

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **1 186 663**

21 Número de solicitud: 201730708

51 Int. Cl.:

C25C 7/02 (2006.01)

12

SOLICITUD DE MODELO DE UTILIDAD

U

22 Fecha de presentación:

19.06.2012

30 Prioridad:

23.06.2011 FI 20110000210

43 Fecha de publicación de la solicitud:

03.07.2017

71 Solicitantes:

**OUTOTEC OYJ (100.0%)
RAUHALANPUISTO 9
02230 ESPOO FI**

72 Inventor/es:

**LINDGREN, Mari;
VIRTANEN, Henri y
NIEMINEN, Ville**

74 Agente/Representante:

GARCÍA-CABRERIZO Y DEL SANTO, Pedro

54 Título: **CÁTODO PERMANENTE Y DISPOSITIVO PARA LA ELECTROEXTRACCIÓN DE METALES
QUE INCLUYE DICHO CÁTODO PERMANENTE**

ES 1 186 663 U

DESCRIPCIÓN

Cátodo permanente y método para tratar la superficie de un cátodo permanente.

CAMPO DE LA INVENCIÓN

5

La presente invención se refiere a un cátodo permanente definido en las reivindicaciones independientes para el uso en la recuperación electrolítica y la electroextracción de metales. Asimismo, esta invención se refiere a un método para tratar la superficie de una placa de cátodo permanente.

10

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

Los métodos hidrometalúrgicos como el refinado electrolítico o la recuperación son usados cuando la intención es fabricar metales puros tal como el cobre. En el refinado electrolítico, los ánodos de cobre impuro son disueltos electroquímicamente, y el cobre disuelto de los mismos es reducido sobre el cátodo. En la recuperación electrolítica, el cobre es reducido directamente de la solución electrolítica, que es típicamente una solución de sulfato de cobre. La velocidad de depósito de metal, como el cobre, en las superficies del cátodo depende principalmente de la densidad de corriente usada. Los cátodos usados en el proceso pueden ser láminas de arranque de metal que serán reducidos o, por ejemplo, cátodos permanentes de acero. Una transición al uso de cátodos permanentes ha sido una tendencia predominante en las plantas electrolíticas durante mucho tiempo, y en la práctica, todos los

procesos de electrólisis de cobre nuevo están basados en esta tecnología. Un cátodo permanente, por sí solo, está formado por una placa de cátodo y una barra de suspensión adjunta en el que el cátodo está suspendido en el baño electrolítico. El cobre puede ser separado mecánicamente de la placa de cátodo del cátodo permanente, y los cátodos permanentes pueden ser reutilizados. Los cátodos permanentes pueden ser usados tanto en la refinación electrolítica como en la recuperación de los metales. La simple resistencia a la corrosión del grado de acero usado como una placa de cátodo permanente en el electrolito, no es suficiente para garantizar que las propiedades requeridas del cátodo se cumplan. Se debe prestar bastante atención a las propiedades de adhesión de la superficie de la placa del cátodo. Las propiedades de la superficie de una placa de cátodo permanente deben ser apropiadas para que el depósito de metal no se separe espontáneamente de la superficie durante el proceso electrolítico sino que se adhiera lo suficiente, por ejemplo no impidiendo que el metal depositado se separe utilizando una máquina de separación. Las propiedades requeridas más importantes de una placa de cátodo permanente incluyen la resistencia a la corrosión, rectitud, y propiedades de la superficie con respecto a la adhesión y extracción del depósito.

Un método de la técnica anterior es la fabricación de placas de cátodo permanente de acero inoxidable. El acero inoxidable es una aleación a base de hierro que contiene más de 10.5% de cromo y menos de 1.2% de carbón. El cromo forma una capa delgada de óxido sobre la superficie de acero, conocida como película pasiva, que mejora sustancialmente la resistencia a la corrosión del acero. Otros elementos de aleación también pueden ser usados para influir

en las propiedades de la película pasiva, y así la resistencia a la corrosión. Por ejemplo, el molibdeno mejora la resistencia de la película pasiva contra picaduras causadas por cloruros, en la que la película pasiva protectora está localmente dañada. Los elementos de aleación también son usados para
5 influenciar otras propiedades, por ejemplo las propiedades mecánicas y las propiedades de fabricación tales como la soldabilidad.

Los aceros inoxidable son ampliamente utilizados en aplicaciones que requieren buena resistencia a la corrosión tales como: la industria de procesos, la industria química y la industria de pulpa y papel. Debido al gran volumen de
10 uso, los aceros inoxidable son, por lo general, fabricadas por laminación en caliente. Después de esto, la escala de laminación es retirada de la superficie de acero. Al hacer placas más delgadas con tolerancias de espesor más ajustados, se utiliza la laminación en frío. El proceso después de la laminación en frío depende de la calidad de superficie deseada. Por ejemplo, el estándar
15 SFS-EN 10088-2 define que una superficie de tipo 2B será laminado en frío, tratado térmicamente, decapado y laminado skin pass. Así, el tipo 2B describe la ruta de fabricación del material y, por lo tanto, sólo especifica las propiedades de la superficie en un nivel muy general con los parámetros básicos siendo estas lo llano de la superficie y el brillo.

