



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 359 541**

51 Int. Cl.:
C25C 3/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08737543 .2**

96 Fecha de presentación : **22.04.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2140044**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **06.01.2010**

54 Título: **Celdas para la fabricación electrolítica de aluminio con cátodos a base de metal.**

30 Prioridad: **25.04.2007 PCT/IB2007/001177**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
24.05.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
24.05.2011

73 Titular/es:
RIO TINTO ALCAN INTERNATIONAL LIMITED
1188, Sherbrooke Street West
Montreal, QC H3A 3G2, CA

72 Inventor/es: **Nguyen, Thinh T. y**
De Nora, Vittorio

74 Agente: **Mir Plaza, Mireia**

ES 2 359 541 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

Celdas para la fabricación electrolítica de aluminio con cátodos a base de metal.

5 Ámbito de la invención

La invención se refiere a una celda para la fabricación electrolítica de aluminio con un cátodo a base de metal en el cual, durante el uso, se produce aluminio. La invención también se refiere a un método para la fabricación electrolítica de aluminio en dicha celda, a la propia celda, al propio cátodo y al método de fabricación del cátodo.

10 Antecedentes de la invención

El aluminio se produce comúnmente utilizando el proceso de Hall Heroult, mediante la electrólisis de alúmina disuelta en electrolitos fundidos a base de criolita a temperaturas hasta aproximadamente 950°C. Una celda de reducción de Hall-Heroult tiene típicamente una coraza de chapa provista de una capa aislante de material refractario, que a su vez tiene una capa de carbono en contacto con los componentes fundidos. Barras conductoras conectadas al polo negativo de una fuente directa de corriente se encuentran encastradas en el sustrato de carbono del cátodo formando la base de la celda. El sustrato del cátodo es generalmente una capa de carbono a base de antracito hecha de bloques de cátodos precocidos, unidos con una masa apisonada de atracito, cok y alquitrán de hulla, o con cola.

Desde hace tiempo, se conoce la necesidad de hacer (recubrir o cubrir) el cátodo de una celda para la fabricación electrolítica de aluminio con un boruro refractario, tal como el diboruro de titanio que volvería la superficie del cátodo mojado por aluminio fundido, lo que a su vez resultaría en varias ventajas.

Por ejemplo, las Patentes US 5,310,476, 5,364,513, 5,651,874 y 6,436,250 (todas atribuidas a Moltech Invent S.A.) describen la aplicación de un recubrimiento protector de un material refractario tal como el diboruro de titanio a un componente de carbono de una celda para la fabricación electrolítica de aluminio, mediante la aplicación a éste de lodos de un material refractario de partículas y/o precursores del mismo en un coloide de varias capas con secado entre las capas. WO01/42168, WO01/42531 y WO02/096831 (todas atribuidas a Moltech Invent S.A.) describen el uso de una capa compuesta de partículas de óxido de Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo o La (-325 malla) mezcladas con material refractario y/o sobre una capa de material refractario. El uso de estos óxidos promueve el mojado del material refractario por aluminio fundido. Estas patentes también describen el uso de dichos materiales en un medio oxidante y/o corrosivo.

Las patentes US 6,558,525, 6,800,191, 6,811,676 y 7,077,945 (todas atribuidas a Northwest Aluminium) describen celdas para la fabricación electrolítica de aluminio que tienen ánodos verticales perforados de níquel, cobre y hierro frente a cátodos verticales, estando los cátodos preferiblemente compuestos de diboruro de titanio o de otro material adecuado que sea sustancialmente inerte frente al aluminio fundido, tal como el diboruro de circonio, el carburo de titanio, el carburo de circonio, el molibdeno o el tungsteno.

Estos materiales no han tenido hasta ahora amplia aceptación comercial y existe la necesidad de proveer un material catódico con propiedades mejoradas para el uso en una celda para la fabricación electrolítica de aluminio.

45 Resumen de la invención

Un objeto de la invención es suministrar un cátodo para celda para la fabricación electrolítica de aluminio, cuyo cátodo tiene una alta conductividad, permite una distribución de corriente mejorada en comparación con los cátodos de carbono y es resistente a contenidos fundidos de la celda, en particular, el sodio.

Un objeto particular de la invención es suministrar un cátodo a base de metal de larga duración para celdas para la fabricación electrolítica de aluminio.

Otro objeto de la invención es suministrar un cátodo a base de metal para celdas para la fabricación electrolítica de aluminio que sea resistente a la exposición al aluminio fundido y que tenga un ritmo de desgaste bajo.

Se observó que no hay inter-difusión importante entre el tungsteno o el molibdeno y el aluminio fundido. Sin embargo, la solubilidad del tungsteno o el molibdeno en aluminio fundido no es lo suficientemente baja para alcanzar, cuando se utilizan solos, los objetos de la invención. En efecto, cuando una celda para la fabricación electrolítica de aluminio utiliza un cátodo de tungsteno o el molibdeno metálicos en contacto directo con aluminio fundido, la velocidad de corrosión del cátodo de tungsteno o de molibdeno es del orden de 2 o 3 micrones por hora, lo que es comercialmente inaceptable.

Este inconveniente fue superado dotando al cátodo de una superficie protectora de carburo de tungsteno o molibdeno conformemente a la invención. Se ha encontrado que el carburo de tungsteno y el carburo de molibdeno

son estables en aluminio fundido. Es más, dicho carburo es mojabable por el aluminio fundido, lo que lo hace adecuado para suministrar una superficie catódica mojabable por el aluminio.

Así, la invención se refiere a una celda para la fabricación electrolítica de aluminio a partir de un compuesto de aluminio disuelto en un electrolito fundido. La celda tiene uno o más ánodos frente a por lo menos un cátodo. Dicho cátodo comprende: un cuerpo de cátodo compuesto predominantemente de por lo menos un metal duro seleccionado entre el tungsteno y el molibdeno; y una superficie de carburo de dicho metal duro que forma parte del cuerpo del cátodo o que está formada por una capa ligada al cuerpo del cátodo. Esta superficie de carburo forma una superficie operativa catódica en la cual durante el uso se produce aluminio o forma una superficie de anclaje para una capa cerámica mojabable por el aluminio en la cual durante el uso se produce aluminio.

