

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 734 500**

21 Número de solicitud: 201831093

51 Int. Cl.:

C25F 3/16

(2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

12.11.2018

43 Fecha de publicación de la solicitud:

10.12.2019

71 Solicitantes:

**DRYLYTE, S.L. (100.0%)
C/ Salvador Alarma nº 16
08035 BARCELONA ES**

72 Inventor/es:

SARSANEDAS MILLET, Pau

74 Agente/Representante:

ESPIELL VOLART, Eduardo María

54 Título: **Uso de un HCl en electrolitos secos para pulir Ti y otras superficies de metales y aleaciones a través de transporte iónico**

57 Resumen:

Uso de electrolitos secos para pulir Ti y otras superficies de metales y aleaciones a través de transporte iónico caracterizado porque el líquido conductor del electrólito seco comprende HCl. Preferentemente la concentración de HCl en relación con el disolvente está entre el 1 y el 38% y más preferentemente está entre el 5 y el 15%. Electrólito seco caracterizado porque comprende ácido clorhídrico como líquido conductor de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

ES 2 734 500 A1

DESCRIPCIÓN

USO DE UN HCI EN ELECTROLITOS SECOS PARA PULIR TI Y OTRAS
SUPERFICIES DE METALES Y ALEACIONES A TRAVÉS DE TRANSPORTE
5 IÓNICO

Campo de la invención

El campo de la presente invención es el sector de la industria centrado en el
alisamiento, bruñido y pulido de superficies metálicas, con aplicaciones en campos
10 como, por ejemplo, la odontología, la medicina, la sinterización por láser, la
automoción y la aeronáutica entre muchos otros.

Objeto de la invención

El objeto de la presente invención se refiere a un método de alisamiento y
15 pulido de superficies de titanio y otros metales caracterizado por el uso de transporte
iónico usando un electrolito seco que contiene ácido clorhídrico como electrolito y,
también, al electrolito seco mencionado que contiene ácido clorhídrico para realizar
este método. El uso de dicho sistema tiene ventajas y características distinguidas
que suponen una notable novedad frente al estado de la técnica conocido.

20

Antecedentes de la invención

El titanio y las aleaciones derivadas son materiales que tienen bajo peso y
buena resistencia a la corrosión. Por tanto, cumplen una función clave en numerosas
aplicaciones tales como componentes en la industria química, implantes médicos,
25 automóviles y aeronáutica, entre muchas otras. Hoy en día existe una demanda en
aumento de superficies de titanio pulidas.

Además, existe un mercado en aumento en la sinterización selectiva por láser
y la fusión selectiva por láser, habitualmente denominadas impresión 3D en metal.
Estas son técnicas de fabricación aditivas capaces de producir formas complejas
usando diversos tipos de materiales. El uso de estos procesos con titanio y otros
30 metales da como resultado superficies muy rugosas. Ésta es una desventaja
importante en muchos campos de aplicaciones debido a que las superficies rugosas
aumentan la fricción y la corrosión, facilitan la colonización de bacterias y hongos y
ocultan las imperfecciones y las fracturas por tensión. Por tanto, se necesita un
35 método eficiente y rentable para pulir formas complejas.

Las técnicas de pulido por abrasión mecánica no son adecuadas para formas

complejas. Además, estos métodos tienden a retirar una gran cantidad de metal, producen inclusiones y contaminación en la superficie metálica y redondean bordes y vértices afilados excesivamente.

Las técnicas actuales de electropulido provocan una reducción de hasta el
5 50 % de la rugosidad inicial. Esto implica que las piezas con una rugosidad inicial alta deben tratarse previamente con otro método de pulido para conseguir resultados aceptables, lo que aumenta el tiempo y los costes globales.

La irradiación de haz de área grande es capaz de pulir titanio para generar superficies con una rugosidad baja. Sin embargo, es una técnica muy compleja de
10 manejar y tiene costes asociados elevados.

El mismo solicitante es el propietario de la patente ES2604830A1 que se refiere a un "método para alisar y pulir metales a través de transporte iónico por medio de cuerpos sólidos libres (...)". Dichos cuerpos sólidos libres capaces de realizar el transporte iónico consisten en un conjunto de partículas porosas que retienen cierta
15 cantidad de líquido y un electrolito líquido conductor que se ha de retener en las partículas, preferentemente fluoruro de hidrógeno acuoso entre el 1 y el 10 %. Sin embargo, dicho electrolito no proporciona resultados satisfactorios en muchos metales, como, por ejemplo, el titanio.