20 La rugosidad de la superficie es típicamente usada para describir superficies. La rugosidad de la superficie puede definirse de muchas formas pero, por ejemplo, el índice R_a ampliamente usado se refiere a la desviación media de la rugosidad de la superficie. Sin embargo, no abarca el perfil de la superficie en absoluto, si la función rugosidad de la superficie está formada por picos o
25 valles. En otras palabras, las superficies de cualidades muy diferentes pueden

tener exactamente el mismo índice R_a . Esto está ilustrado en las Figuras 1a, 1b y 1c.

De acuerdo con la publicación de la patente US 7807028 B2, se propone que una placa de cátodo permanente sea hecha de una aleación, al menos
5 parcialmente, compuesta de acero dúplex. Un grado de acero dúplex se refiere al acero que contiene de 30% a 70% de austenita siendo el resto de estructura ferrítica. La estructura deseada puede ser creada a través de una aleación adecuada. De acuerdo con la publicación, la rugosidad de la superficie de placa de cátodo es un factor esencial para la adhesión del depósito de metal. La
10 publicación también presenta estructuras que se realizarán en la superficie de placa de cátodo para asegurar la adhesión del depósito de metal. Dichas estructuras incluyen, por ejemplo, varios tipos de agujeros, ranuras y salientes.

De acuerdo con la publicación de la patente US 7807029 B2, se propone que una placa de cátodo permanente sea hecha de acero Grado 304. Este grado es
15 un acero inoxidable universal que tiene una composición muy cerca a la del grado conocido como acero resistente a los ácidos y la estructura austenítica. De acuerdo con esta publicación, la rugosidad de la superficie de placa del cátodo es un factor esencial para la adhesión del depósito de metal, asimismo esta publicación presenta estructuras que se realizarán en la superficie de la
20 placa del cátodo para asegurar la adherencia del depósito de metal. Además, se propone que el acero sea fabricado con acabado 2B para lograr una adherencia adecuada del depósito de metal.

Una superficie óptima es definida típicamente usando parámetros como el parámetro de rugosidad de la superficie R_a . Una manera de describir una

superficie con cierto acabado es el AISI 316 2B (*Instituto Americano del Hierro y el Acero, por sus siglas en inglés*), que describe un cierto grado de acero que ha sido laminado skin-pass. La ruta de fabricación característica produce una superficie lisa, semibrillante, pero no una superficie de reflejo. La publicación US 7807028 B2 propone el parámetro 2B para el acabado de la superficie del cátodo, lo que significa que la superficie ha sido procesada por métodos que incluyen: laminación en frío, tratamiento térmico y decapado. El procesamiento de materiales y los parámetros de procesamiento son usados para influenciar las propiedades de la superficie final. Sin embargo, sólo las formas de definir las superficies, mencionadas anteriormente, no pueden ser consideradas suficientes para determinar una superficie óptima para un cátodo permanente.

Muchos problemas se enfrentan en la electrodeposición de metales rígidos como el níquel sobre un cátodo permanente. La adherencia a la placa de cátodo debe ser muy fuerte ya que el depósito de metal empieza fácilmente a desprenderse de la placa. Por otro lado, si la adhesión es muy fuerte, es difícil quitar el depósito porque es casi imposible deslizar un cuchillo entre el depósito y la placa del cátodo.

20

OBJETO DE LA INVENCION

Uno de los objetivos de la invención es presentar un nuevo tipo de cátodo permanente para la purificación electrolítica y la recuperación del metal con propiedades utilizables y preferencia sobre la técnica anterior. También es un objetivo de la invención, definir los parámetros de acabado de la superficie para

una placa de cátodo permanente óptima teniendo en cuenta los problemas mencionados anteriormente con el uso de cátodos permanentes.

Además, otro objetivo de la invención es proporcionar un cátodo permanente mejorado para la electrodeposición de metales rígidos.

5

RESUMEN DE LA INVENCION

Las características esenciales de la invención son evidentes a partir de las reivindicaciones adjuntas.

La invención se refiere a un cátodo permanente que será utilizado como un electrodo en la electroextracción de metales, que incluye una placa de cátodo permanente, al menos parcialmente, de acero y que proporciona la posibilidad de depositar metal electroquímicamente a partir de una solución electrolítica sobre su superficie. Las dimensiones límites del grano de la superficie de placa de cátodo permanente fueron dispuestas apropiadamente para la adhesión del metal depositado sobre la superficie y la separación de metal de la superficie, al menos en una parte de la superficie que está en contacto con el electrolito.

De acuerdo con una realización de la invención, el tamaño de los granos en la placa de cátodo permanente es de 1 a 40 micrómetros medidos por el método de interceptación lineal. De acuerdo con una realización de la invención, el promedio de la anchura W del límite de grano en la placa de cátodo permanente es de 1 a 3 micrómetros. El promedio de profundidad del límite de grano d en la placa de cátodo permanente es menos de 1 micrómetro. De acuerdo con la invención, un cátodo permanente óptimo puede ser creado para

influir en las propiedades de límite de grano de la superficie de placa de cátodo permanente.

