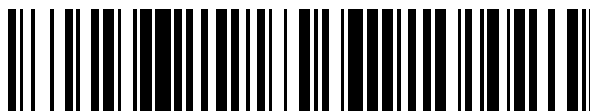


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 739 548**

51 Int. Cl.:

**C25D 11/02** (2006.01)

**C25D 11/06** (2006.01)

**C25D 11/26** (2006.01)

**C25D 11/30** (2006.01)

**C25D 11/34** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.06.2016 PCT/AT2016/050188**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.12.2016 WO16197175**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.06.2016 E 16732922 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.03.2019 EP 3307925**

54 Título: **Procedimiento para oxidación electrolítica por plasma**

30 Prioridad:

**09.06.2015 AT 504672015**

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

**31.01.2020**

73 Titular/es:

**HIRTENBERGER ENGINEERED SURFACES  
GMBH (100.0%)  
Leobersdorfer Strasse 31-33  
2552 Hirtenberg, AT**

72 Inventor/es:

**HANSAL, WOLFGANG;  
HANSAL, SELMA;  
MANN, RUDOLF y  
GRMAN, VERONIKA**

74 Agente/Representante:

**ARIAS SANZ, Juan**

ES 2 739 548 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

Procedimiento para oxidación electrolítica por plasma

5 **Campo de la invención**

La invención se refiere a un procedimiento para la oxidación electrolítica por plasma de piezas de trabajo producidas a partir de metal ligero y/o aleaciones de metales ligeros que tiene un electrolito que contiene una disolución de sal, en el que al menos una sal o una combinación de dos o más sales se seleccionan de un grupo que comprende sales de metales, en particular boratos, fosfatos, nitratos, sulfatos, aluminatos, silicatos, manganatos, molibdatos, wolframatos, y/o sales de ácidos orgánicos, en particular metanosulfonatos y/o amidosulfonatos, y/o complejos de metales y combinaciones de los mismos, en el que partículas no metálicas inorgánicas están suspendidas en esta disolución de sal.

15 En la técnica se usan piezas de trabajo a partir de metales ligeros, en particular aluminio, magnesio y titanio, debido a su bajo peso, pero también debido a su propiedad para formar una capa de óxido densa y adherente sobre su superficie. Desde hace mucho tiempo se conocen procedimientos electroquímicos para formar estas capas de óxido; para capas decorativas se usan habitualmente tensiones de hasta 25 V, para capas más duras y/o más gruesas de hasta aproximadamente 100 V.

20 Además, se han conocido métodos de deposición de alta energía en los que, con el nombre de oxidación electrolítica por plasma ("PEO"), se lleva a cabo un recubrimiento de piezas de trabajo con altas tensiones, dando como resultado fuertes descargas de arco locales ("microarcs") para formar un canal de plasma conductor entre el electrolito y la pieza de trabajo, que en su interior tiene temperaturas de entre 5.000 K y 20.000 K dentro del plazo de unos pocos microsegundos. Esto conduce a la formación de una capa de cerámica por medio de una reacción química en plasma, que tiene una alta dureza y resistencia a la abrasión y una adhesividad excelente.

25 El documento WO 2012/107754 A2 describe un procedimiento electrolítico por plasma de este tipo en el que, por medio de pulsos trapezoidales, se produce la oxidación de sustratos metálicos. También se describe un procedimiento similar en los documentos WO 2008/120046 A1, GB 2 386 907 A o EP 2 511 401 A2.

30 Una posibilidad adicional para controlar las propiedades de capa es la incorporación de partículas que están dispersadas en el electrolito. La incorporación de óxidos, carburos y nitruros sin modificar usando corriente alterna se describe en el artículo de V. N. Malyshev, K.M. Zorin, "Features of microarc oxidation coatings formation technologies in slurry electrolytes", Appl. Surf. Sci. 254 (2007), 1511-1516. Con este método, un control de las cargas en la superficie de las partículas sólo es posible a través del pH del electrolito. Por tanto, el procedimiento de oxidación electrolítica por plasma sólo es posible en determinados intervalos de pH, lo cual limita significativamente la selección de las partículas candidatas.

35 Un método del tipo mencionado anteriormente se describe en el documento DD 151 330 A1 en el que se describe la producción de capas de difusión por medio de descarga de arco en cuanto al modo usando tensión continua y/o pulsada. Con el fin de obtener grosores de capa superiores con este método, en esta técnica anterior se propone llevar a cabo la deposición por medio de soporte de ultrasonidos, lo cual da como resultado una complejidad superior de los instrumentos y por tanto mayores gastos.

40 El objetivo de la invención es proporcionar un método para producir una capa mejorada mediante oxidación electrolítica por plasma, cuyas propiedades están determinadas tanto por las partículas dispersadas en el electrolito como por los parámetros eléctricos de la deposición.

45 Este objetivo se logra ya que las partículas no metálicas inorgánicas se modifican en la superficie, en el que las partículas no metálicas inorgánicas se modifican en la superficie por medio de compuestos reactivos seleccionados de un grupo que contiene compuestos de silicio y/o germanio, en particular haluros y/o siloxanos y/o silanos halogenados de germanio. Como resultado, se aumenta o se reduce su energía de superficie y/o potencial zeta con respecto a su estado inicial. Una modificación en la superficie de este tipo hace que las partículas no metálicas inorgánicas se suspendan de manera uniforme en el electrolito, permitiendo la incorporación uniforme en la capa de oxidación durante el procedimiento de deposición.