El objetivo de la presente invención es un método para alisar y pulir titanio y
20 otros metales usando un electrolito seco a base de HCl a través de transporte iónico.

Sumario de la invención

El uso de ácido clorhídrico en electrolitos secos para pulir superficies metálicas a través de transporte iónico es una novedad en el campo del pulido de
25 metales que tiene ventajas y características que se explican en el texto a continuación.

Un electrolito seco comprende un conjunto de partículas porosas con la capacidad de retener cierta cantidad de líquido y una cierta cantidad de líquido eléctricamente conductor retenido en las partículas.

La presente invención se refiere específicamente a electrolitos secos que comprenden partículas porosas con la capacidad de retener cierta cantidad de líquido y una cierta cantidad de líquido eléctricamente conductor que contiene ácido clorhídrico.
30

Las partículas pueden ser de cualquier material, como polímero o cerámica, siempre que tengan capacidad para retener cierta cantidad de líquido y sean
35 químicamente resistentes al ácido clorhídrico. Preferentemente, las partículas se

basan en materiales poliméricos. Se ha demostrado que las partículas porosas basadas en un polímero sulfonado (lo que significa que el polímero tiene grupos de ácido sulfónico activos unidos) proporcionan buenos resultados. Preferentemente, el polímero sulfonado de las partículas porosas se basa en un copolímero de estireno y divinilbenceno.

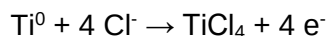
El tamaño y la forma de las partículas pueden seleccionarse en función de la rugosidad que se ha de tratar. Específicamente, las partículas porosas pueden ser esferas de resina de intercambio iónico, tal como, por ejemplo, pero sin fines limitantes, AMBERLITE 252RFH con una capacidad de intercambio iónico de 1,7 eq L⁻¹, una densidad de 1,24 g ml⁻¹, un tamaño de diámetro de entre 0,6 y 0,8 mm y una capacidad de retención de agua de entre el 52 y el 58 %.

La principal característica de la presente invención es que el líquido eléctricamente conductor contiene HCl. La concentración de HCl en el electrolito seco depende, entre otros parámetros, del metal o la aleación que se ha de pulir, de la superficie total y de la forma. Entre todos los disolventes posibles, el agua es el disolvente preferido. El proceso de electropulido puede realizarse usando un electrolito seco que contenga un líquido eléctricamente conductor equivalente (cuando se tiene en cuenta la cantidad total de disolvente en la resina) a una solución de HCl en agua en un intervalo entre el 1 y el 38 %. Una concentración superior al 38 % provocaría la emanación de gas cloruro de hidrógeno corrosivo, que haría necesario trabajar en un sistema presurizado sellado. Se obtienen mejores resultados en un intervalo del 3 al 20 %, preferentemente del 5 al 15 %. Concentraciones aproximadas al 15 % obtienen una velocidad de procesamiento rápida que se adapta a áreas superficiales grandes. Concentraciones más bajas aproximadas a un rendimiento del 5 % son mejores para áreas superficiales más pequeñas y formas más complejas.

Un problema habitual en los sistemas de electropulido es la formación de capas pasivadas en la superficie metálica que bloquean el proceso. Este problema es extremo en el caso del titanio, que forma una capa homogénea de TiO₂, que no es conductora y no es fácil de vehiculizar.

Experimentalmente, se ha demostrado que, de forma no obvia, el ácido clorhídrico favorece la vehiculización de iones metálicos de la superficie a las partículas. El ácido clorhídrico tiene varios efectos. Es un ácido fuerte, lo que significa que aporta protones o iones hidronio (H⁺ H₃O⁺) a la solución. Estos iones tienen la mayor movilidad iónica en el agua, lo que aumenta la conductividad eléctrica, acelerando el proceso. Por otro lado, aporta al medio aniones cloruro Cl⁻. En

presencia de este anión, la oxidación del titanio genera no solo óxido de titanio, sino también una fracción de cloruro de titanio.



5 No es evidente que la formación de cloruro de titanio desestabilice la capa de pasivación formada en la superficie, haciéndola, por tanto, propensa a la retirada. Además, los aniones cloruro tienen una capacidad de complejación con metal relativamente alta, lo que favorece la vehiculización de iones metálicos de la superficie a la partícula.