De acuerdo con la realización de la invención, la placa de cátodo permanente es, al menos parcialmente, de acero ferrítico. De acuerdo con otra realización
5 de la invención, la placa de cátodo permanente es, al menos parcialmente, de acero austenítico. Según con la realización de la invención, la placa de cátodo permanente es, al menos parcialmente, de acero dúplex. Las propiedades de la superficie del material de la placa de cátodo permanente según la invención hizo posible utilizar grados diferentes de acero para la electroextracción de
10 metales.

De acuerdo con la realización de la invención, la placa de cátodo permanente comprende un área de superficie que cuenta con propiedades de adhesión fuerte, y un área de superficie con propiedades de adhesión débil, siendo dichas propiedades de adhesión dependientes de las dimensiones de los
15 límites de grano en dicha área de la superficie. Preferiblemente, el área de la superficie con propiedades de adhesión débil forma una parte de la superficie que está en contacto con el electrolito, y dicha área de la superficie está ubicada en un punto donde el depósito de la separación de metal pretende empezar.

20 La invención también se refiere a una disposición que será utilizada para la electroextracción de metales, dicha disposición que contiene un baño electrolítico de una solución electrolítica en donde los ánodos y cátodos permanentes están dispuestos alternativamente, y dichos cátodos permanentes

apoyándose en el baño por un elemento de soporte, el cátodo permanente de acuerdo a la invención es por lo tanto una parte de la disposición.

La invención también se refiere a un método para el tratamiento de la superficie de una placa de cátodo permanente, en la que la placa de cátodo permanente se forma, al menos parcialmente, de la placa de acero. Según el método, los límites de grano de la superficie de la placa de cátodo permanente, al menos sobre una parte de la superficie que está en contacto con el electrolito, son tratados química o electroquímicamente para alcanzar las propiedades de superficie deseados para la adhesión del metal depositado sobre la superficie y la separación del metal de la superficie.

De acuerdo con un rasgo característico de la invención, la superficie de la placa de cátodo permanente es tratada hasta que se logre la fuerza de separación deseada, por ejemplo grabando la superficie de la placa de cátodo permanente.

De acuerdo con una realización de la invención, las áreas diferentes de la superficie de placa de cátodo permanente que están en contacto con el electrolito son tratadas de forma diferente para producir un área con fuerte adhesión y un área con adhesión débil. Preferiblemente, el área con adhesión débil es producida sobre una parte de la superficie de placa de cátodo donde el depósito de separación de metal pretende empezar.

20

LISTA DE FIGURAS

La invención está descrita de forma más detallada con referencia a los dibujos, donde

Las figuras 1a, 1b y 1c ilustran la rugosidad de una superficie de placa de cátodo permanente,

La Figura 2 ilustra una disposición de acuerdo con la invención,

La Figura 3a ilustra un cátodo permanente,

5 La Figura 3b ilustra la superficie del cátodo permanente,

La figura 4 ilustra la superficie de una pieza de muestra de una placa de cátodo permanente,

La figuras 5a y 5b ilustran cátodos permanentes con áreas de diferentes propiedades de adhesión,

10 La figura 6 ilustra la separación de un depósito del cátodo permanente.

La figura 7 ilustra la trayectoria de la fractura preferida entre el depósito y la placa de cátodo.

15

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

Las figuras 1a, 1b y 1c ilustran versiones diferentes de la rugosidad de la superficie de la placa de cátodo 4 en un cátodo permanente 1. Las figuras 1a, 1b y 1c tienen el mismo índice R_a que describe la rugosidad de la superficie aun cuando de cerca no se parecen, como se ilustra esquemáticamente en las

20

Figuras. Según la invención, el simple índice de rugosidad de la superficie no

es suficiente para lograr una superficie de cátodo permanente suficientemente óptima.

De acuerdo con la invención, el cátodo permanente 1 es ilustrado en su entorno operativo en la Figura 2. Se pretende usar el cátodo permanente para la electroextracción de los metales. En este caso, el cátodo permanente está
5 ubicado en una solución electrolítica en un baño electrolítico 3 alternativamente con los ánodos 2 sobre toda la longitud de la bañera, y el metal deseado es depositado desde la solución electrolítica sobre la superficie de la placa de cátodo 4 en los cátodos permanentes 1. La placa de cátodo permanente 4 es
10 apoyada en el baño usando un elemento de soporte 5.

Las técnicas anteriores han descrito cátodos permanentes en donde la rugosidad de la superficie constituye un factor crucial para la adhesión del depósito de metal. Sin embargo, además de la rugosidad de la superficie causada por el proceso de fabricación, la superficie de metal también tiene
15 límites de grano que juegan un papel importante en la adhesión de cobre sobre la superficie. El metal sólido tiene una estructura cristalina, lo que significa que los átomos se encuentran bien ajustados en una matriz regular, y la misma matriz se extiende sobre una larga distancia comparada con la distancia interatómica. Estos cristales son denominados colectivamente como granos.
20 Los granos forman áreas de volumen irregular porque su crecimiento está limitado por granos adyacentes que crecen al mismo tiempo. En el metal multigranular, cada grano se une con sus granos vecinos bien ajustada su superficie al límite del grano. El límite de grano es un área de alta energía superficial en la que el cobre depositado forma principalmente un núcleo. Por lo

tanto, se debe prestar especial atención al número y las propiedades de los límites de grano.

Los límites de grano pueden ser vistos con un microscopio óptico o un microscopio electrónico de barrido, pero el examen de las dimensiones de los límites de grano requiere un microscopio de fuerza atómica (AFM). Un AFM tiene una sonda afilada conectada a un brazo de soporte flexible. Cuando la sonda se mueve sobre la superficie de la muestra que está siendo examinada, las interacciones entre la superficie y la sonda se registran como flexión del brazo de soporte. La flexión puede medirse con un rayo láser, permitiendo generar una imagen tridimensional del perfil de la superficie de la muestra. Un AFM puede utilizarse para medir las dimensiones, profundidad y anchura del límite del grano. La anchura y profundidad de los límites de grano varían naturalmente hasta cierto punto. Esta variación puede ser representada como una desviación normal permitiendo el procesamiento estadístico de las dimensiones.

El tamaño de grano de un material puede definirse de varias formas diferentes. Uno de los métodos es el método de interceptación lineal (Metals Handbook, Desk Edition, ASM International, Metals Park, Ohio, USA, 1998 pp 1405-1409), en el que el tamaño de grano l es:

$$l = 1/N_L$$

En donde N_L es el número de límites de grano divididos por la distancia de la medición. Según la fórmula, el tamaño del grano es inversamente proporcional al número de límites de grano por longitud unitaria.

De acuerdo con la invención, las figuras 3a y 3b ilustran la superficie 6 de una placa de cátodo permanente 4 en un cátodo permanente 1, y el dibujo esquemático presenta la anchura W y profundidad d del límite de grano entre los granos 8 en la superficie. La anchura de límite de grano puede calcularse desde una imagen tomada utilizando un microscopio óptico o un microscopio electrónico de barrido, o puede ser medida a partir de los resultados AFM. De acuerdo con la invención, se trata al menos una parte de la superficie de la placa de cátodo permanente 6 que está en contacto con el electrolito. Los límites del grano 7 entre los granos 8 en la superficie de placa de cátodo permanente 6 son tratados con el fin de ser adecuados para la adhesión del metal depositado sobre la superficie y la separación del metal del mismo. Una superficie óptima para el crecimiento del metal puede alcanzarse de acuerdo con la invención. De acuerdo con la invención, las dimensiones de los límites 7 en la superficie 6 se modifican con el fin de alcanzar una superficie de cátodo permanente óptima. El tamaño del grano de los granos 8 en la superficie 6 de una placa de cátodo permanente óptima 4, medido por el método de interceptación lineal es de 1 a 40 micrómetros, el promedio de la anchura del límite del grano W es de 1 a 3 micrómetros, y la profundidad del límite de grano d es de menos de 1 micrómetro. Por ejemplo, una placa de cátodo permanente de acuerdo con la invención puede ser fabricado de acero austenítico. De acuerdo con la invención, la superficie de placa de cátodo permanente es tratada por electrograbado, por ejemplo, hasta que se alcance la fuerza de separación deseada. La fuerza separadora representa la separabilidad del material depositado desde la superficie. Si la fuerza separadora es muy pequeña, el depósito del metal será prematuramente autoextraído de la

superficie de placa de cátodo permanente, mientras que una fuerza de separación excesivamente grande hace que sea difícil remover el depósito de metal de la superficie de placa de cátodo permanente.

Ya que el depósito lleno de metal rígido necesita una fuerte adhesión sobre la superficie del cátodo con el fin de prevenir que se pele o se autoextraiga, también hace que el inicio de la extracción sea más difícil. Puede ser difícil insertar un cuchillo entre la placa de cátodo y depósito para extraer el depósito de la placa. La flexión de la placa puede ser imposible debido a la rigidez del depósito de metal. Este problema puede ser resuelto mediante la disposición de un área con menos adhesión cerca al nivel del electrolito, es decir, cerca al nivel donde se inicia la deposición. Esta área de adhesión débil quita fácilmente y da un buen punto de partida para la extracción del depósito. Dos o más áreas de diferentes propiedades de adhesión se pueden fabricar fácilmente, por ejemplo, mediante el grabado de un área y el no grabado de otra.

La figura 5a ilustra un cátodo permanente provisto de tres áreas de superficie 6a, 6b y 6c con propiedades de adhesión diferente. La línea L indica el nivel de solución electrolítica cuando la placa de cátodo permanente 4 es sumergida en un baño electrolítico. La parte principal de la superficie de placa del cátodo, área 6a, está grabado de tal manera que las dimensiones relativas deseadas de los límites de grano se logran para mejorar la adhesión del depósito de metal sobre la placa de cátodo permanente 4. La parte de la placa del cátodo permanente 4 sobre el nivel electrolito L, área 6c, puede no ser grabado o grabado ligeramente. Entre el área grabada más fuerte 6a y el no grabado o el área 6c ligeramente grabado por debajo del nivel de electrolito L, existe una tercera área 6b que no está grabada o grabada de tal forma que las

dimensiones de granos causan sólo una adhesión débil. Las propiedades de adhesión de las dos áreas 6b y 6c no grabadas o ligeramente grabadas pueden ser similares o diferentes. Es importante que la placa de cátodo permanente 4 contenga, al menos, un área 6a con adhesión fuerte y al menos un área 6b con
5 adhesión débil, al menos parcialmente, situada por debajo del nivel de electrolito L.

La figura 5b muestra una realización alternativa donde el área 6b con baja adhesión está ubicada en el área central del ancho de la placa del cátodo 4 y los bordes del área debajo de la línea de electrolito L forman una parte de la
10 más fuerte área grabada 6a.

Las realizaciones de las Figuras 5a y 5b hacen que sea fácil empezar la extracción cuando la parte principal 6a de la placa de cátodo permanente 4 tiene una fuerte adhesión de depósitos. En el caso del cobre, la separación puede ser fácilmente iniciada por la flexión de la placa de cátodo permanente 4
15 con el fin de aflojar la adhesión de la deposición sobre la placa. Sin embargo, si el níquel es depositado como un depósito grueso utilizando los llamados cátodos permanentes de depósito lleno, la flexión de la placa de cátodo permanente 4 puede ser difícil, ya que el níquel es un metal rígido que no se deforma fácilmente.

20 Las buenas propiedades de adhesión se consiguen preferiblemente mediante el grabado de, al menos, una parte de la placa de cátodo 4. En las realizaciones de las Figuras 5a y 5b, la parte 6b de la placa de cátodo 4 ubicado justo debajo del nivel electrolito L, se mantiene no grabado o es grabado sólo ligeramente para obtener un área 6b con propiedades de

adhesión mucho más débiles que la mayor parte 6a de la placa de cátodo 4. La fabricación de este tipo de placa de cátodo permanente 4 es en principio fácil. Las áreas 6b, 6c que no deben grabarse son, por ejemplo, cubiertas por una cinta, o incluso simplemente, la placa está solo sumergida a una cierta

5 profundidad dentro de un solvente grabado.

La figura 6 ilustra la operación de una placa de cátodo permanente según la Figura 5a. En la práctica, los depósitos de metal 11 están a ambos lados de la placa de cátodo 4, pero por razones de simplificación, sólo se muestran un depósito de metal 11 en la Figura 6.

10 Al extraer el depósito de metal 11, la placa de cátodo permanente 4 se inicia empujando un cuchillo 10, o una cuña de una máquina de separación entre la placa de cátodo permanente 4 y el depósito de metal 11. La mayor parte del depósito de metal 11 está fuertemente adherido a la superficie 6a de la placa del cátodo 4 con fuerte adhesión. En la parte superior del depósito del metal

15 11, existe un depósito 11b que tiene solamente una adhesión débil al de la superficie 6b de la placa del cátodo 4. En consecuencia, en esa área es fácil presionar el cuchillo 10 entre el depósito de metal 10b y la placa 4. Este es un buen punto de partida para extraer el depósito de metal 11.

El principio detrás del funcionamiento del punto de partida de la separación

20 puede explicarse teóricamente con mecánicas de fractura básica. La fuerza requerida para generar una fractura, por ejemplo remover el metal depositado 11 de la superficie de cátodo permanente 6a, 6b pueden aproximarse por medio de la siguiente fórmula:

$$F = \frac{K_1}{1.12 \sqrt{\pi a}} A$$

Donde F es la fuerza requerida, A es el área que será extraída, K_1 es el factor de intensidad de tensiones, y a es el tamaño de la grieta inicial.

- 5 Si el tamaño de la grieta inicial a es muy pequeña, en consecuencia la fuerza requerida F será muy alta. En cambio, cuando el valor de a se incrementa, por ejemplo, generando un punto de partida descrito anteriormente para la separación, la fuerza F puede reducirse sustancialmente.

La figura 7 ilustra la autoalineación de la trayectoria de fractura preferida 13 en
10 la interfaz entre el depósito de metal 11 y la placa de cátodo permanente 4 al extraer en presencia de las imperfecciones 12 en el extremo superior del depósito 11. Ya que la interfaz entre el depósito de metal 11 y la placa de cátodo 4 es el punto más débil, la fractura ocurrirá preferentemente a lo largo de la interfaz, a pesar de que los bordes 12 del depósito de metal 11 fueron
15 “similar a una pluma”, como se ilustra en la Figura 7.

A continuación, la invención se ilustra con la ayuda de ejemplos.

Ejemplo 1

Las placas de cátodo permanente usados teniendo materiales con diferentes propiedades de límites de grano. Los materiales fueron: AISI 316L (EN 1.4404)
20 en estado de entrega 2B (muestra 1), AISI 316L (EN 1.4404) fuertemente grabado (muestra 2), LDX 2101 (EN 1.4162) en estado de entrega 2E (muestra3) ja AISI 444 (EN 1.4521) 2B con dos diferentes grados de grabado (muestras 4 y 5). El material AISI 316L fue grabado para ampliar los límites del

grano, y el material AISI 444 fue grabado para abrir los límites del grano. El método de grabado usado fue el grabado electrolítico. Se cortaron pequeñas muestras, los materiales de placa de cátodo permanente y sujeto a la inspección AFM para determinar las dimensiones de límite del grano de los

5 materiales. Las dimensiones medidas son presentadas en la Tabla 1. En la tabla, W se refiere a la anchura del límite del grano y d se refiere a la profundidad del límite del grano.

10

Tabla 1. Promedio de las dimensiones del límite de grano en los materiales de placa de cátodo permanente.

Número de muestra	Material de placa de cátodo permanente	Dimensiones de límite de grano			
		$W/\mu\text{m}$	$d/\mu\text{m}$	W/d	d/W
1	AISI 316L 2B	2.2	0.5	4.2	0.2
2	AISI 316L 2B, grabado	4.1	1.4	2.8	0.4
3	LDX 2101 2E	2.8	0.7	3.7	0.3
4	444 2B, grabado	1.5	0.4	3.7	0.3
5	444 2B, grabado	2.2	1.1	2.1	0.5

15 Los experimentos de electrólisis a escala de laboratorios fueron conducidos para depositar el cobre sobre estas superficies seleccionadas de cátodo permanente. La superficie de cátodo permanente estaba cubierta con una

lámina de plástico perforada de manera que era posible depositar un total de cuatro discos de hierro de 20 mm de diámetro en cada cátodo permanente durante un experimento de electrólisis. El ánodo usado en los experimentos fue una placa cortada de la hoja de cátodo de cobre. La distancia entre el cátodo y las superficies del ánodo fue de 30 mm. Después de la deposición, los discos de cobre se separaron de la placa de cátodo permanente utilizando un dispositivo especial de separación que puede medir la fuerza requerida para la separación.

El equipo de electrólisis consistía de una celda electrolítica de 3 litros y un tanque de circulación de 5 litros. El electrolito bombeaba desde el tanque de circulación hacia la celda electrolítica, que volvió al tanque de circulación por el desbordamiento a una tasa de circulación de solución de 7 litros por minuto. El tanque de circulación fue equipado con los equipos de calefacción y un agitador.

El electrolito usado para los experimentos fue hecho de sulfato de cobre y ácido sulfúrico y contenía 50 g/l de cobre y 150 g/l de ácido sulfúrico. También se añadió ácido clorhídrico al electrolito para que así el electrolito tenga un contenido de cloruro de 50 mg/l. El pegamento de huesos y la tiourea fueron usados como aditivos y se alimentaban continuamente en el tanque de circulación como solución acuosa. La temperatura del electrolito en la celda electrolítica se mantuvo a 65 C° mediante la regulación de la temperatura del electrolito en el tanque de circulación. La densidad de corriente catódica en los experimentos fue de 30 mA/cm², que corresponde bien a la densidad corriente utilizado en la escala de producción de electrólisis. La duración de la electrólisis en cada experimento fue de 20 horas. Después de la electrólisis, se eliminó la

placa de la máscara del cátodo permanente, y los discos de cobre se separaron del cátodo permanente transcurrido un período de tiempo determinado desde el fin del experimento. Se midió la fuerza requerida para la separación, y se presentaron las fuerzas en la Tabla 2 como fuerzas relativas
 5 donde la referencia es AISI 316L en la condición de entrega 2B. La elección de referencia se basa en el hecho de que dicho material de cátodo permanente se utiliza generalmente en las plantas de electrólisis de cobre.

Sobre la base de los resultados experimentales, la magnitud de la fuerza de separación depende en gran manera de las dimensiones de límites de grano
 10 del material de cátodo permanente. El grabado puede ser utilizado para abrir aún más los límites de grano de los materiales tanto en la anchura y la dimensión de la profundidad. El material dúplex LDX 2101 no fue tratado de ninguna forma antes de los experimentos, asimismo la fuerza de separación medida en ese material es mayor que la fuerza de separación medida en el
 15 material de referencia.

Tabla 2. Fuerzas de separación medidas en diferentes materiales de cátodo permanente

Número de muestra	Material de la placa de cátodo permanente	Fuerza de separación relativa
1	AISI 316L 2B	1.0
2	AISI 316L 2B, grabado	3.9
3	LDX 2101 2E	1.8
4	444 2B, grabado	0.8
5	444 2B, grabado	2.5

Una comparación de las fuerzas de separación medidas con las dimensiones de límites de grano medidas en el análisis AFM (Tabla 1) muestra que mientras más amplio y profundo son los límites del grano, se requiere una mayor fuerza de separación. Particularmente, la relación entre la anchura y la profundidad de los límites de grano tienen un efecto substancial sobre la fuerza de separación requerida.

La rugosidad de la superficie (índices R_a) de los materiales de cátodo permanente elegidos para los experimentos de separación también se midieron, y los valores medidos son presentados en la Tabla 3. Cabe señalar que el tratamiento de grabado, entre otras cosas, ha cambiado la rugosidad de la superficie hasta cierto punto. Sin embargo, no se puede encontrar una clara correlación en la comparación de la rugosidad de la superficie y los resultados de las mediciones de los experimentos de separación. El índice de rugosidad de la superficie no mide las dimensiones de los límites de grano. Por lo tanto, el índice de rugosidad, por sí solo, no puede ser considerado un criterio suficiente para lograr la adhesión deseada y la fuerza de separación.

Tabla 3. Índices R_a de los materiales de placa de cátodo permanente

Número de muestra	Material de placa de cátodo permanente	Rugosidad de la superficie, $R_a/\mu\text{m}$
1	AISI 316L 2B	0.2
2	AISI 316L 2B, grabado	0.8
3	LDX 2101 2E	2.8
4	444 2B, grabado	0.1
5	444 2B, grabado	0.8

Además, el promedio de los tamaños del grano de los materiales de cátodo permanente se midieron utilizando un microscopio y el método de interceptación lineal. Los resultados de medición son presentados en la Tabla 4.

5

Tabla 4. Tamaños de grano de los materiales de placa de cátodo permanente.

Número de muestra	Material de placa de cátodo permanente	Tamaño del grano / μm
1	AISI 316L 2B	16
2	AISI 316L 2B, grabado	24
3	LDX 2101 2E	8
4	444 2B, grabado	19
5	444 2B, grabado	22

10 **Ejemplo 2**

Cuando los cátodos permanentes fueron probados en la escala de producción de electrólisis de cobre, un fenómeno llamado autoextracción apareció inmediatamente después de haberse iniciado. Esto significa que el cobre depositado sobre la superficie de cátodo permanente se extrae
 15 espontáneamente de la superficie de placa de cátodo permanente, ya sea durante el proceso de deposición o cuando el cátodo permanente sea

levantado del baño electrolítico. El fenómeno causa, naturalmente, problemas en una planta electrolítica, y dichos cátodos permanentes no pueden ser utilizados. Se cortó una pieza de muestra del cátodo permanente de autoextracción (material AISI 316L) para analizar su superficie. La estructura de la superficie de la placa de cátodo permanente está ilustrada en la Figura 4 como una imagen microscópica electrónica de barrido.

La estructura de la superficie de la placa del cátodo permanente revela inmediatamente que los límites de grano del material se han abierto demasiado durante el decapado, y que ya no se puede contar con una superficie de adhesión adecuada para el cobre. El estado de entrega de la placa de cátodo permanente era 2B, y de acuerdo con las mediciones, el índice R_a de su superficie varía entre un 0.4 y 0.5 μm . La anchura del límite de grano de la muestra, medida de una imagen microscópica electrónica de barrido, era de 8 a 10 μm .

La ocurrencia de la autoextracción en el cátodo muestra que el estado de entrega y los índices de rugosidad de la superficie de una placa de cátodo permanente no son criterio suficiente para la operación apropiada de la placa en la electrólisis de cobre, sino que las dimensiones del límite de grano tienen que ser gestionados.

Es obvio para una persona experta en la materia que con el progreso de la tecnología, la idea básica de la invención puede ser aplicada de diferentes maneras. Es así que la invención y sus realizaciones no están restringidas a los ejemplos descritos anteriormente pero muchos podrían variar dentro del alcance de las reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Un cátodo permanente (1) que se utilizará como un electrodo en la electroextracción de metales, incluyendo una placa de cátodo permanente (4) al menos parcialmente hecha de acero y proporcionando la posibilidad de depositar el metal electroquímicamente desde una solución electrolítica sobre su superficie (6, 6a, 6b), **caracterizado**

porque la placa de cátodo permanente (4) comprende un área de superficie (6a) con propiedades de adhesión fuerte que está en contacto con el electrolito y está grabada,

porque la placa de cátodo permanente (4) comprende un área de superficie (6b) con propiedades de adhesión débil que está en contacto con el electrolito y no está grabada,

porque las dimensiones en la superficie (6) de la placa de cátodo permanente (4) en la superficie (6a) con propiedades de adhesión fuerte y que está en contacto con el electrolito y está grabada son las siguientes:

(i) el tamaño de grano (1) de los granos (8) medido por la fórmula

$$1 = 1/N_L$$

en la que N_L es el número de límites de grano (7) dividido por la distancia de medición es de 1 a 40 micrómetros

(ii) la anchura media (W) del límite de grano de la placa de cátodo permanente según medida con un microscopio de fuerza atómica es de 1 a 3 micrómetros, y

(iii) la profundidad media del límite de grano (d) de la placa de cátodo permanente según medida con un microscopio de fuerza atómica es menos de 1 micrómetro,

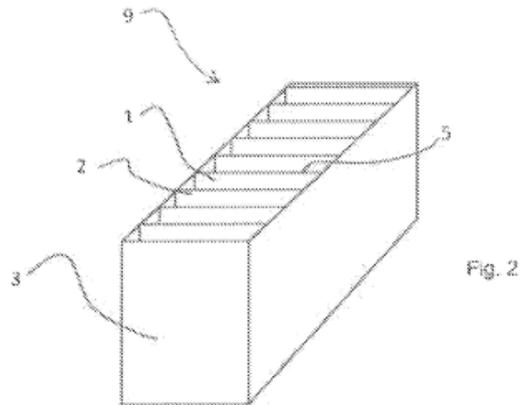
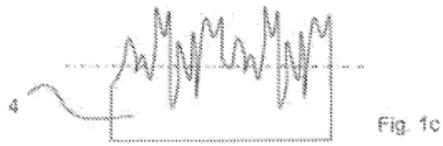
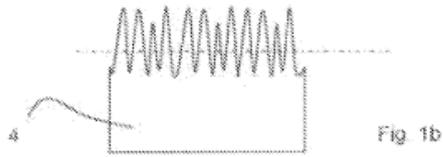
y porque el área de superficie (6b) con propiedades de adhesión débil y que está en contacto con el electrolito y que no está grabada está ubicada en un punto donde la separación del depósito de metal (11) pretende empezar.

5 2. El cátodo permanente según la Reivindicación 1, **caracterizado** porque la placa de cátodo permanente (4) es al menos parcialmente de acero ferrítico.

3. El cátodo permanente según la Reivindicación 1, **caracterizado**
10 porque la placa de cátodo permanente (4) es al menos parcialmente de acero austenítico.

4. El cátodo permanente según la Reivindicación 1, **caracterizado**
15 dúplex.

5. Una disposición (9) que se utilizará para la electroextracción de metales, incluyendo un baño electrolítico (3) que contiene una solución electrolítica en donde los ánodos (2) y los cátodos permanentes (1) están
20 alternativamente dispuestos, estando dichos cátodos permanentes apoyados en el baño por un elemento de soporte (5), **caracterizada** porque la disposición incluye un cátodo permanente (1) según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a
4.



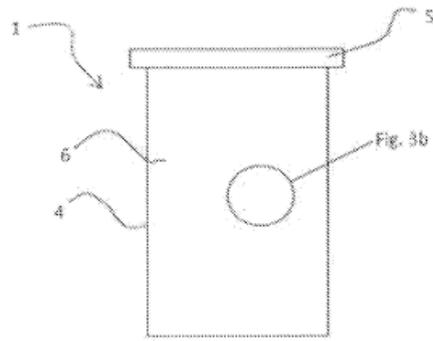


Fig. 3a

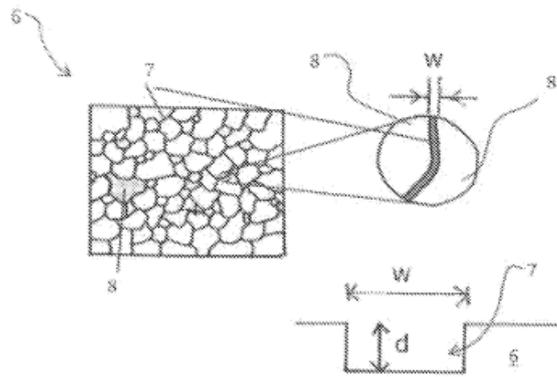


Fig. 3b

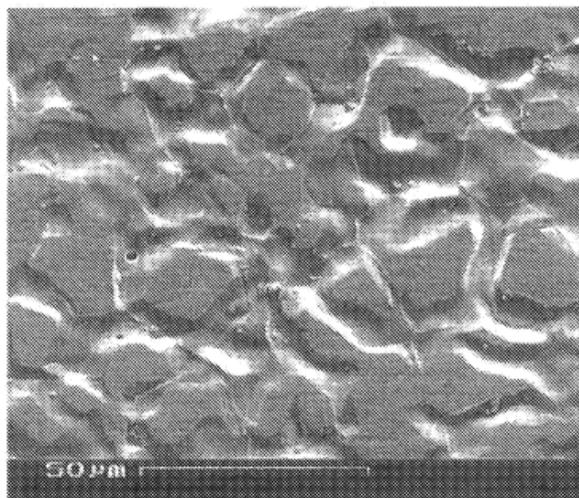


Fig. 4

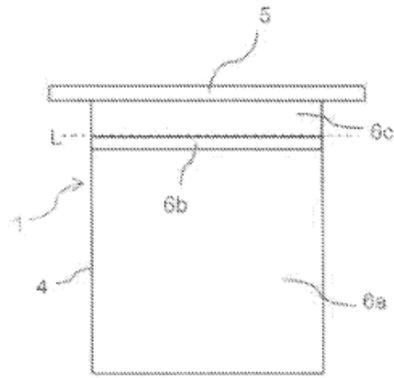


Fig. 5a

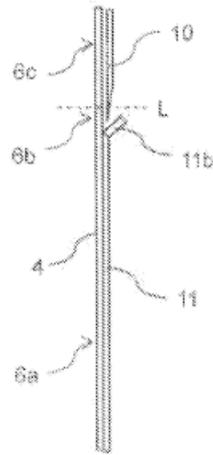


Fig. 6

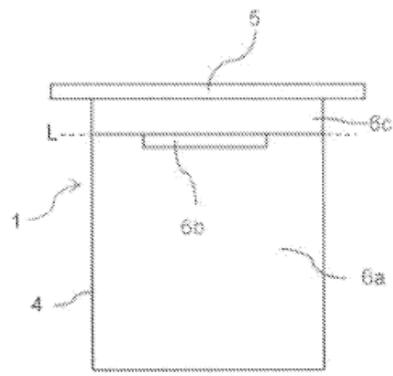


Fig. 5b

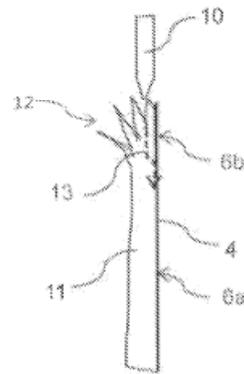


Fig. 7