50 En este caso, las partículas no metálicas inorgánicas se seleccionan preferiblemente de un grupo que contiene óxidos, hidróxidos o silicatos insolubles en la disolución de sal del electrolito. Las partículas tienen un diámetro promedio de al menos 10 nm.

55 Las superficies de óxidos, silicatos, vidrios, muchos minerales, pero también metales oxidables contienen grupos hidroxilo. Estos grupos hidroxilo son químicamente reactivos y pueden hacerse reaccionar, por ejemplo, con siloxanos según el esquema de reacción



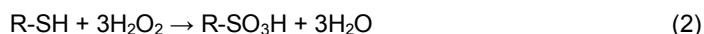
Como resultado, se cambian las propiedades químicas de la superficie de las partículas de tal manera que el grupo funcional del siloxano determina las propiedades de superficie químicas.

5 Esta modificación puede llevarse a cabo tanto en un medio orgánico, tal como tolueno, como en disolución acuosa.

Con el fin de mantener las partículas en el intervalo de tamaño de micrómetros a nanómetros en una suspensión estable, es necesario que estas partículas tengan una carga eléctrica de superficie, de modo que en suspensión se repelen unas a otras de manera electrostática, lo cual impide la floculación.

10 Esta carga de superficie eléctrica (potencial zeta) también puede usarse para unir de manera electroforética las partículas a una superficie de electrodo con carga opuesta. Por tanto, junto con la oxidación electrolítica por plasma, es posible almacenar partículas modificadas por siloxano en una capa producida de manera electrolítica por plasma. Esto puede usarse, por ejemplo, para crear grosores de capa superiores o para transferir determinadas propiedades de las partículas (por ejemplo, composición química o características estructurales) a la capa.

15 Dependiendo del pH del electrolito, debe buscarse una carga de superficie positiva o negativa. Una carga positiva se logra, por ejemplo, mediante el uso de siloxanos que tienen grupos amino, por ejemplo 3-aminopropiltrimetoxisilano. Los grupos amino se protonan en un medio ácido, mediante lo cual la partícula modificada se carga de manera positiva en la superficie. Alternativamente, mediante el uso de 3-mercaptopropiltrimetoxisiloxano y la posterior oxidación para dar ácido sulfónico según la ecuación de reacción



25 puede lograrse una carga de superficie negativa en medio neutro y básico. Por un lado, la modificación de la superficie provoca una alta carga de superficie de las partículas en el electrolito en cuestión para impedir la precipitación; por otro lado, las partículas pueden transportarse de manera electroforética a la superficie de electrodo en el transcurso del procedimiento de deposición. De esta manera, la tasa de incorporación de las partículas en la capa de óxido resultante puede controlarse mediante los parámetros eléctricos.

30 En una realización alternativa del electrolito según la invención, las partículas no metálicas inorgánicas se seleccionan de un grupo que comprende minerales de arcilla, en particular bentonita, caolinita y/o montmorillonita. Estos minerales de arcilla tienen de manera natural un potencial zeta o energía de superficie favorable, lo cual conduce a una suspensión de electrolito estable.

35 En una primera variante del método según la invención, se proporciona que la oxidación electrolítica por plasma tiene lugar por medio de corriente continua, en particular a una tensión de 250 V a 700 V. Se prefiere particularmente que la densidad de corriente sea de entre 1 A/dm<sup>2</sup> y 30 A/dm<sup>2</sup>. Las capas de oxidación producidas de esta manera tienen una capa densa, particularmente compacta, que sólo tiene una porosidad muy baja. Una baja porosidad de este tipo es particularmente deseable cuando se requiere una resistencia a la corrosión particularmente alta de la pieza de trabajo.

40 Alternativamente, la oxidación electrolítica por plasma se lleva a cabo por medio de métodos pulsados, aplicándose preferiblemente pulsos anódicos a una tensión de 250 V a 700 V. En este caso, se prefiere particularmente que la densidad de corriente sea de entre 1 A/dm<sup>2</sup> durante los pulsos de modo activado y 30 A/dm<sup>2</sup>. El uso del método pulsado tiene la ventaja de que la reacción química en plasma en la superficie de la pieza de trabajo puede controlarse mediante control dirigido de los pulsos. De ese modo, puede lograrse en particular una baja rugosidad de superficie y una porosidad inferior de la capa de oxidación sobre la pieza de trabajo. Investigaciones del solicitante también han mostrado que una frecuencia de pulsos superior tiene un efecto positivo sobre la resistencia a la corrosión de las piezas de trabajo recubiertas.

45 Con el fin de poder hacer variar las propiedades de la capa de oxidación con respecto a su porosidad, su resistencia de adherencia y/o resistencia a la abrasión, en una realización adicional de la invención se aplican adicionalmente pulsos catódicos cuya tensión es preferiblemente de entre 30 V y 200 V.

50 En este caso, se prefiere particularmente que los pulsos de corriente tengan una duración de al menos 5 µs y estén separados por pausas de al menos 3 µs.