Se deduce que, contrariamente a la técnica anterior (patentes US 6,558,525, 6,800,191, 6,811,676 y 7,077,945), los cuerpos de cátodo de tungsteno y/o de molibdeno de una celda de la presente invención están cubiertos de una superficie de carburo que aumenta significativamente la resistencia del cuerpo del cátodo al desgaste y a la disolución en la celda.

Es más, se ha constatado que el cuerpo de tungsteno y/o molibdeno con una superficie de carburo resiste a la penetración por el sodio. Así, el uso de dichos cuerpos de cátodo a base de metal resuelve el problema de penetración perjudicial de sodio desde el electrolito y los así causados hinchamiento y desgaste que ocurren con cátodos de carbono aunque estén cubiertos con una capa RHM.

Típicamente, el cuerpo del cátodo contiene el metal duro (tungsteno y/o molibdeno) en una cantidad del 50 al 100%, en particular 75 a 98% tal como 85 a 95%, por peso del cuerpo del cátodo.

El cuerpo del cátodo puede contener silicio en una cantidad de 0,1 a 30%, en particular 2 a 25% tal como 5 a 15%, por peso del cuerpo del cátodo. El cuerpo del cátodo puede contener aluminio en una cantidad de 0,1 a 10 % en peso, en particular 0,5 a 8% tal como 2 a 6%, por peso del cuerpo del cátodo.

Como opción, el cuerpo del cátodo contiene otros componentes tales como Fe, Ni, Co, Mn, Cr, N, O, B y compuestos de éstos en una cantidad total de 0,1 a 5 % en peso, en particular 0,5 a 2 % en peso, por peso del cuerpo del cátodo.

En un modo de realización, el cuerpo del cátodo es predominantemente metálico o esencialmente metálico.

El cuerpo del cátodo también puede contener carbono en una cantidad de 0,1 a 20 % en peso, en particular 1 a 15% tal como 5 a 10%, por peso del cuerpo del cátodo. En tal caso, una superficie del cuerpo del cátodo puede formar la superficie de carburo del cátodo.

Típicamente, la superficie de carburo del cátodo está formada por una capa del carburo de metal duro que forma parte o está ligada al cuerpo de metal duro, siendo la capa de carburo de un espesor de por lo menos 0,01 mm, en particular entre 0,02 y 5 mm, tal como 0,03 a 3 mm, típicamente 0,05 a 1 o 2 mm.

Cuando la propia superficie de carburo forma la superficie operativa catódica, en la cual durante el uso se produce aluminio, la capa de carburo de metal duro debería ser lo suficientemente gruesa de manera a suministrar una protección de larga duración contra el producto de aluminio. Generalmente, un espesor del orden de unos milímetros, tal como 0,5 a 3 mm o 1 a 2 mm, será suficiente. Cuando la superficie de carburo forma una superficie de anclaje para una capa cerámica mojabable por el aluminio en la cual durante el uso se produce aluminio, la capa de carburo de metal duro puede ser más angosta, por ejemplo 10 a 400 micrones o 20 a 300 micrones.

Como se dijo más arriba, en un modo de realización de la invención, el cátodo comprende una capa cerámica mojabable por el aluminio que está anclada en la superficie de carburo y contiene un compuesto refractario. Esta capa contiene como opción un agente humificador de aluminio. El compuesto refractario puede comprender uno o más boruros, en particular boruro de por lo menos un metal seleccionado en el grupo formado por titanio, cromo, vanadio, circonio, hafnio, niobio, tantalio, molibdeno, cerio, níquel y hierro. La capa cerámica mojabable por el aluminio puede contener un agente humificador de aluminio seleccionado entre por lo menos un óxido de metal y/o por lo menos un metal parcialmente oxidado, tal como hierro, cobre, cobalto, níquel, cinc y manganesio, en forma de óxidos y metales parcialmente oxidados y combinaciones de éstos.

Por ejemplo, la capa cerámica mojabable por el aluminio es un lodo sinterizado del compuesto refractario de partículas y, si está presente, el agente humificador optativo en un ligante secado inorgánico polimérico y/o coloidal. Generalmente, este lodo es un ligante que contiene alúmina, óxido de berilio, óxido de cromo, sílice, itria, cerio, hafnio, torio, circonio, rutenio, óxido de indio, óxido de estaño, magnesia, litia, óxido de vanadio, titanio, óxido de tantalio, óxido de tungsteno, óxido de talio, óxido de molibdeno, óxido de niobio, óxido de galio, fosfato de monoaluminio, acetato de cerio, óxido de níquel, $\text{FeO}(\text{OH})_2$, FeO , Fe_2O_3 y Fe_3O_4 y combinaciones y precursores de éstos, todos en forma de coloides y/o polímeros inorgánicos.

Por ejemplo, se describen capas cerámicas mojables por el aluminio adecuadas en las patentes US 5,364,513, 5,651,874, 6,436,250, y en publicaciones PCT WO01/42168, WO01/42531, WO02/070783, WO02/096830 y WO02/096831, WO2004/092449, WO2005/068390 (todas atribuidas a MOLTECH Invent S.A.).

5 Aunque la celda puede estar equipada con ánodos de carbono, ventajosamente el o los ánodos están compuestos de metal y/o material cerámico que es o son activos para la evolución del oxígeno, teniendo en particular una superficie de óxidos activa electroquímicamente de óxidos de por lo menos metal entre el hierro, níquel y cobalto.

10 La superficie anódica activa puede ser la superficie de un cuerpo de ánodo que tiene una pluralidad de pasos para el flujo de electrolito circulante a través del cuerpo del ánodo de abajo a arriba del cuerpo del ánodo y/o de arriba a abajo del cuerpo del ánodo. El cuerpo del ánodo puede comprender una serie de miembros alargados separados por intervalos intermiembros que forman dichos pasos, o el cuerpo del ánodo puede comprender un cuerpo sólido, en particular una chapa, que tiene orificios que forman dicho paso. Se describen ánodos adecuados en WO00/40781, WO00/40782, WO03/006716, WO03/023091, WO03/023091 y WO2005/118916 (todas atribuidas a MOLTECH Invent S.A.).

