

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 371 051**

51 Int. Cl.:

**C25C 7/02** (2006.01)

**C25C 1/16** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03772368 .1**

96 Fecha de presentación: **06.11.2003**

97 Número de publicación de la solicitud: **1558792**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **03.08.2005**

54 Título: **MÉTODO PARA LA FORMACIÓN DE UNA BUENA SUPERFICIE DE CONTACTO SOBRE UNA BARRA DE SOPORTE DE ALUMINIO Y CELDA ELECTROLÍTICA.**

30 Prioridad:  
**07.11.2002 FI 20021993**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**27.12.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**27.12.2011**

73 Titular/es:  
**OUTOTEC OYJ  
RIIHITONTUNTIE 7  
02200 ESPOO, FI**

72 Inventor/es:  
**OSARA, Karri y  
POLVI, Veikko**

74 Agente: **García-Cabrerizo y del Santo, Pedro**

ES 2 371 051 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

Método para la formación de una buena superficie de contacto sobre una barra de soporte de aluminio y celda electrolítica.

- 5 La invención se refiere a un método para conseguir una buena superficie de contacto sobre una barra de soporte de electrodo de aluminio usada en electrolisis. En el método, la barra de soporte se fabrica como una barra continua y una capa altamente electroconductora se forma en su extremo. La capa altamente electroconductora forma un enlace metálico con la barra de soporte y puede conseguirse, por ejemplo, con recubrimiento por pulverización térmica. La invención también se refiere a una barra de soporte de electrodo, cuyo extremo está recubierto por un material altamente electroconductor.
- 10 En la electrolisis actualmente, particularmente en electrolisis de zinc, se usan placas catódicas hechas de aluminio, que están conectadas a barras de soporte. El cátodo desciende en la celda electrolítica mediante las barras de soporte, de modo que un extremo de las barras de soporte está situado sobre la barra colectora en los bordes de la celda y el otro extremo sobre el aislamiento. Para asegurar una buena conductividad eléctrica, una pieza de contacto hecha de cobre se une a los extremos de la barra de soporte de aluminio, y la pieza de contacto se coloca sobre la barra colectora. El borde inferior de la pieza de contacto es horizontal o se hace una muesca en él y la barra de soporte desciende sobre la barra colectora en la muesca. Ambos bordes laterales de la muesca forman un contacto lineal, creando un contacto doble entre la barra de soporte y la barra colectora. Cuando el borde inferior de la pieza de contacto es recto, un contacto de tipo plano se forma entre la barra colectora y la pieza de contacto. Una pieza de contacto de este tipo se usa particularmente en grandes cátodos, conocidos como cátodos gigantes.
- 15 20 La pieza de contacto de cobre puede unirse a la barra de soporte de aluminio, por ejemplo mediante diversos métodos de soldadura. Uno de estos métodos se describe por ejemplo en la Patente de Estados Unidos 4.035.280 o en el documento US 2.790.656. La solicitud japonesa 55-89494 describe otro método de fabricación de una barra de soporte de electrodo. La verdadera barra de soporte es de aluminio y a su extremo se suelda una pieza de contacto con un núcleo de aluminio y una envuelta de cobre. A las piezas de contacto se les da su forma poligonal usando extrusión a alta presión.
- 25 Cuando se une cobre a aluminio, fases frágiles y malas conductoras, tales como  $Al_2Cu$ ,  $AlCu$ ,  $Al_3Cu_4$ ,  $Al_2Cu_3$  y  $AlCu_3$ , pueden formarse fácilmente en la interfaz. Estas fases contienen enlaces covalentes no metálicos y son estos los que dan origen a su gran resistencia eléctrica. La generación de estas fases es posible por ejemplo durante la soldadura por fusión. Los métodos de unión a base de difusión también pueden provocar la generación de las fases mencionadas anteriormente.
- 30 La tendencia del aluminio a formar una capa de pasivación en su superficie, es decir una fina película de óxido, en presencia de aire o humedad, es un gran obstáculo para la unión del aluminio a otros materiales, por ejemplo usando métodos de soldadura, y también para la fabricación de juntas de aluminio-aluminio. Éste es, de hecho, el único y mayor problema en la unión de cobre y aluminio entre sí. La capa de pasivación impide el contacto entre el metal y la soldadura, y por lo tanto, cuando se usa una técnica de soldadura fuerte hay que eliminar la película de óxido antes de la soldadura fuerte. Puede intentarse eliminar la película de óxido antes de preparar la junta, pero la reacción de oxidación es muy rápida y en una atmósfera de aire no puede evitarse la formación de óxido. En el mercado también hay lo que se denominan soldaduras activas, que se asegura que humedecen el aluminio independientemente de la capa de óxido, pero sus elementos de aleación, sin embargo, no son adecuados para un entorno electrolítico. Además, las soldaduras que se funden a bajas temperaturas, es decir por debajo de  $250^{\circ}C$ , deben eliminarse, dado que la temperatura de las piezas de contacto puede aumentar en circunstancias excepcionales (corto-circuitos) bastante a nivel local y esto limita el uso de dichas soldaduras en electrolisis.
- 35 40 La solicitud de patente DE 3323516 describe un método en el que se usan cátodos en electrolisis de zinc, donde la barra de soporte es de aluminio y las piezas de contacto de cobre se unen a ésta mediante soldadura. La soldadura usada es una soldadura a base de aluminio/silicio.
- 45 En la investigación que realizaron los inventores, se descubrió que el uso de barras de aluminio que contienen silicio en soldadura de aluminio y cobre genera una aleación de Al-Si eutéctica, que se comporta mal en las condiciones corrosivas de la electrolisis.
- 50 Como se ha indicado anteriormente, conseguir una buena conexión entre el cobre y el aluminio es difícil. La corriente eléctrica que pasa por las piezas de contacto al cátodo puede ser, no obstante, considerable, por ejemplo en el intervalo de 600 - 1600 A. Si la junta entre la verdadera barra de soporte y la pieza de contacto en la barra de soporte del electrodo es mala, la corriente viaja solamente a nivel local en la junta y la corriente que fluye a través de estos puntos se vuelve excesivamente grande por unidad de área superficial. Esto causa un sobrecalentamiento local y, como resultado, la oxidación del cobre, lo que empeora aún más el flujo de corriente al cátodo.
- 55 La Patente de Estados Unidos 4.035.280 también menciona que las piezas de contacto de cobre pueden recubrirse con plata antes de la soldadura. Está claro que una pieza de contacto bañada en plata conduce la electricidad bien, pero si la junta de soldadura entre la barra de soporte de aluminio y las piezas de contacto sigue siendo mala, éste