55 Variaciones posibles adicionales resultan de la superposición de los pulsos de corriente anódicos y/o catódicos con una corriente de base constante.

Finalmente, el grosor y/o la duración de los pulsos de corriente anódicos y/o catódicos también pueden hacerse variar durante la producción de la capa de oxidación sobre la pieza de trabajo.

65 La invención se explica en más a continuación con referencia a realizaciones a modo de ejemplo no limitativas con figuras asociadas. En el presente documento se muestra:

en la figura 1, una microfotografía electrónica de barrido de la superficie de una capa de PEO producida con partículas de SiO<sub>2</sub> modificadas en la superficie;

5 en la figura 2, el espectro de EDX de la superficie de la figura 1;

en la figura 3, una microfotografía electrónica de barrido de una sección transversal a través de la capa de PEO de la figura 1;

10 en la figura 4, el espectro de EDX de una sección transversal a partir de la capa de PEO de la figura 3;

en la figura 5, una microfotografía electrónica de barrido de la superficie de una capa de PEO preparada con aditivo de bentonita;

15 en la figura 6, el espectro de EDX de la superficie de la figura 5;

en la figura 7, una microfotografía electrónica de barrido de una sección transversal a través de la capa de PEO de la figura 5;

20 en la figura 8, el espectro de EDX de una sección transversal a partir de la capa de PEO de la figura 7; y

en la figura 9, un difractograma de rayos X de la capa de PEO de la figura 7.

Ejemplo 1: Recubrimiento con Aerosil 200 modificado en la superficie

25

a.) Modificación de las partículas de Aerosil y preparación del electrolito

Se suspendieron 25 g de Aerosil 200 (sílice amorfa, no porosa, con un área de superficie específica de 200 m<sup>2</sup>/g, Evonik Industries) en 1 litro de n-butanol. Posteriormente, se añadieron una disolución de 20 ml de ácido clorhídrico al 35%, 200 ml de 3-mercaptopropiltrimetoxisiloxano y 20 ml de agua y una disolución de 120 ml de 3-mercaptopropiltrimetoxisiloxano en 100 ml de n-butanol y se agitó la mezcla a 40°C durante de 8 a 10 horas. Después de eso, se añadió una disolución de 40 ml de amoníaco al 25%, 200 ml de 3-mercaptopropiltrimetoxisiloxano y 100 ml de n-butanol y se agitó la mezcla durante la noche.

30

35 Tras filtrar, lavar y secar, se disolvió el Aerosil modificado en 2 litros de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 35% y se agitó durante 24 horas a 60°C para oxidar los grupos tiol en la superficie para dar ácido sulfónico.

Se añadió el Aerosil modificado en la superficie así obtenido a un electrolito que consistía en una disolución de 3 g/l de KOH y 3 g/l de K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> a una concentración de 30 g/l.

40

b.) Implementación del procedimiento de PEO

Se usó como sustrato una lámina de 1 mm de grosor de la aleación de aluminio industrial 6082 que medía 25 mm × 100 mm.

45

Se usó un pulso rectangular bipolar para producir la capa, siendo la densidad de corriente anódica y catódica de 10 A/dm<sup>2</sup> y la duración de pulso respectiva fue de 500 μs, lo cual corresponde a una frecuencia de 1 kHz. El tiempo de recubrimiento fue de 30 minutos.

50

Los registros de microfotografía electrónica de barrido según las figuras 1 y 3 y los espectros de EDX asociados según las figuras 2 y 4 muestran la formación de una capa densa, compacta, mediante la presencia de las partículas modificadas en la superficie en el electrolito, que, a diferencia de las capas libres de partículas, sólo tienen una baja porosidad.

55

Ejemplo 2 (no forma parte de la invención reivindicada): Capa con bentonita

a.) Preparación del electrolito

A un electrolito que consistía en 3 g/l de NaOH y 3 g/l de Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, se le añadieron 30 g/l de bentonita y se agitó hasta que se formó una suspensión uniforme.

60

b.) Implementación del procedimiento de PEO

Se usó como sustrato una lámina de 1 mm de grosor de la aleación de aluminio que contiene cobre 2017 con dimensiones de 25 mm x 100 mm. Se usó un pulso rectangular bipolar para producir la capa, siendo la densidad de corriente anódica y catódica de 10 A/dm<sup>2</sup> y la duración de pulso respectiva fue de 500 μs, lo cual corresponde a una

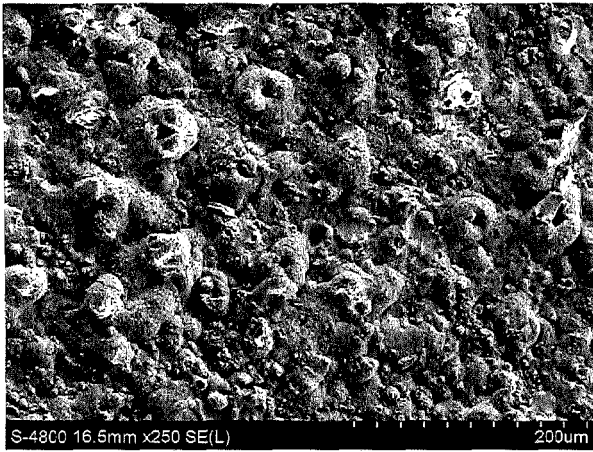
65

frecuencia de 1 kHz. El tiempo de recubrimiento fue de 30 minutos.