10 El uso de la solución de ácido clorhídrico para electropulir puede ser engorroso debido a las emanaciones de cloruro de hidrógeno gaseoso, que son peligrosas para la salud y provocan corrosión en los equipos eléctricos. Además, la inmersión prolongada de la pieza metálica en ácido clorhídrico puede producir ataques sobre la superficie y puede tener un efecto perjudicial en el proceso de
15 nivelación.

Por tanto, es interesante el efecto del ácido clorhídrico cuando forma parte de un electrolito seco. Debido al hecho de estar confinado en partículas, el efecto del HCl se centraría en los picos de la rugosidad de la superficie, teniendo de este modo un efecto más fuerte donde se necesita. Además, el movimiento relativo de las
20 partículas con respecto a la pieza metálica hace que el tiempo de contacto partícula-metal sea relativamente corto, lo que favorece una acción localizada en la superficie. Más aún, el hecho de que el ácido clorhídrico esté confinado dentro de las partículas reduce la emanación del cloruro de hidrógeno gaseoso.

En resumen, puede usarse un electrolito seco que contenga HCl para pulir
25 superficies metálicas, incluso cuando el metal forme capas de pasivación estables. Por esta razón, puede usarse un electrolito seco que contenga HCl en una amplia gama de metales, sin embargo, está especialmente indicado para aquellos metales que forman estas capas de pasivación tales como el titanio.

Por tanto, el uso de electrolitos secos que contienen ácido clorhídrico permite
30 el electropulido de superficies de titanio y otros metales de una manera rápida y rentable.

También es un objeto de la presente invención el electrólito seco que contiene ácido clorhídrico.

35 Realizaciones de ejemplo

Estos son algunos casos de ejemplo sin fines limitantes.

Ejemplo 1

Se usó un electrolito seco hecho de AMBERLITE 252RFH que contenía HCl al 7 % en agua como líquido conductor para pulir una superficie de titanio. Se movió una pieza de titanio con 8 cm² de superficie dentro del electrolito seco en un ciclo orbital y se hizo vibrar el recipiente del electrolito seco. Se aplicó una corriente eléctrica de 18 V, 20 µs positiva, 20 µs negativa y 10 µs a 0 V a la pieza de titanio usando una malla de iridio sobre titanio como contraelectrodo. Después de 10 min, la superficie había adquirido propiedades especulares.

Ejemplo 2

Se usó un electrolito seco, AMBERLITE 252RFH que contenía HCl al 14 % en agua como líquido conductor, para pulir. Se movió una pieza de titanio de 55 cm² dentro del electrolito seco en un ciclo orbital y se hizo vibrar el recipiente del electrolito seco. Se aplicó una corriente eléctrica de 40 V, 20 µs positiva, 20 µs negativa y 10 µs a 0 V a la pieza de titanio usando una malla de iridio sobre titanio como contraelectrodo. Después de 30 min, la superficie había adquirido propiedades especulares.

REIVINDICACIONES

1. Uso de electrolitos secos para pulir Ti y otras superficies de metales y aleaciones a través de transporte iónico caracterizado porque
5 el líquido conductor del electrolito seco comprende HCl.
2. Uso de electrolitos secos para pulir Ti y otras superficies de metales y aleaciones a través de transporte iónico de acuerdo con la reivindicación 1 caracterizado porque la concentración de HCl en relación con el disolvente está entre el 1 y el 38 %.
10
3. Uso de electrolitos secos para pulir Ti y otras superficies de metales y aleaciones a través de transporte iónico de acuerdo con la reivindicación 2 caracterizado porque la concentración de HCl en relación con el disolvente está entre el 5 y el 15 %.
- 15 4. Electrolito seco caracterizado porque comprende ácido clorhídrico como líquido conductor de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores.



- ②① N.º solicitud: 201831093
②② Fecha de presentación de la solicitud: 12.11.2018
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: **C25F3/16** (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	ES 2604830 A1 (DRYLYTE S L) 09/03/2017, Páginas 6 - 8.	1-4
A	WO 0161080 A1 (ADVANCED CARDIOVASCULAR SYSTEM) 23/08/2001, Página 9.	1-4
A	US 3087874 A (GREISL DON H et al.) 30/04/1963, Reivindicación 1.	1-4

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones

☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
30.01.2019

Examinador
B. Aragón Urueña

Página
1/2

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C25F

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI