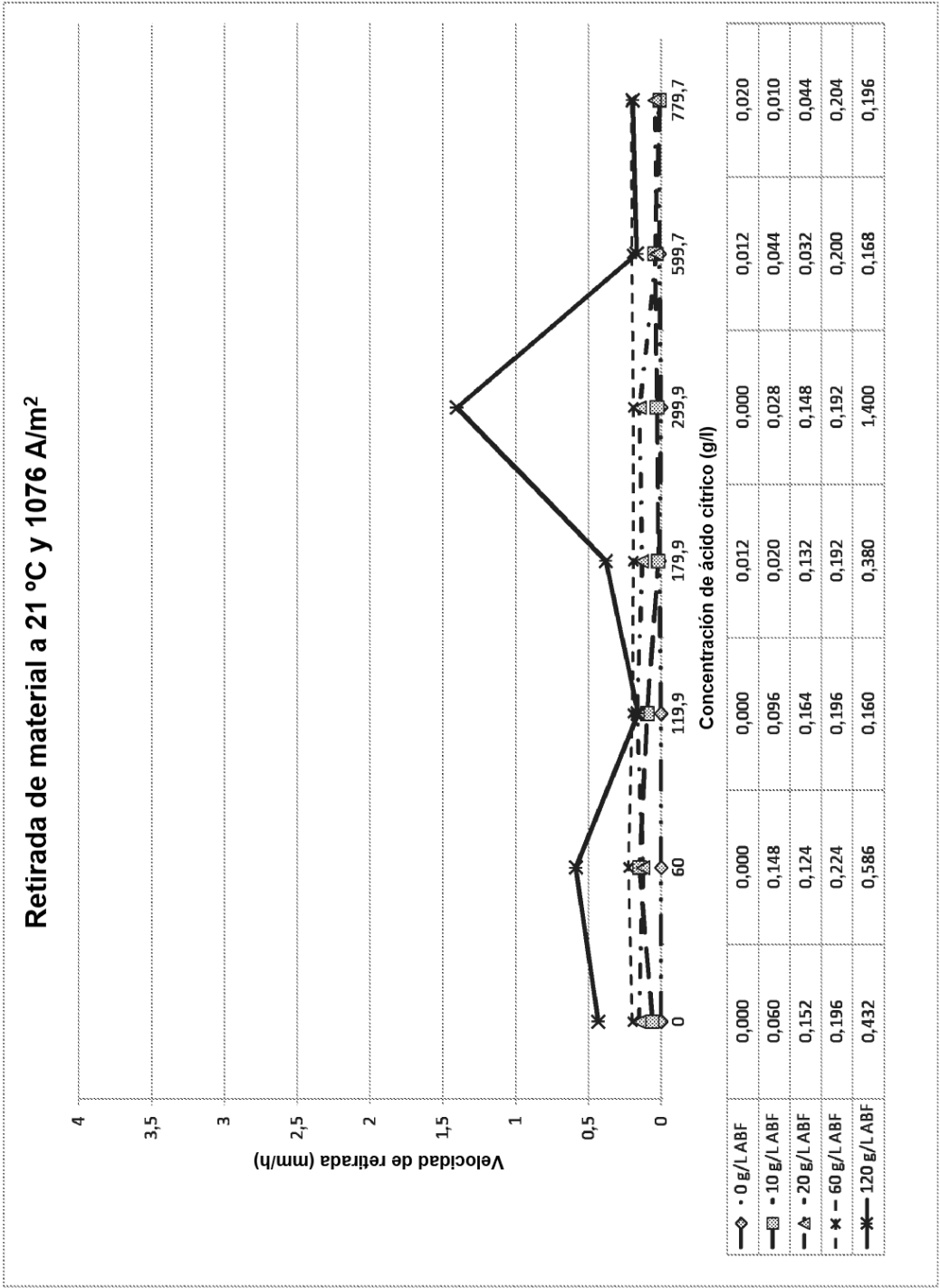


FIG. 6A

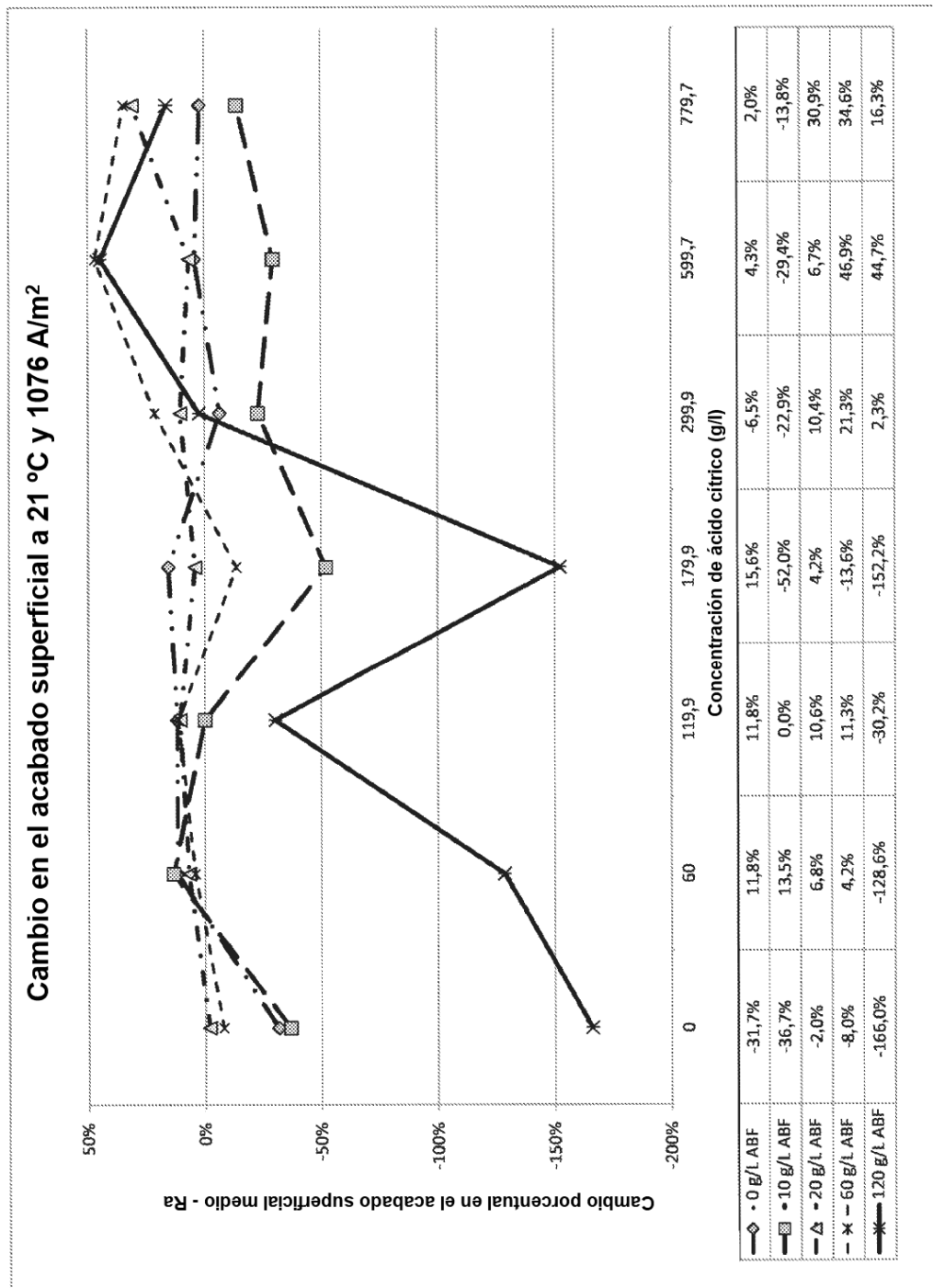


FIG. 6B

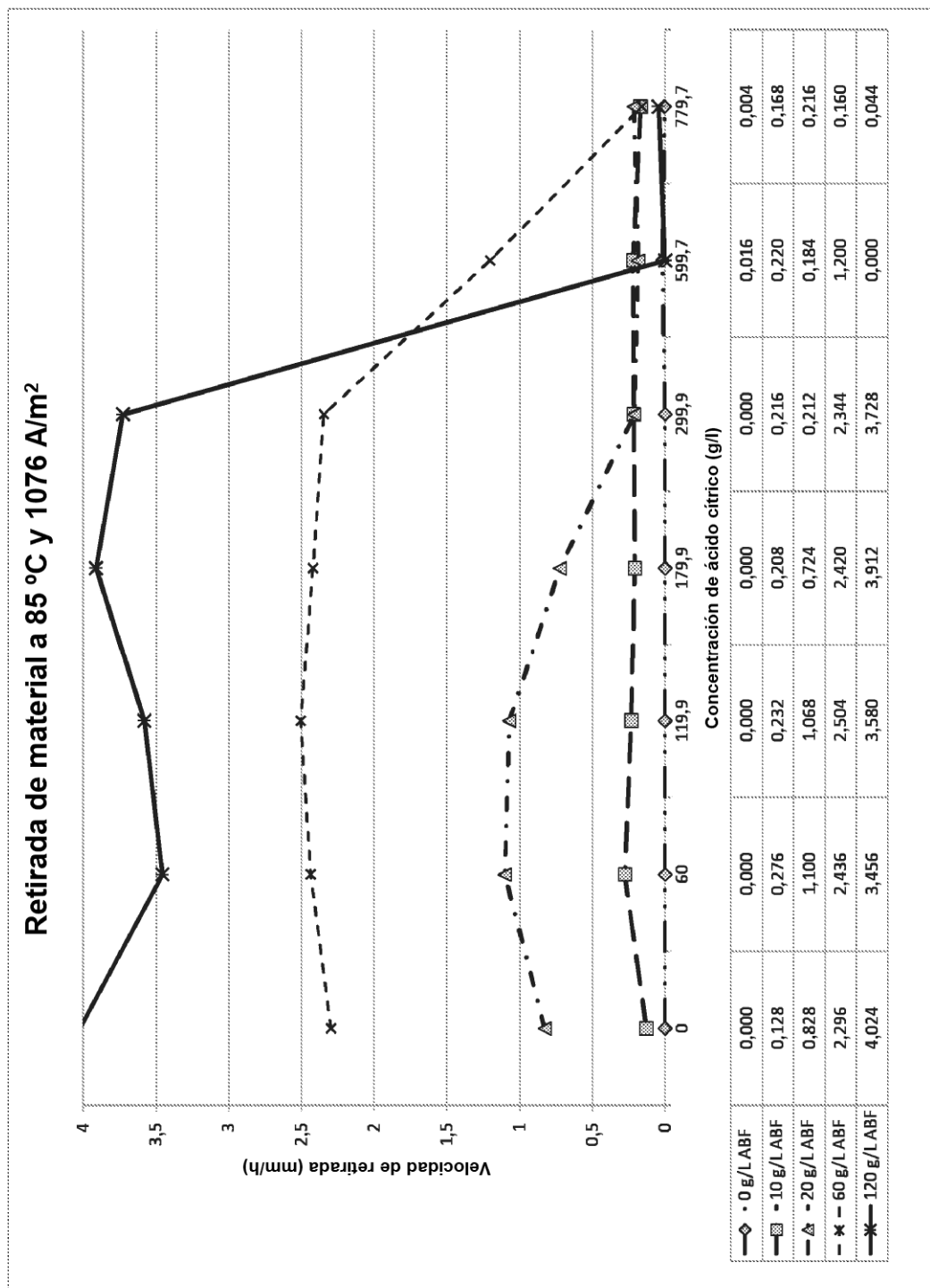


FIG. 7A

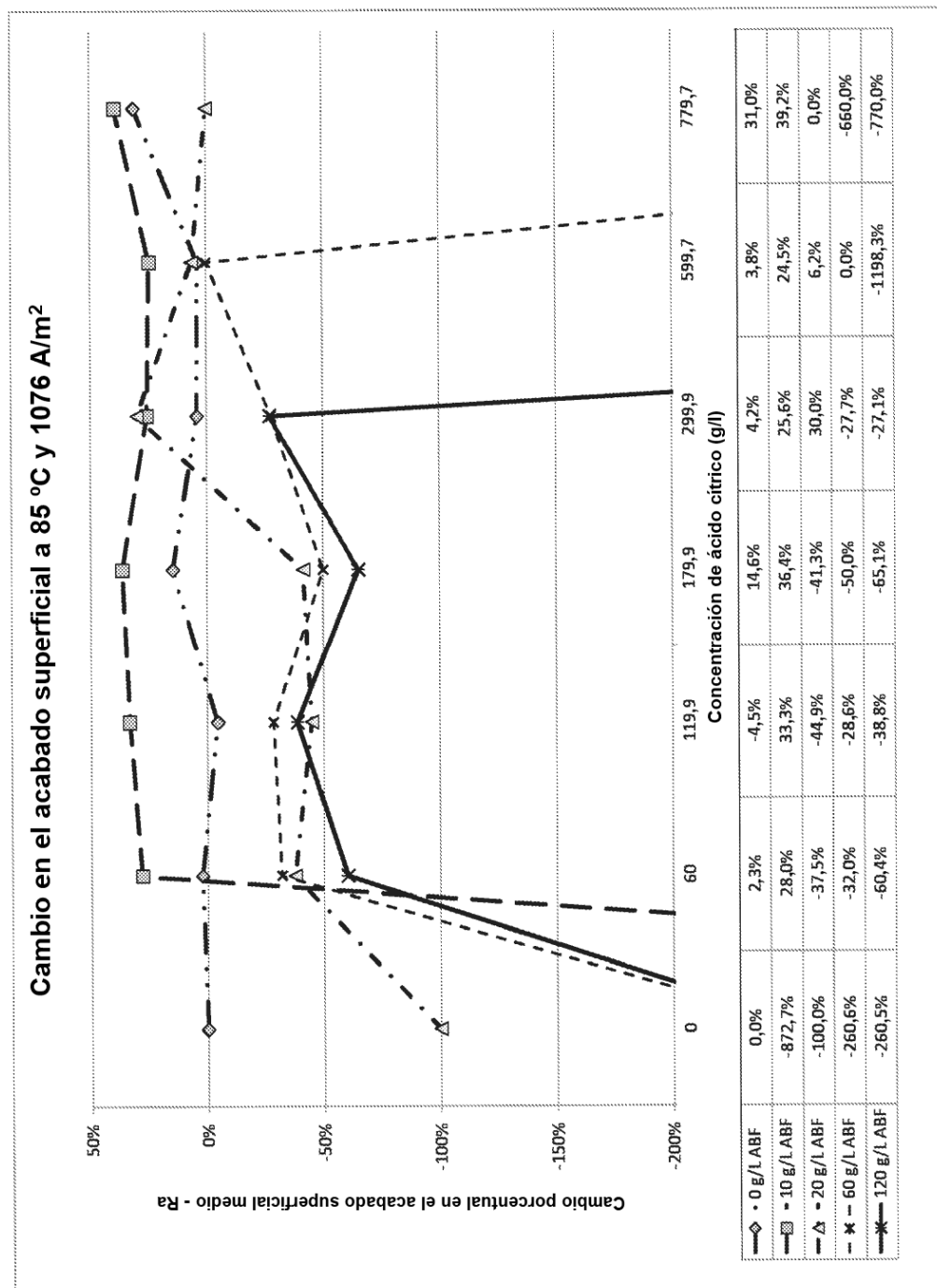


FIG. 7B

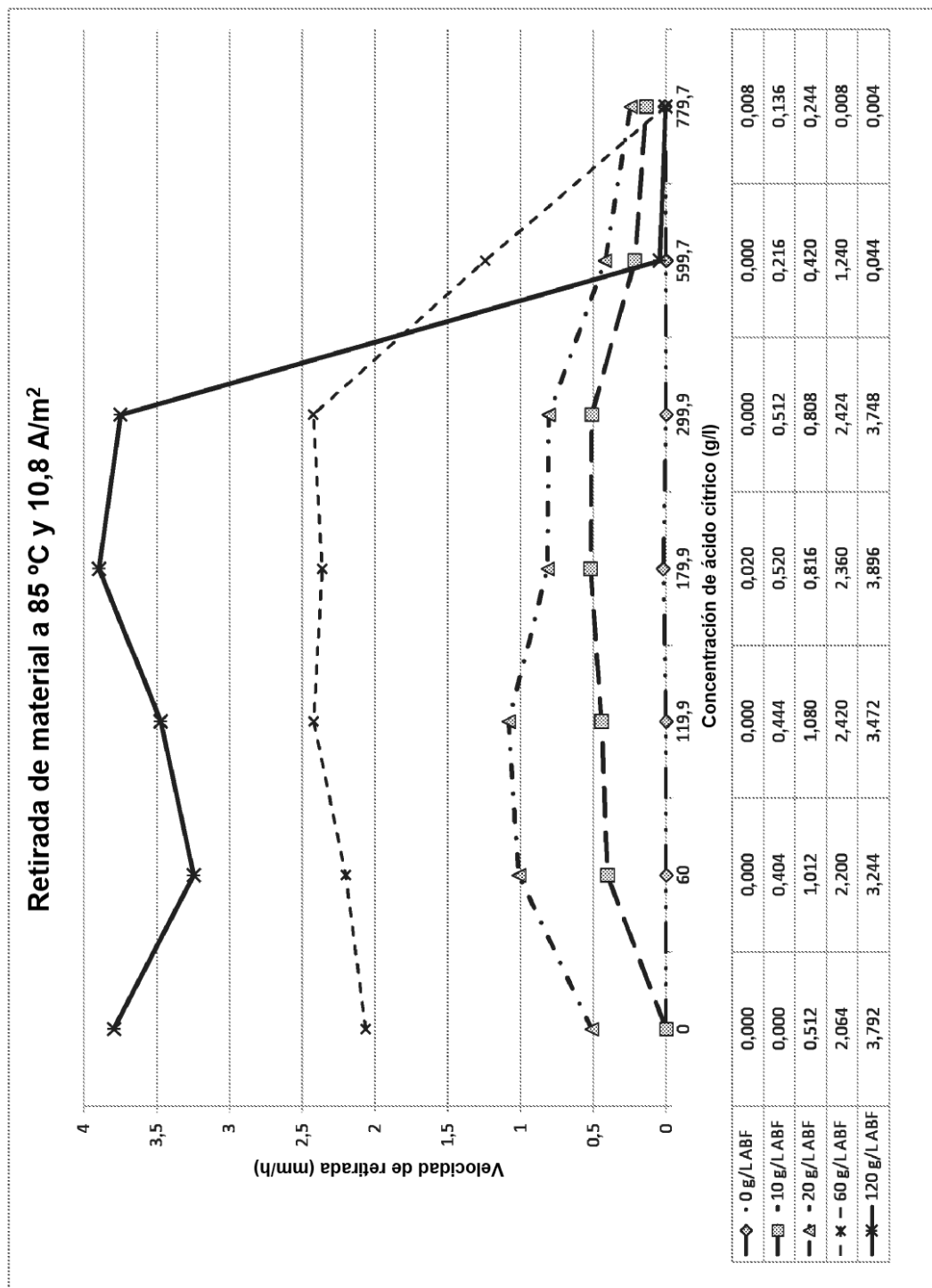


FIG. 8A

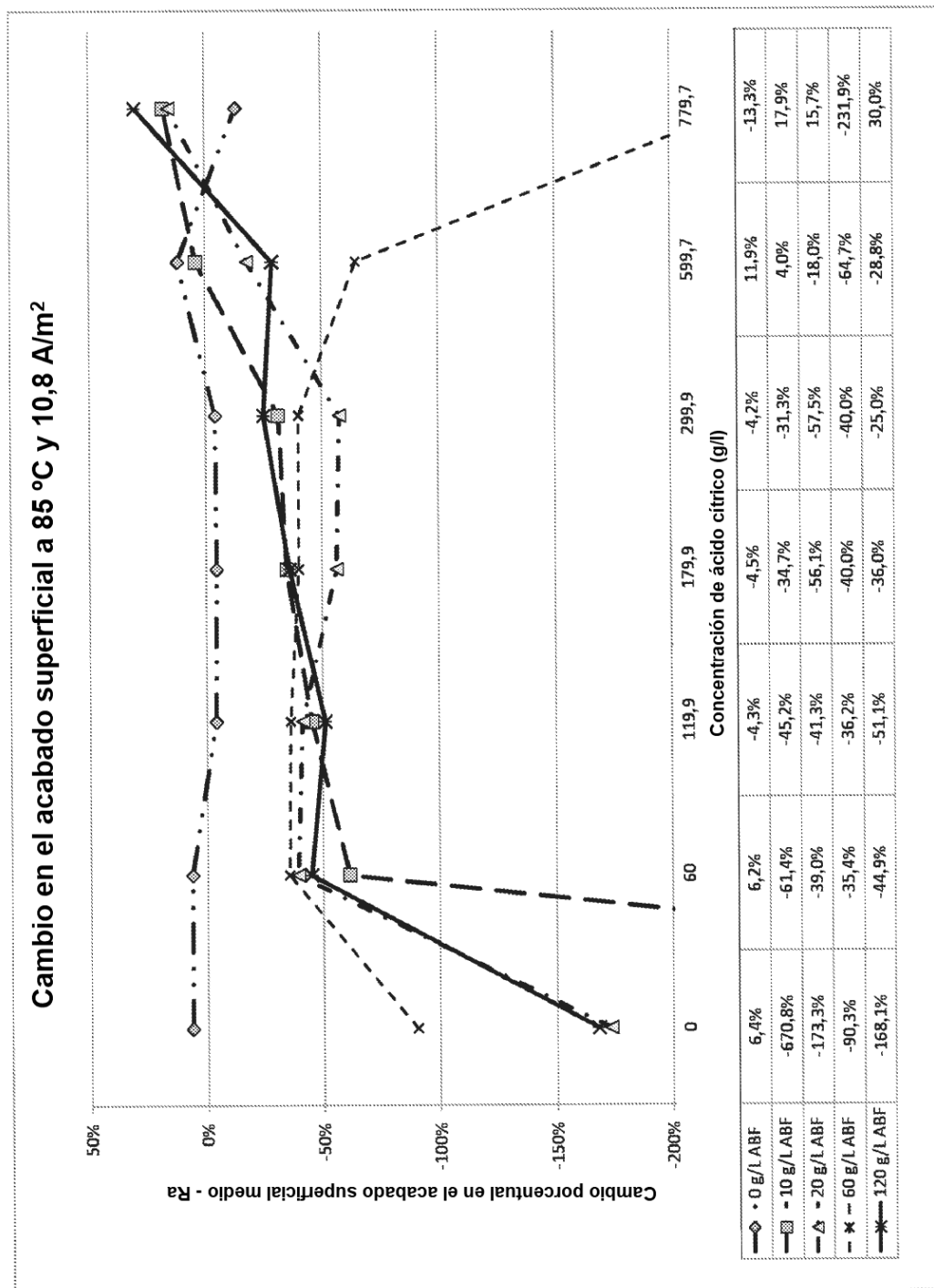


FIG. 8B

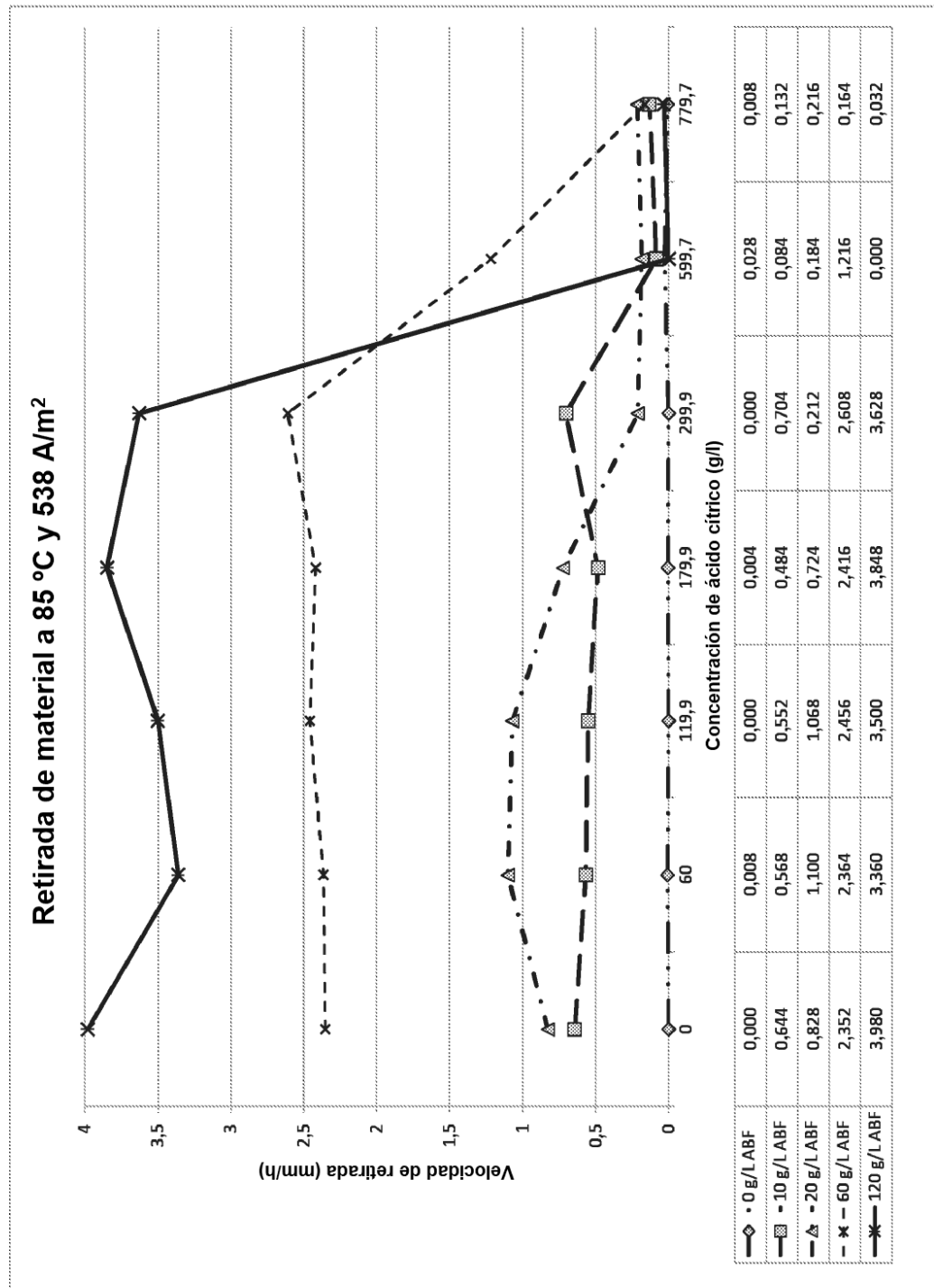


FIG. 9A

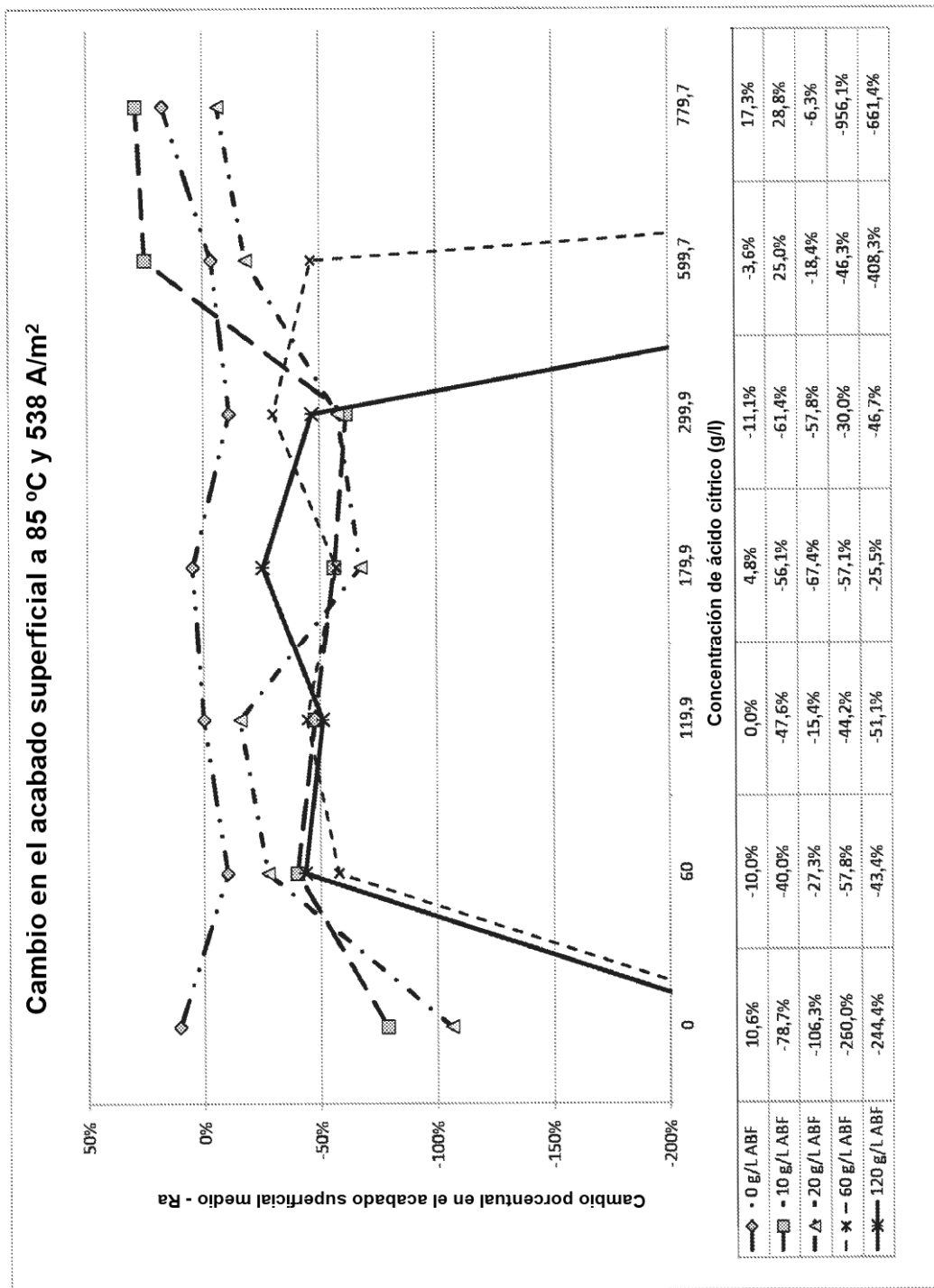


FIG. 9B

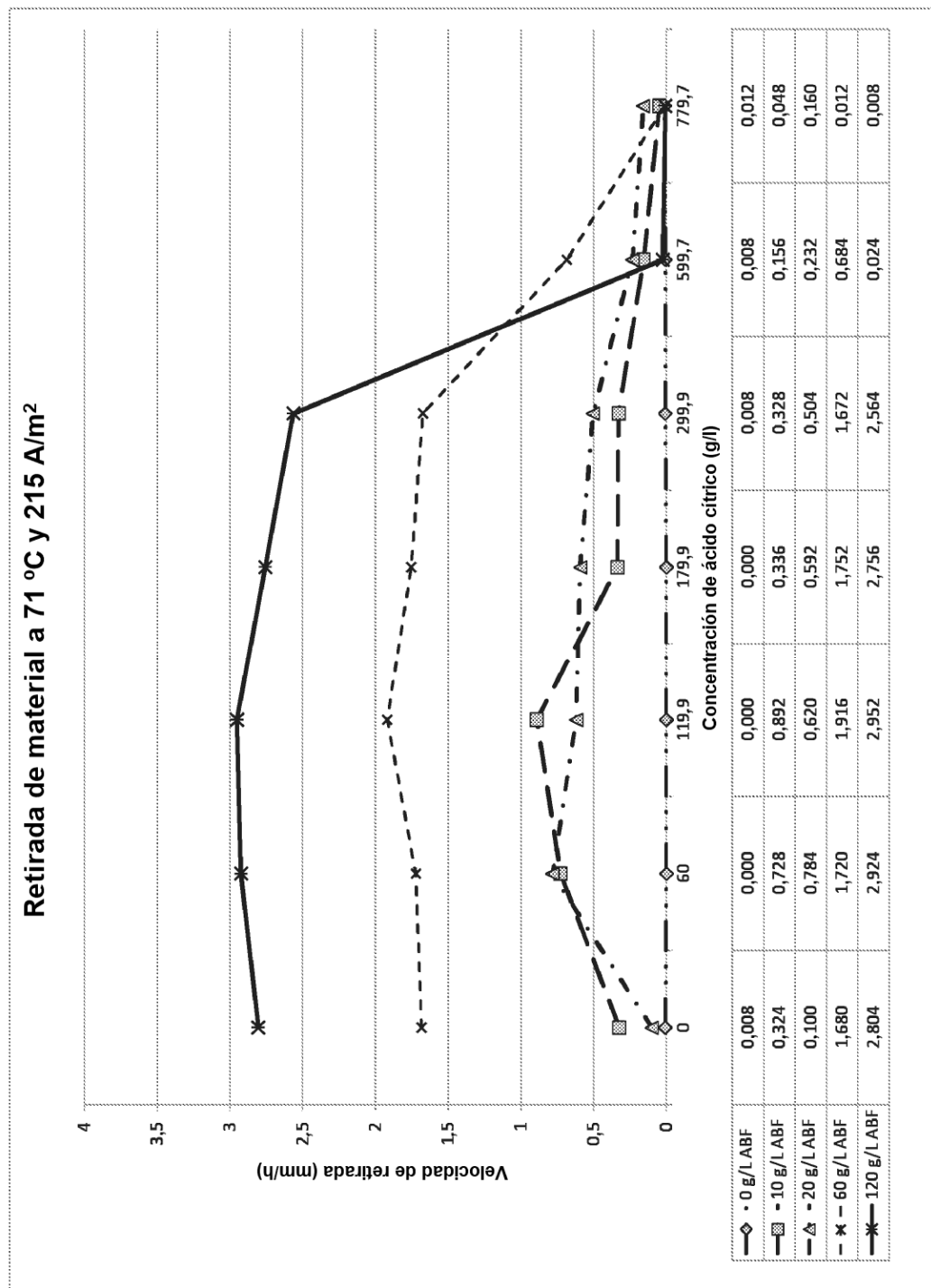


FIG. 10A

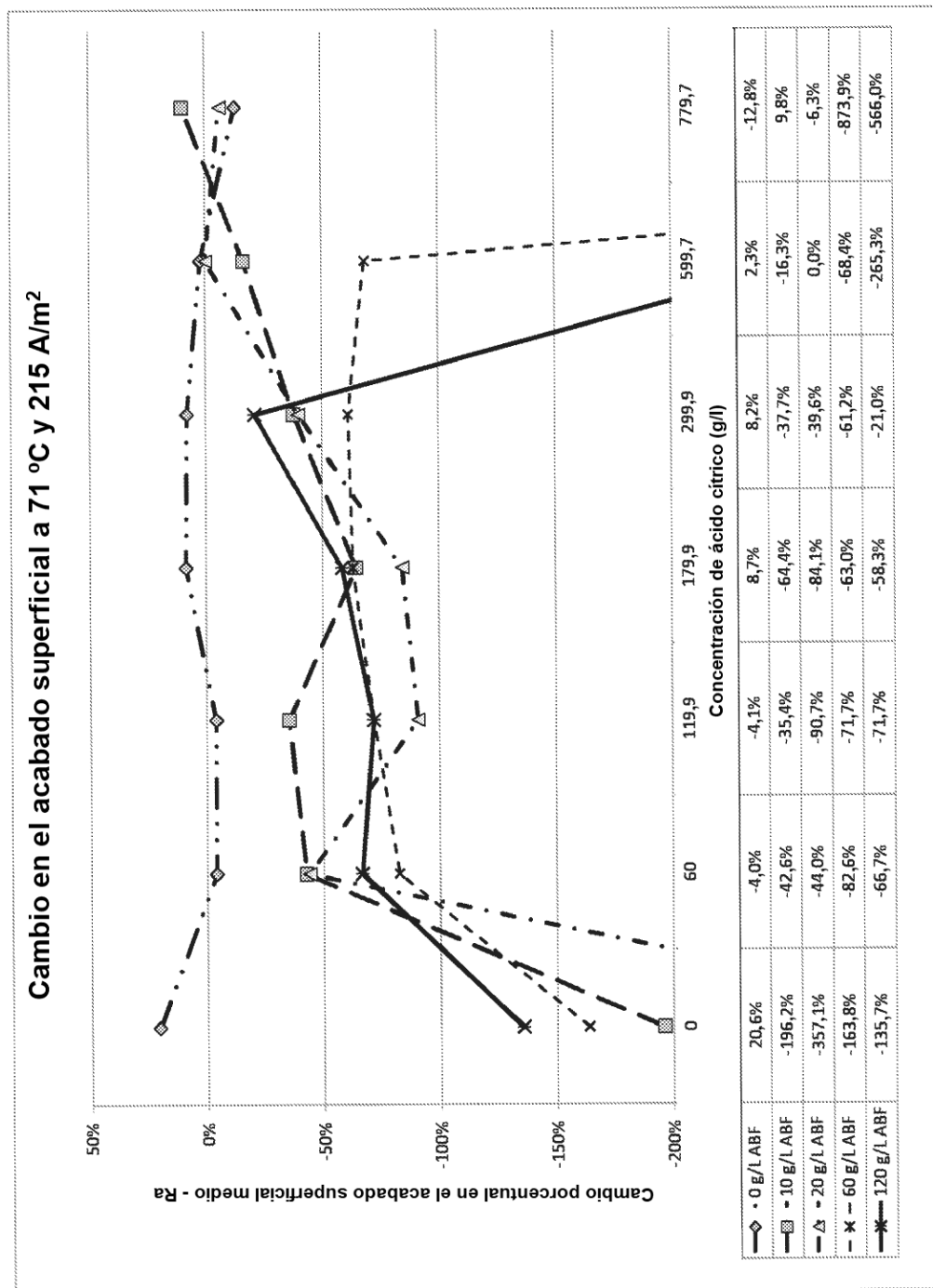


FIG. 10B