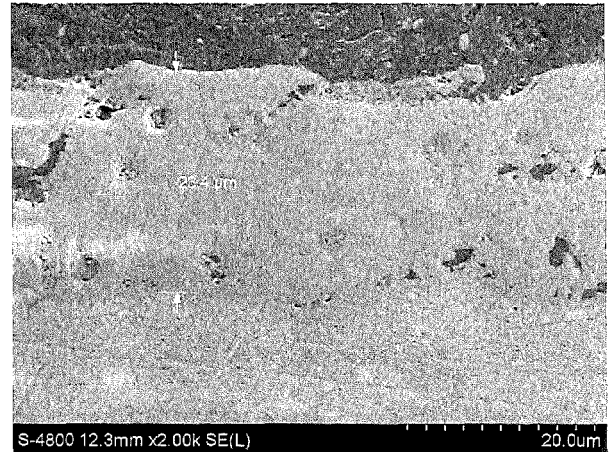
5 La adición de estas partículas también provocó la formación de una capa relativamente gruesa, compacta y con pocos poros, en cuyo caso se conserva al menos parcialmente la estructura de capa de montmorillonita (constituyente principal de bentonita) tal como se demuestra mediante la medición de difractograma de rayos X de la figura 9.

**REIVINDICACIONES**

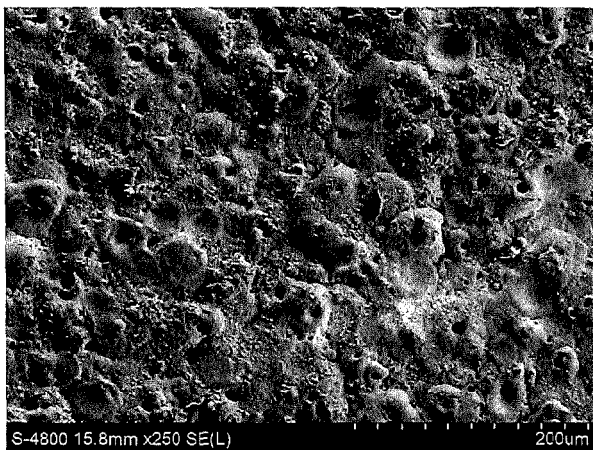
1. Método para la oxidación electrolítica por plasma de piezas de trabajo producidas a partir de metal ligero y/o aleaciones de metales ligeros, con un electrolito, que contiene una disolución de sal, en el que al menos una sal o una combinación de dos o más sales se seleccionan de un grupo que contiene sales de metales y/o sales de ácidos orgánicos, en el que partículas no metálicas inorgánicas están suspendidas en esta disolución de sal, caracterizado porque las partículas no metálicas inorgánicas se modifican en la superficie por medio de compuestos reactivos, en el que los compuestos reactivos se seleccionan de un grupo que contiene compuestos de silicio y/o germanio, en particular haluros de germanio y/o siloxanos y/o silanos halogenados, y en el que las partículas no metálicas inorgánicas presentan un diámetro promedio de al menos 10 nm.
2. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque las partículas no metálicas inorgánicas se seleccionan de un grupo que contiene óxidos, hidróxidos o silicatos insolubles en la disolución de sal.
3. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque las partículas no metálicas inorgánicas se seleccionan de un grupo que contiene minerales de arcilla, en particular bentonita, caolinita y/o montmorillonita.
4. Método según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque las sales de metales se seleccionan del grupo que contiene boratos, fosfatos, nitratos, sulfatos, aluminatos, silicatos, manganatos, molibdatos y wolframatos.
5. Método según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque las sales de ácidos orgánicos se seleccionan de un grupo que contiene metanosulfonatos y/o amidosulfonatos y/o complejos de metales y combinaciones de los mismos.
6. Método según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la oxidación electrolítica por plasma se lleva a cabo por medio de corriente continua, en particular a una tensión de 250 V a 700 V.
7. Método según la reivindicación 6, caracterizado porque la densidad de corriente es de entre 1 A/dm<sup>2</sup> y 30 A/dm<sup>2</sup>.
8. Método según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la oxidación electrolítica por plasma se lleva a cabo por medio de procedimientos pulsados, en el que se aplican pulsos anódicos preferiblemente con una tensión de 250 V a 700 V.
9. Método según la reivindicación 8, caracterizado porque la densidad de corriente durante los pulsos anódicos es de entre 1 A/dm<sup>2</sup> y 30 A/dm<sup>2</sup>.
10. Método según la reivindicación 8 o 9, caracterizado porque adicionalmente se aplican pulsos catódicos, cuya tensión es preferiblemente de entre 30 V y 200 V.
11. Método según una de las reivindicaciones 8 a 10, caracterizado porque los pulsos de corriente tienen una duración de al menos 5 μs y están separados por pausas de al menos 3 μs.
12. Método según una de las reivindicaciones 8 a 11, caracterizado porque los pulsos de corriente anódicos y/o catódicos se superponen con una corriente de base constante.
13. Método según una de las reivindicaciones 8 a 12, caracterizado porque durante la producción de la capa de oxidación sobre la pieza de trabajo de metal ligero o aleación de metales ligeros, se varían la intensidad y/o duración de los pulsos de corriente anódicos y/o catódicos.
14. Uso del método según una de las reivindicaciones 1 a 13 para la oxidación electrolítica por plasma de piezas de trabajo de circonio o tantalio así como de piezas de trabajo de metales ligeros y sus aleaciones, en particular de aluminio, magnesio, titanio, berilio o sus aleaciones.