15 Los materiales adecuados para ánodos a base de metal, en particular de evolución de oxígeno, incluyen por lo menos un metal seleccionado entre níquel, hierro, cobalto y cobre. Por ejemplo, el ánodo tiene una superficie de óxido de metal, en particular una superficie que contiene por lo menos uno de óxido de hierro, óxido de níquel y óxido de cobalto. Se describen materiales de ánodo adecuados en WO99/36591 y WO99/36592, WO99/36593 y WO99/36594, WO00/06800, WO00/06801, WO00/06802 y WO00/06803, WO00/06804, WO00/06805, WO00/40783 y WO01/42534, WO01/42536, y WO01/43208, WO02/070786, WO02/083990, WO02/083991, WO03/078695, WO03/087435, WO2004/018731, WO2004/024994, WO2004/044268, WO2004/050956, WO2005/090641 y WO2005/090643 (todas atribuidas a MOLTECH Invent S.A.). Los ánodos de evolución de oxígeno pueden cubrirse con una capa protectora compuesta de uno o más compuestos de cerio, en particular oxifluoruro de cerio, como se describe en las Patentes US 4,614,569, 4,680,094, 4,683,037 y 4,966,674 (todas atribuidas a MOLTECH Invent S.A.).

20 Otro modo de la invención se refiere a un método de fabricación electrolítica de aluminio en una celda como se describe más arriba. Este método comprende el paso de una corriente electrolítica desde el o los cátodos hasta el o los ánodos a través del electrolito fundido para electrolizar la alúmina disuelta por la cual evoluciona el gas anódicamente y se produce aluminio en la superficie de carburo del cátodo o en una capa cerámica moible por el aluminio anclada en dicha superficie catódica de carburo.

25 De manera ventajosa, la celda se encuentra en una configuración drenada, siendo el aluminio drenado en el cátodo. El aluminio puede drenarse en una superficie de cátodo vertical o inclinada.

30 El electrolito fundido de la celda es generalmente un electrolito fundido que contiene fluoruro, estando el electrolito a una temperatura inferior a 960°C, tal como entre 900° y 950°C. El electrolito puede estar compuesto de: 6,5 a 11 % en peso de alúmina disuelta, en particular 7 a 10 % en peso; 35 a 44 % en peso de fluoruro de aluminio, en particular 36 a 42 % en peso, tal como 36 a 38 % en peso; 38 a 46 % en peso de fluoruro de sodio, en particular 39 a 43 % en peso; 2 a 15 % en peso de fluoruro de potasio, en particular 3 a 10 % en peso, tal como 5 a 7 % en peso; 0 a 5 % en peso de fluoruro de calcio, en particular 2 a 4 % en peso; y 0 a 5 % en peso en total de uno o más componentes, en particular hasta 3 % en peso. Dichos componentes adicionales pueden comprender por lo menos un fluoruro seleccionado entre el fluoruro de magnesio, fluoruro de litio, fluoruro de cesio, fluoruro de rubidio, fluoruro de estroncio, fluoruro de bario y fluoruro de cerio.

35 El electrolito puede ser un electrolito que contiene fluoruro, por ejemplo como se describe en WO00/06802, WO01/42535, WO02/097167, WO03/083176, WO2004/035871, WO2004/074549 y WO2005/090642 (todas atribuidas a MOLTECH Invent S.A.).

40 Otro modo de la invención se refiere a un cátodo par la fabricación electrolítica de aluminio a partir de un compuesto de aluminio disuelto en un electrolito fundido. El cátodo comprende: un cuerpo de cátodo compuesto predominantemente de por lo menos un metal duro seleccionado entre el tungsteno y el molibdeno; y una superficie de carburo de dicho metal duro que forma parte del cuerpo del cátodo o que está formada por una capa ligada al cuerpo del cátodo, formando la superficie de carburo una superficie operativa catódica en la cual durante el uso se produce aluminio o forma una superficie de anclaje para una capa cerámica moible por el aluminio en la cual durante el uso se produce aluminio.

45 El cátodo puede estar moldeado de manera a ser encastrado en un fondo de celda y sobresalir del mismo, o puede estar suspendido en el electrolito. El cátodo puede comprender un conector para una conexión con una barra conectora catódica, incluyendo el conector en opción una varilla para suspender el cuerpo del cátodo en el electrolito fundido desde una barra conectora situada arriba.

50 Aún otro modo de la invención se refiere a un método de fabricación de dichos cátodos. El método comprende el suministro de un cuerpo catódico compuesto predominantemente de por lo menos un metal duro seleccionado entre

el tungsteno y el molibdeno; y que forma una superficie de carburo de dicho metal duro que forma parte del cuerpo o que está formada por una capa ligada al cuerpo.

El cuerpo del cátodo puede estar compuesto predominantemente de por lo menos un metal duro seleccionado entre el tungsteno y el molibdeno metálicos y que cementan la superficie metálica. Por ejemplo, la cementación puede ser llevada a cabo mediante calentamiento del metal duro en presencia de polvos de carbono y/o en una atmósfera de hidrógeno y metano.

Por ejemplo, la superficie del cuerpo catódico se cementa poniendo en contacto la superficie con una masa de carbono y sometiendo el cuerpo del cátodo en contacto con la masa de carbono a un tratamiento térmico de cementación, en particular a una temperatura superior a 900°C. Dicha masa de carbono puede comprender: una mezcla de polvo de carbono y alquitrán que se aplica en la superficie del cuerpo del cátodo y luego se seca; y un lecho de polvo de carbono en el cual el cuerpo con la mezcla aplicada y secada está sumergido. En opción, un compuesto refractario de partículas, en particular un boruro, se agrega en o sobre la mezcla de polvo de carbono y alquitrán antes del secado.

En una realización, la superficie de carburo del cuerpo del cátodo se cubre con una capa cerámica mojeable por el aluminio, conteniendo esta capa en opción un agente humificador de aluminio, como se dijo más arriba.

En una variante de la invención, también se considera el uso de este metal duro (tungsteno y/o molibdeno) teniendo una superficie de carburo que forma parte del metal duro o que está formada por una capa ligada al metal duro, con o sin una capa superior cerámica mojeable por el aluminio como material no catódico. En particular, un material de celda que se expone al aluminio fundido durante el uso. Un tal metal duro protegido puede utilizarse como parte de una carcasa, revestimiento lateral o un tanque colector de aluminio o canal.

Breve descripción de los dibujos

A continuación se describen las realizaciones de la invención mediante ejemplos con respecto a los dibujos adjuntos:

- Las Figuras 1 y 2 muestran celdas para la fabricación electrolítica de aluminio de la invención con cátodos verticales a base de tungsteno y/o de molibdeno; la Figura 1 en un corte esquemático longitudinal de la celda y la Figura 2 en un corte esquemático transversal de la celda;

- Las Figuras 3a, 3b, 4a y 4b muestran cátodos verticales a base de tungsteno y/o de molibdeno según la invención; y

- Las Figuras 5 a 7 muestran esquemáticamente vistas de cortes transversales de la parte exterior de tres diferentes cátodos verticales a base de tungsteno y/o de molibdeno según la invención.

Descripción detallada

Las Figuras 1 y 2, en las cuales las mismas referencias numéricas designan los mismos elementos, muestran celdas para la fabricación electrolítica de aluminio según la invención. Las celdas tienen una cuba formada por: un fondo de carbono conductor 1 que está encastrado en una capa de material aislante 2 y que está conectado mediante barras metálicas 3 a una fuente de corriente externa; y carcassas aislantes 4 contenidas en una coraza exterior 5 conectadas al fondo 1 mediante una junta de pasta apisonada 6. Las celdas tienen un electrolito fundido 7 que contiene alúmina disuelta, las carcassas 4 estando protegidas del electrolito fundido 7 por un borde y una costra de electrolito fundido 8 que se extiende a lo largo de las carcassas enteras y sobre el electrolito fundido 7. El fondo 1 está protegido del electrolito fundido 7 por una capa o baño de producto de aluminio fundido 9.

Las celdas tienen ánodos verticales 10, 10' suspendidos desde la barra conectora 15 en electrolito fundido 7 en frente de barras catódicas verticales 20. Dichas barras 20 tienen su fondo mecánicamente asegurado y eléctricamente conectado al fondo de carbono 1 como se muestra más detalladamente en las Figuras 3a y 3b que son, respectivamente, una vista lateral y una vista superior de una barra de cátodo 20 en un fondo mostrado parcialmente 1.

Los ánodos 10 mostrados en la Figura 1 están en forma de barras verticales en frente de barras catódicas 20. Los ánodos 10' mostrados en la Figura 2 son placas suspendidas verticalmente en frente de hileras de barras catódicas 20. Los ánodos pueden tener una superficie de óxidos activa electroquímicamente de óxidos de por lo menos un metal entre el hierro, níquel y cobalto, como se dijo más arriba.

Según la invención, las barras catódicas 20 comprenden: un cuerpo de cátodo compuesto predominantemente de por lo menos un metal duro seleccionado entre el tungsteno y el molibdeno; y una superficie de carburo de dicho metal duro que forma parte del cuerpo o que está formada por una capa ligada al cuerpo. La superficie de carburo

forma una superficie operativa catódica en la cual durante el uso se produce aluminio 9 o forma una superficie de anclaje para una capa cerámica mojabla por el aluminio en la cual durante el uso se produce aluminio 9.

5 Durante el uso de las celdas mostradas en las Figuras 1 y 2 se suministra al fondo una corriente electrolítica 1 mediante barras conductoras 3 que es luego suministrada al fondo de las barras catódicas 20. La corriente se pasa desde las superficies de barras de cátodo 20 a través electrolito 7 hasta ánodos 10, 10' de manera a electrolizar la alúmina disuelta contenida en electrolito 7. El gas evoluciona en ánodos 10 y se produce aluminio 9 en la superficie de carburo del cátodo 10 o en una capa cerámica mojabla por el aluminio que está anclada en la superficie catódica de carburo. El producto de aluminio 9 se recoge en el fondo 1. La alúmina se suministra intermitentemente o de 10 manera continua a una superficie 7' de electrolito 7.

Las Figuras 4a y 4b, en las cuales las mismas referencias numéricas designan los mismos elementos, muestran una vista lateral y una vista superior, respectivamente, de otro cátodo 20' según la invención. El cátodo tiene una parte activa piramidal general con caras activas inclinadas 21. Un tal cátodo 20' es adecuado para el uso con ánodos inclinados, por ejemplo en un sistema cátodo/ánodo como se describe en US 6,797,148 y WO03/023096 (ambas atribuidas a MOLTECH INVENT S.A.).

Las Figuras 5 a 7 ilustran cortes de la parte exterior de cátodos 20 según la invención.

20 La Figura 5 muestra parte de un cátodo 20 que tiene un sustrato de tungsteno o molibdeno metálicos 25 que tiene una capa de superficie integral 26 de carburo de tungsteno y/o molibdeno. Dicha capa de superficie 26 tiene un espesor de 10 micrones a 1 mm y puede obtenerse mediante componentes de pulverización con plasma, por ejemplo carburo de tungsteno y/o molibdeno, de la capa 26 o mediante tratamiento térmico de sustrato 25 en un medio que contiene metano. Cuando la capa de superficie es delgada (por ejemplo unas decenas o centenas de 25 micrones), se puede utilizar como capa de anclaje para una capa catódica cerámica o, cuando es más gruesa, como capa de superficie operativa sin una capa superior cerámica adicional. Este cátodo 20 puede fabricarse mediante el método descrito en el Ejemplo 1.

30 Los cátodos 20 mostrados en las Figuras 6 y 7 ambos tienen un sustrato 25 de tungsteno o de molibdeno que está cubierto con una capa de anclaje de carburo delgada 27. Esta capa de anclaje 27 sirve para anclar capas superiores mojablas por el aluminio 28 y 29 al sustrato 25.

En la Figura 6, la capa superior 28 está compuesta de partículas de TiB₂ en un ligante de alquitrán optativo que contiene un agente humificador tal como un óxido de hierro, que puede producirse mediante el método descrito en el 35 Ejemplo 2 más abajo. La capa superior 29 mostrada en la Figura 7 está compuesta de partículas sinterizadas de RHM, tales como TiB₂, aplicadas en un ligante coloidal y que contiene en opción un agente humificador, por ejemplo como descrito en WO01/42168, WO01/42531 y WO02/096831 (todas atribuidas a MOLTECH Invent S.A.). Las capas superiores 28 y 29 son adecuadas para el uso en una superficie de cátodo operativa activa.

40 La invención se describirá más detalladamente en los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1

Se preparó un cátodo de tungsteno según la invención como sigue:

45 Una barra de tungsteno metálico con un diámetro de 10 mm y un largo de 50 mm fue sometida a un tratamiento de cementación en un lecho de polvo de carbono, a 950 °C al aire. Luego de 16 horas de dicho tratamiento de cementación, se dejó enfriar la barra.

50 Luego del enfriamiento, se examinó la barra, la cual mostró una superficie de tungsteno cementada dura y negra. No se observó oxidación. Basándose en el aumento de peso de la barra, se estimó el espesor de la capa de carburo de tungsteno a aproximadamente 1 micrón.

La barra de tungsteno cementada se probó como un cátodo colgado en frente de una barra de ánodo a base de cobalto en un electrolito fundido de una celda para la fabricación electrolítica de aluminio. El electrolito estaba a una 55 temperatura de 930°C y estaba compuesto de 62,4 % en peso de Na₃AlF₆, 11 % en peso de NaF, 7 % en peso de KF, 4% en peso de CaF y 9,6 % en peso de Al₂O₃. Se pasó una corriente entre el ánodo y el cátodo a una densidad de corriente catódica de 0,8 A/cm².

60 Durante la electrólisis, la tensión de la celda mostró en el tiempo un perfil de dientes de sierra muy regular indicando que la barra de tungsteno de cátodo estaba correctamente mojabla por el producto de aluminio. Luego de 200 horas, se paró la electrólisis y se retiró el cátodo de la celda para examinarlo.

La barra catódica de tungsteno cementada no mostró signos de desgaste. Su superficie estaba cubierta de una capa 65 de aluminio indicando que fue correctamente mojabla por el aluminio fundido durante el uso. El cambio de tamaño de la barra catódica de tungsteno fue inferior a 150 micrones en el radio de la barra después de 200 horas, o

aproximadamente 0,7 micrones por hora lo que equivale a por lo menos 20 veces menos que en el caso del cátodo no cementado.

5 En comparación con un cátodo de tungsteno metálico no cementado con un ritmo de desgaste de 2 a 3 micrones por hora durante el uso, este ensayo demostró que la cementación de un cátodo de tungsteno antes de su uso es un pre-tratamiento apropiado para mejorar la resistencia a la corrosión del cátodo durante el uso.

10 La resistencia a la corrosión puede mejorarse mediante la formación en la superficie de la barra catódica de tungsteno de una capa cementada más gruesa, por ejemplo con un espesor entre 0,05 y 1 mm, en particular 0,1 a 0,5 mm, por ejemplo mediante tratamiento térmico de la barra catódica de tungsteno en una atmósfera de hidrógeno y metano.

Ejemplo 2

15 El principio de este Ejemplo se basa en dos observaciones experimentales:

- Se puede obtener un recubrimiento a base de diboruro de titanio a partir de un lodo de polvos de TiB₂ en alquitrán de carbono (H. Oye et al.: TMS 2006 – pp. 262).

20 - Se puede utilizar una capa de carburo de tungsteno que se forma por reacción entre la superficie de tungsteno metálico y una fuente de carbono como soldadura por difusión entre la estructura de tungsteno y la matriz de carbono.

25 Este Ejemplo describe así una barra catódica de tungsteno que está cubierta con un recubrimiento a base de TiB₂ como sigue:

Se aplicó una capa de cola de cátodo comercial que consiste esencialmente en una mezcla de polvo de grafito y alquitrán en superficies chorreadas con arena de una barra de tungsteno.

30 Se pulverizaron partículas de TiB₂ secas y se las incorporó en la cola de cátodo aún húmeda. Se eliminó por cepillado el excedente de polvo de TiB₂. Se secó la capa de cola de TiB₂ aplicada durante 30 minutos a 150 °C al aire.

35 La aplicación de una capa de cola de TiB₂ se repitió un total de cinco veces. Las cinco capas aplicadas formaron un recubrimiento verde con un espesor de aproximadamente 0,5 mm en la barra catódica de tungsteno.

Luego de la aplicación del recubrimiento de cola de TiB₂, se colocó la barra catódica de tungsteno en un lecho de polvo de grafito y se la sometió a una reacción de cementación a 950 °C durante 24 horas al aire.

40 Luego de la cementación, se dejó enfriar hasta temperatura ambiente la barra catódica de tungsteno cubierta y se la examinó. El recubrimiento a base de TiB₂ era coherente y no mostró signos de oxidación de superficie. El recubrimiento era duro y adhería correctamente a la barra catódica de tungsteno, es decir resistente al chorreo de arena.

45 Se mejoró la mojabilidad por el aluminio del recubrimiento mediante la aplicación sobre este último de una capa de lodo de cobre como se enseñó en WO01/42168 (atribuida a MOLTECH Invent SA), por ejemplo partículas de cobre oxidado en Al₂O₃ coloidal. Alternativamente, esta capa a base de cobre puede aplicarse antes de la cementación.

50 Luego, la barra catódica de tungsteno cubierta se probó como cátodo suspendido en una celda bajo las mismas condiciones descritas en el Ejemplo 1.

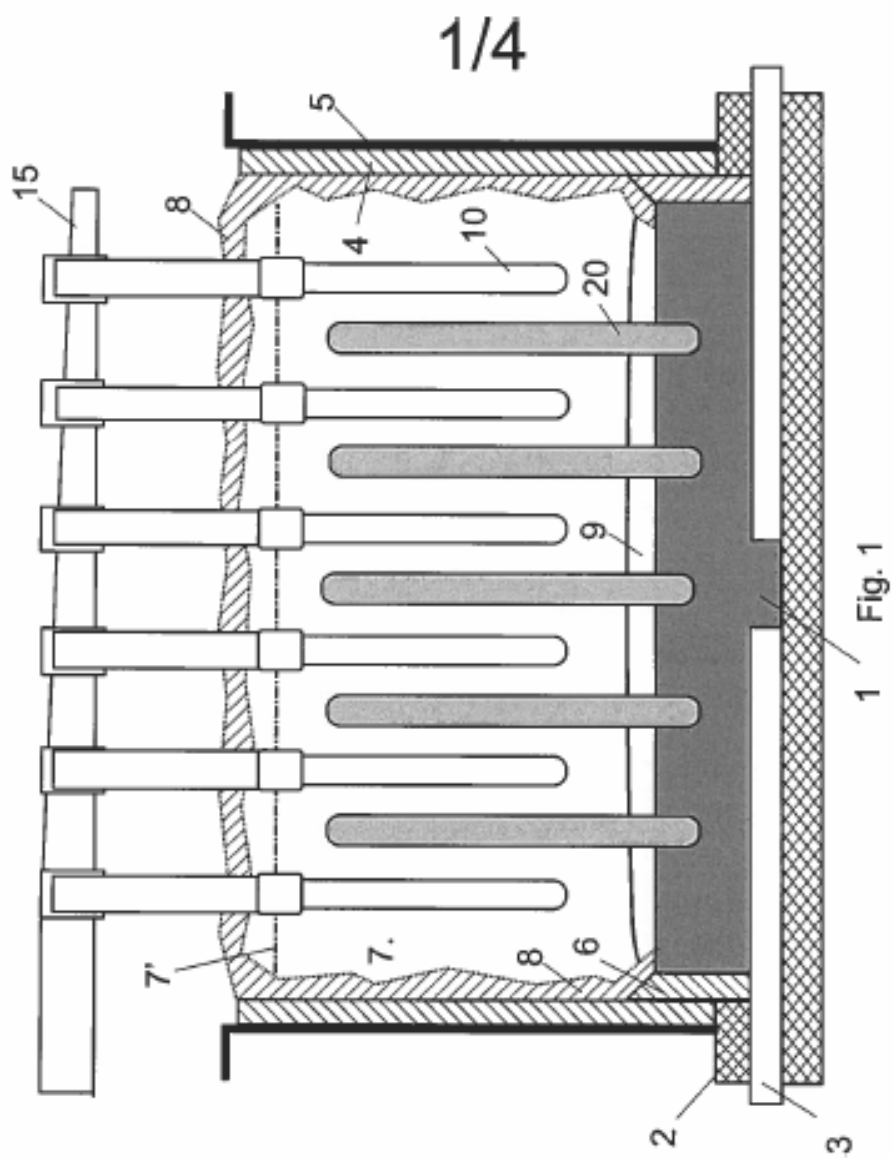
Después de 200 horas, se detuvo la electrólisis et se retiró el cátodo de la celda para examinarlo.

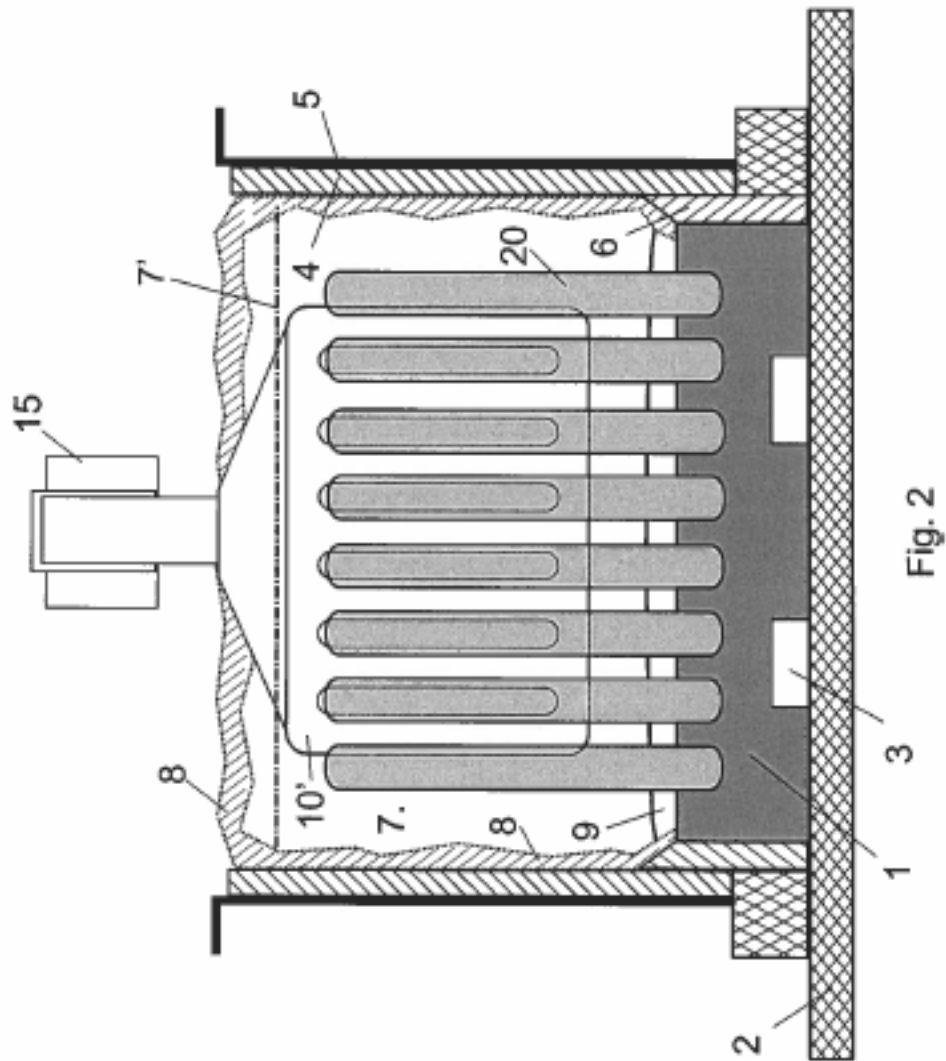
55 El recubrimiento a base de TiB₂ se impregnó totalmente por aluminio durante la electrólisis. La capa de carburo de tungsteno debajo del recubrimiento a base de TiB₂ formó una capa barrera sobre el sustrato de tungsteno metálico de manera que dicho sustrato no contenía aluminio y no mostró signos de difusión o disolución. No se observaron signos de desgaste en la barra catódica cuyo tamaño permaneció igual.

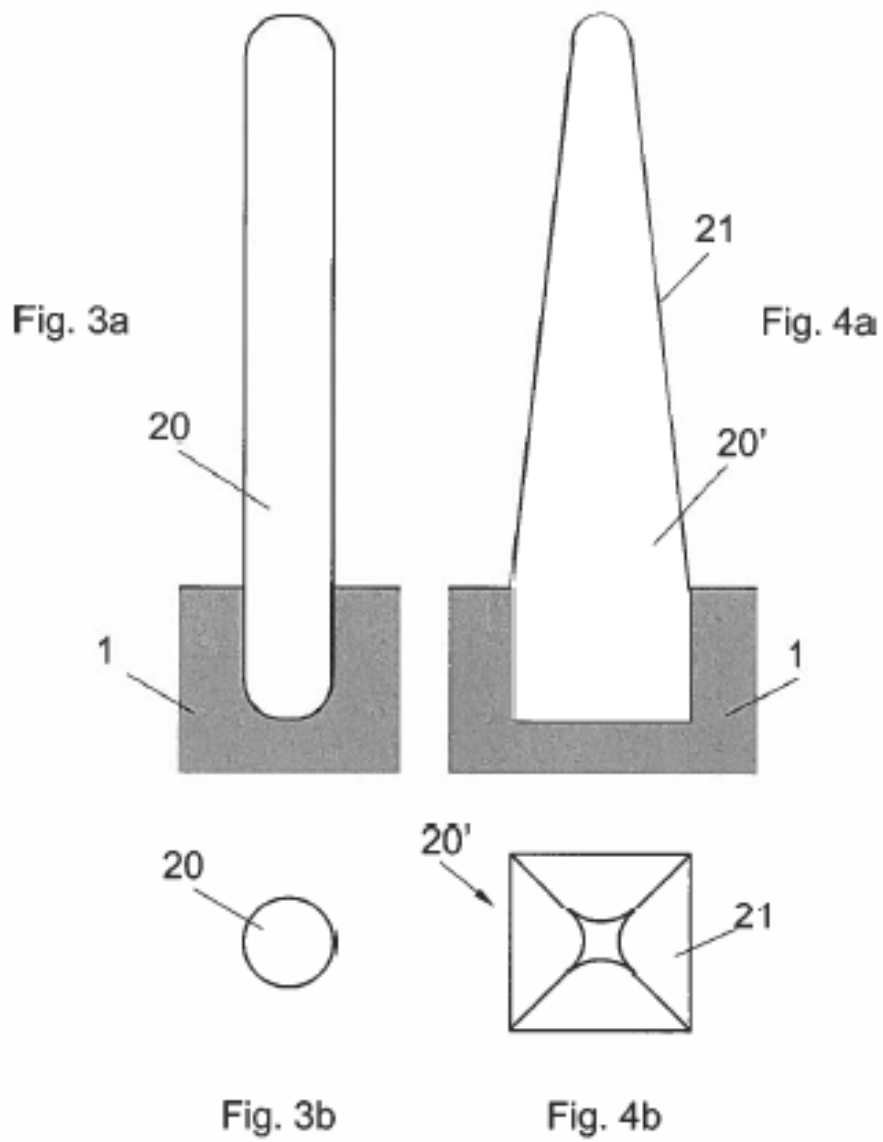
REIVINDICACIONES

1. Una celda para la fabricación electrolítica de aluminio a partir de un compuesto de aluminio disuelto en un electrolito fundido, teniendo dicha celda uno o más ánodos frente a por lo menos un cátodo, comprendiendo dicho cátodo un cuerpo de cátodo compuesto predominantemente de por lo menos un metal duro seleccionado entre el tungsteno y el molibdeno; y una superficie de carburo de dicho metal duro que forma parte del cuerpo del cátodo o que está formada por una capa ligada al cuerpo del cátodo, formando la superficie de carburo una superficie operativa catódica en la cual durante el uso se produce aluminio o forma una superficie de anclaje para una capa cerámica mojabable por el aluminio en la cual durante el uso se produce aluminio.
2. La celda según la reivindicación 1, donde el cuerpo de cátodo contiene:
 - (a) dicho o dichos metales duros en una cantidad de 50 a 100%, en particular 75 a 98% tal como 85 a 95%, por peso del cuerpo del cátodo; y/o
 - (b) silicio en una cantidad de 0,1 a 30%, en particular 2 a 25% tal como 5 a 15%, por peso del cuerpo del cátodo; y/o
 - (c) aluminio en una cantidad de 0,1 a 10 % en peso, en particular 0,5 a 8% tal como 2 a 6%, por peso del cuerpo del cátodo; y/o
 - (d) otros componentes tales como Fe, Ni, Co, Mn, Cr, N, O, B y compuestos de éstos, en una cantidad total de 0,1 a 5 % en peso, en particular 0,5 a 2 % en peso, por peso del cuerpo del cátodo; y/o
 - (e) carbono en una cantidad de 0,1 a 20 % en peso, en particular 1 a 15% tal como 5 a 10%, por peso del cuerpo del cátodo.
3. La celda según la reivindicación 2(e), donde una superficie del cuerpo catódico que contiene carbono forma dicha superficie de carburo.
4. La celda según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde dicha superficie de carburo está formada por una capa de dicho carburo de metal duro que forma parte o está ligada al cuerpo de metal duro, siendo la capa de carburo de un espesor de por lo menos 0,01 mm, en particular entre 0,02 y 5 mm, tal como 0,03 a 3 mm, típicamente 0,05 a 1 o 2 mm.
5. La celda según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende una capa cerámica mojabable por el aluminio que está anclada en la superficie de carburo y contiene un compuesto refractario, conteniendo dicha capa en opción un agente humificador de aluminio, y donde dicho compuesto refractario en la capa cerámica preferiblemente comprende uno o más boruros, en particular un boruro de por lo menos un metal seleccionado en el grupo formado por titanio, cromo, vanadio, circonio, hafnio, niobio, tantalio, molibdeno, cerio, níquel y hierro.
6. La celda según la reivindicación 5, donde la capa cerámica mojabable por el aluminio también contiene un agente humificador de aluminio seleccionado entre por lo menos un óxido de metal y/o por lo menos un metal parcialmente oxidado, tal como hierro, cobre, cobalto, níquel, cinc y manganeso, en forma de óxidos y metales parcialmente oxidados y combinaciones de éstos, o donde la capa cerámica mojabable por el aluminio es un lodo sinterizado del compuesto refractario de partículas y, si está presente, el agente humificador optativo en un ligante secado inorgánico polimérico y/o coloidal, en particular un ligante que contiene alúmina, óxido de berilio, óxido de cromo, sílice, itria, cerio, hafnio, torio, circonio, rutenio, óxido de indio, óxido de estaño, magnesia, litia, óxido de vanadio, titanio, óxido de tantalio, óxido de tungsteno, óxido de talio, óxido de molibdeno, óxido de niobio, óxido de galio, fosfato de monoaluminio, acetato de cerio, óxido de níquel, FeO(OH)_2 , FeO , Fe_2O_3 y Fe_3O_4 y combinaciones y precursores de éstos, todos en forma de coloides y/o polímeros inorgánicos.
7. La celda según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el o los ánodos están compuestos de metal y/o material cerámico que es o son activos para la evolución del oxígeno, comprendiendo los ánodos en particular una superficie de óxidos activa electroquímicamente de óxidos de por lo menos un metal entre el hierro, níquel y cobalto.
8. Un método de fabricación electrolítica de aluminio en una celda como se describe en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, comprendiendo dicho método el paso de una corriente electrolítica desde el o los cátodos hasta el o los ánodos a través del electrolito fundido para electrolizar la alúmina disuelta por la cual evoluciona el gas anódicamente y se produce aluminio en la superficie de carburo del cátodo o en una capa cerámica mojabable por el aluminio anclada en dicha superficie catódica de carburo.

9. El método según la reivindicación 8, donde el aluminio es drenado en el cátodo, por ejemplo el aluminio es drenado en una superficie de cátodo vertical o inclinada.
- 5 10. El método según la reivindicación 8 o 9, donde el electrolito fundido es un electrolito fundido que contiene fluoruro, estando el electrolito a una temperatura inferior a 960°C, tal como entre 900° y 950°C, y en opción está compuesto de:
 - 6,5 a 11 % en peso de alúmina disuelta, en particular 7 a 10 % en peso;
 - 35 a 44 % en peso de fluoruro de aluminio, en particular 36 a 42 % en peso, tal como 36 a 38 % en peso;
 - 10 - 38 a 46 % en peso de fluoruro de sodio, en particular 39 a 43 % en peso;
 - 2 a 15 % en peso de fluoruro de potasio, en particular 3 a 10 % en peso, tal como 5 a 7 % en peso;
 - 0 a 5 % en peso de fluoruro de calcio, en particular 2 a 4 % en peso; y
 - 15 - 0 a 5 % en peso en total de uno o más componentes, en particular hasta 3 % en peso, donde el electrolito comprende preferiblemente, como dichos componentes adicionales, por lo menos un fluoruro seleccionado entre el fluoruro de magnesio, fluoruro de litio, fluoruro de cesio, fluoruro de rubidio, fluoruro de estroncio, fluoruro de bario y fluoruro de cerio.
- 20 11. Un cátodo para la fabricación electrolítica de aluminio a partir de un compuesto de aluminio disuelto en un electrolito fundido, que comprende: un cuerpo de cátodo compuesto predominantemente de por lo menos un metal duro seleccionado entre el tungsteno y el molibdeno; y una superficie de carburo de dicho metal duro que forma parte del cuerpo del cátodo o que está formado por una capa ligada al cuerpo del cátodo, formando la superficie de carburo una superficie operativa catódica en la cual durante el uso se produce aluminio o forma una superficie de anclaje para una capa cerámica mojabla por el aluminio en la cual durante el uso se produce aluminio.
- 25 12. Un método de fabricación de un cátodo como se describe en la reivindicación 11, que comprende el suministro de un cuerpo catódico compuesto predominantemente de por lo menos un metal duro seleccionado entre el tungsteno y el molibdeno; y que forma una superficie de carburo de dicho metal duro que forma parte del cuerpo del cátodo o que está formada por una capa ligada al cuerpo del cátodo, mediante la cementación de la superficie metálica.
- 30 13. El método según la reivindicación 12, donde la superficie del cuerpo catódico se cementa poniendo en contacto la superficie con una masa de carbono y sometiendo el cuerpo del cátodo en contacto con la masa de carbono a un tratamiento térmico de cementación, en particular a una temperatura superior a 900°C, y donde la masa de carbono comprende preferiblemente: una mezcla de polvo de carbono y alquitrán que se aplica en la superficie del cuerpo del cátodo y se seca; y un lecho de polvo de carbono en el cual el cuerpo con la mezcla aplicada y secada está sumergido.
- 35 14. El método según la reivindicación 13, donde un compuesto refractario de partículas, en particular un boruro, se agrega en o sobre la mezcla de polvo de carbono y alquitrán antes del secado.
- 40 15. El método según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, donde la superficie de carburo del cuerpo del cátodo se cubre con una capa cerámica mojabla por el aluminio, conteniendo dicha capa en opción un agente humificador de aluminio.
- 45







4/4

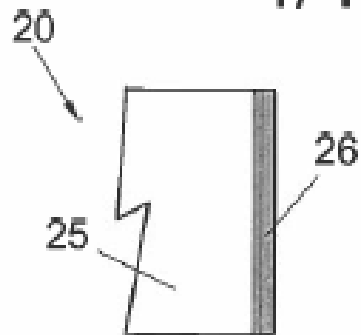


Fig. 5

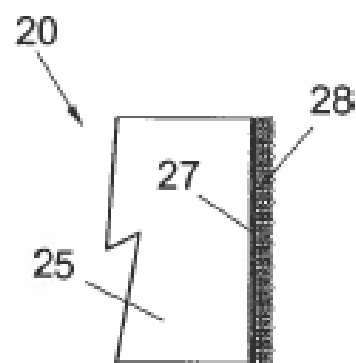


Fig. 6

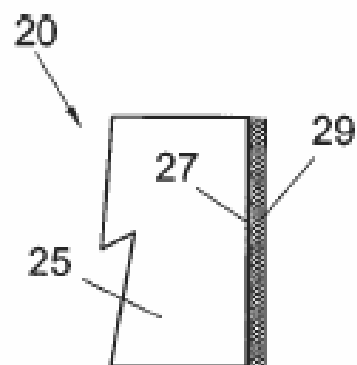


Fig. 7