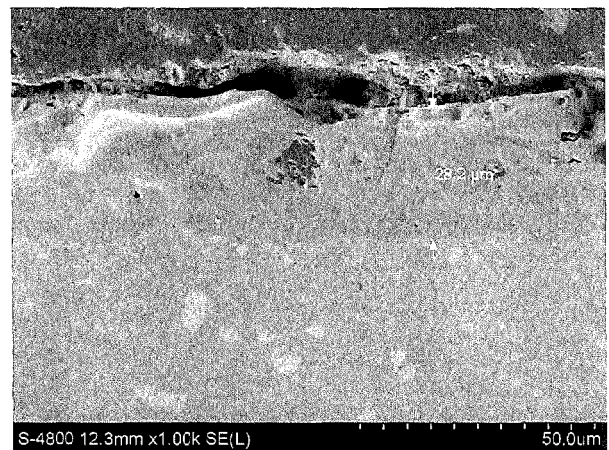
**Fig. 1**



**Fig. 3**



**Fig. 5**



**Fig. 7**

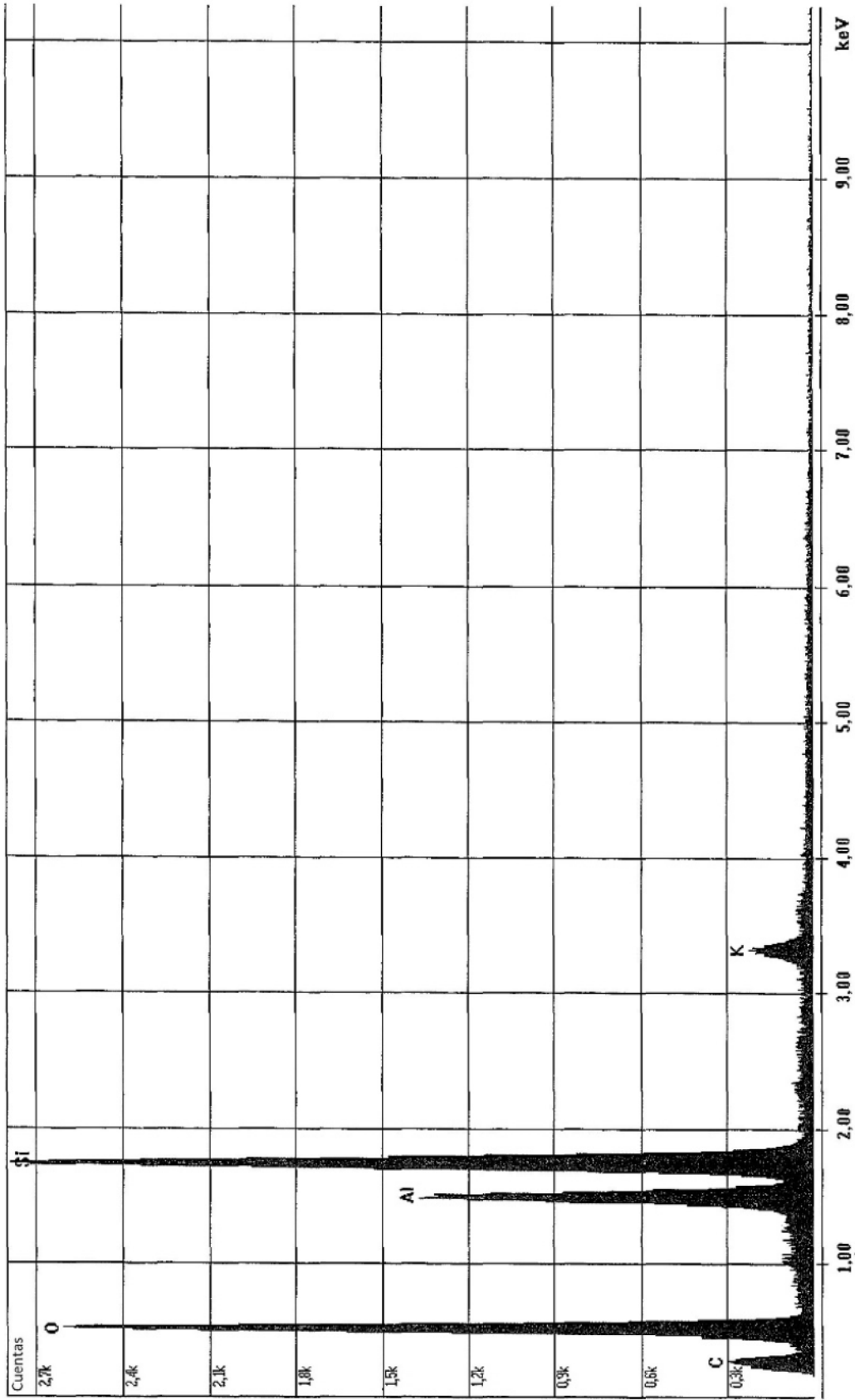


Fig. 2



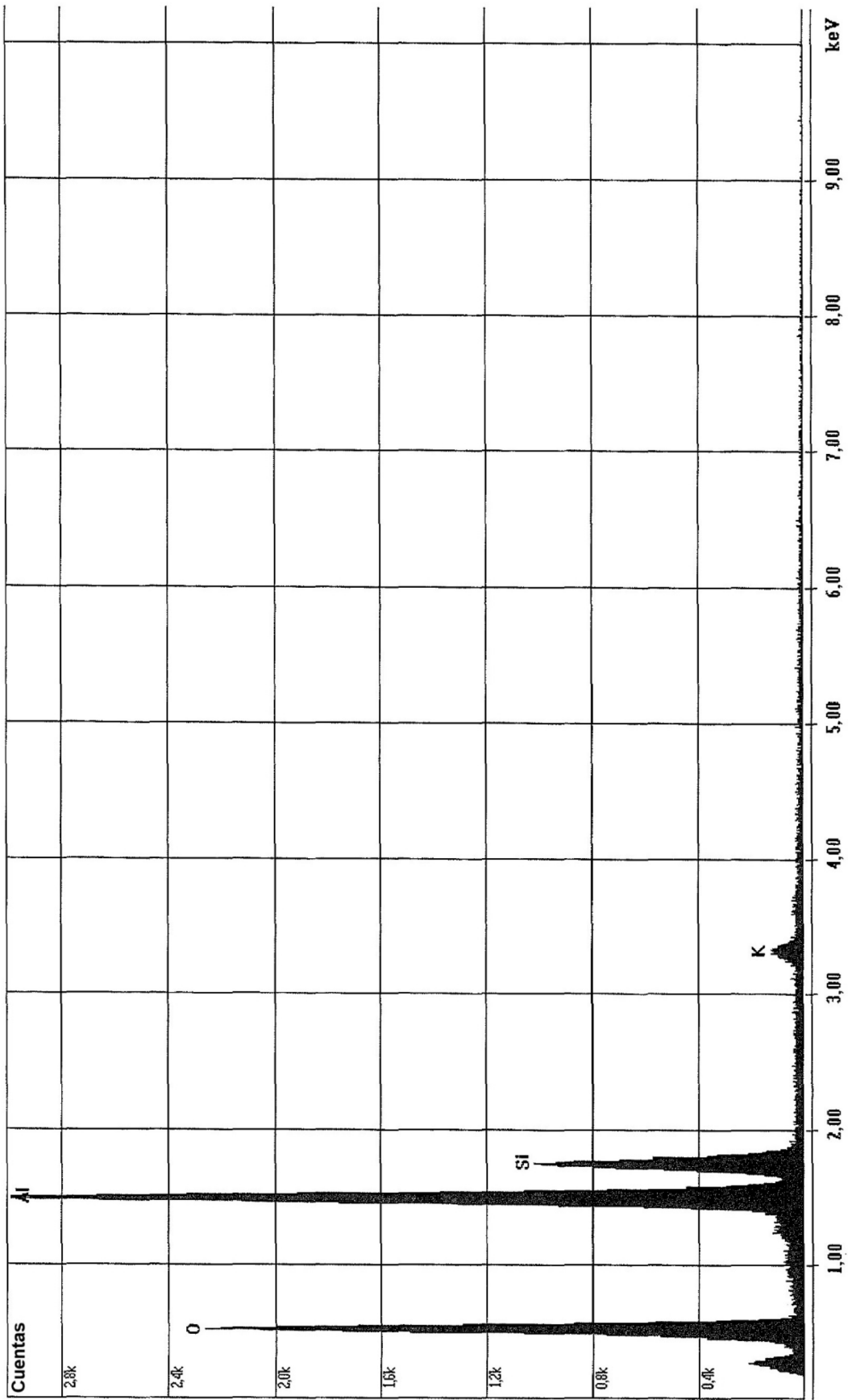


Fig. 4

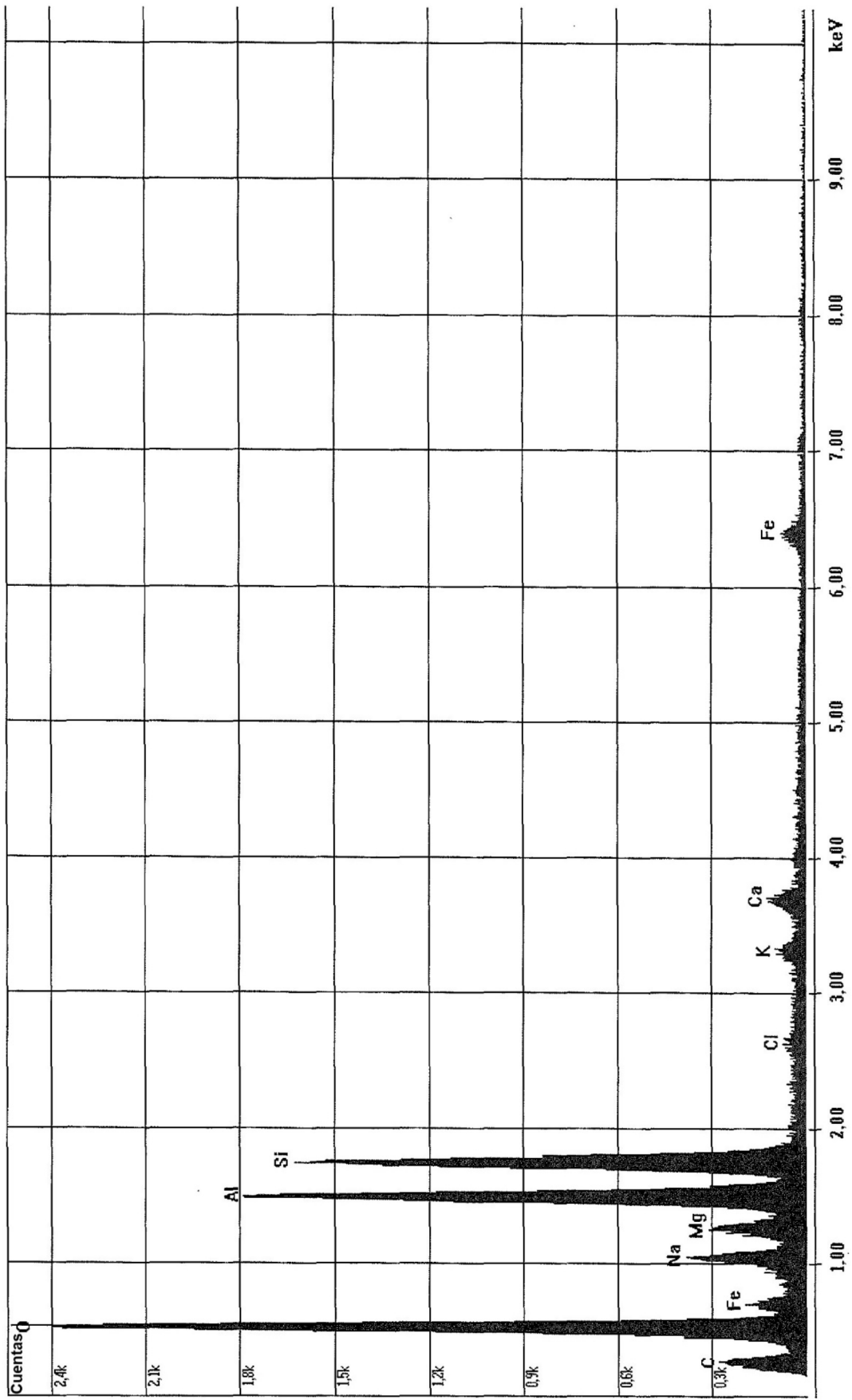


Fig. 6

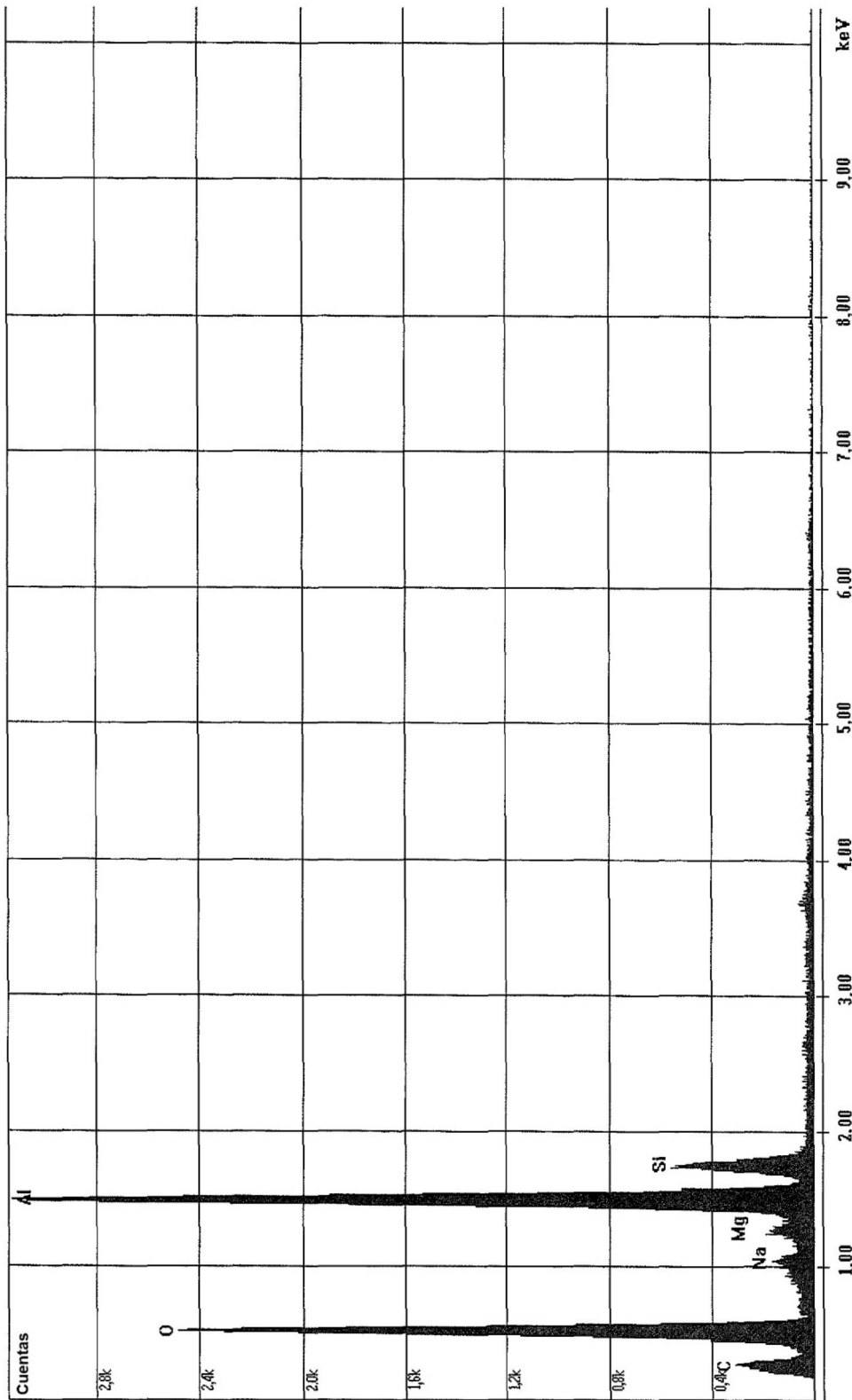
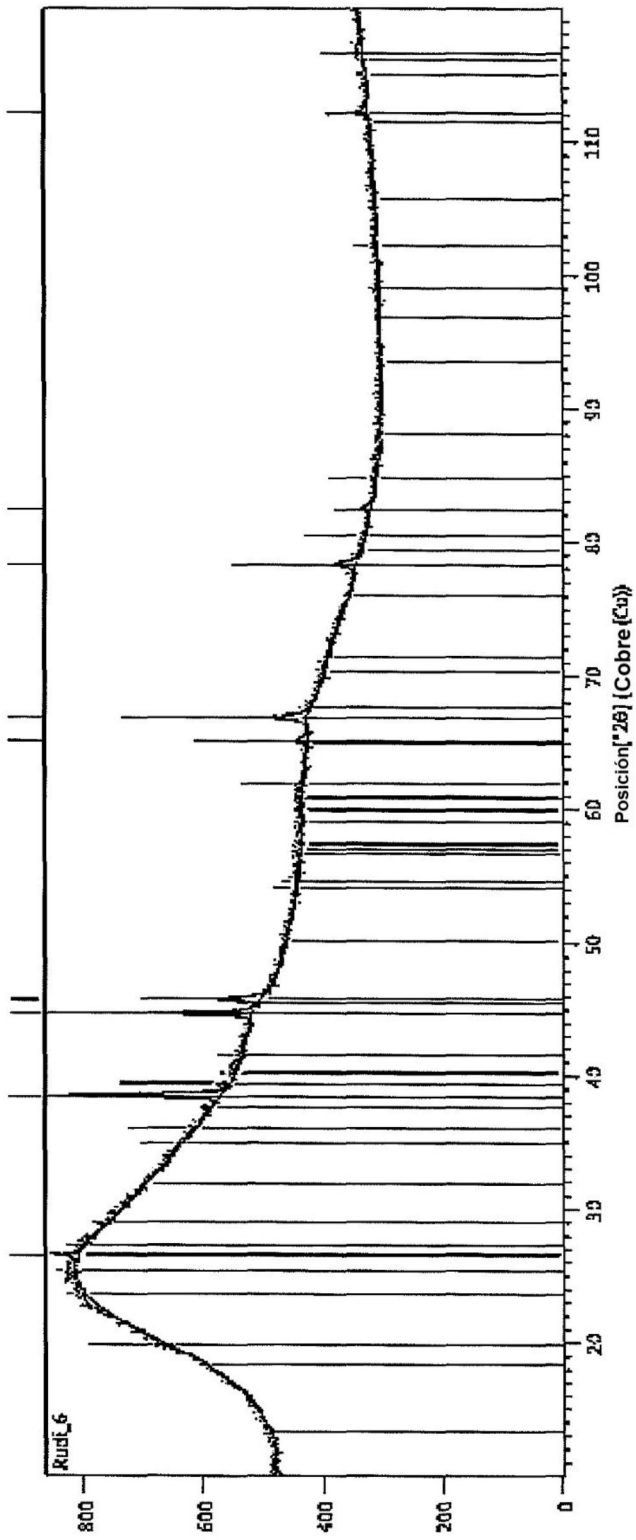


Fig. 8



Residuo + Lista de picos		F. L. S. N. 04549		F. L. S. N. 04549		F. L. S. N. 04549		F. L. S. N. 04549		F. L. S. N. 04549	
00-004-0787; Al; Em-3m; Aluminio sin											
00-060-0314; (Ca, Na)2Al2(Si, Al)4O10(OH)2 * H2O; P; Montmorillonita											
00-056-0457; Al2O3; Fd-3m											

Fig. 9