es un factor más decisivo a nivel global que el uso de plata en las piezas de contacto.

De acuerdo con la presente invención, actualmente se ha desarrollado un método, mediante el cual la barra de soporte de un electrodo usado en electrolisis está formada por una barra continua de aluminio, en al menos uno de cuyos extremos un recubrimiento altamente conductor se forma en lugar de unirle una pieza de contacto diferente. El electrodo está compuesto por una placa de electrodo y la barra de soporte, con lo que la sección de la placa está sumergida en la celda electrolítica y la barra de soporte está apoyada en sus extremos sobre los bordes de la celda electrolítica de modo que el extremo altamente electroconductor se mantiene sobre la barra colectora de la celda. De acuerdo con el método desarrollado actualmente, el lado inferior de la barra de soporte, la superficie de contacto, que entrará en contacto con la barra colectora de la celda electrolítica, está recubierta por un metal o aleación metálica altamente electroconductora. Una superficie de contacto electroconductora particularmente buena se consigue recubriendo el lado inferior del extremo de la barra de soporte con plata. También puede usarse una aleación de plata-cobre.

Cuando se forma una junta metálica entre la barra de soporte de aluminio y el recubrimiento formado en su superficie, se evitan los problemas mencionados anteriormente causados por la junta de la barra de soporte y la pieza de contacto.

Los elementos presentados en las reivindicaciones son característicos de la invención.

Cuando los inventores se refieren en el texto, en aras de la sencillez, al recubrimiento del extremo de la barra de soporte, esto significa que el recubrimiento está realizado principalmente en el lado inferior del extremo de la barra de soporte, que está colocado sobre la barra colectora de la celda electrolítica y que actúa, por lo tanto, como superficie de contacto. La superficie de contacto puede ser esencialmente horizontal o con muescas. Ambos extremos de la barra de soporte pueden estar recubiertos si fuera necesario.

La expresión barra de soporte, en la descripción de la invención, también se refiere a una barra de soporte con un núcleo de aluminio y una envuelta de algún otro material sobre éste, tal como acero refinado, titanio o plomo. La envuelta de la barra de soporte se quita de al menos un extremo de la barra y el núcleo de aluminio se usa como superficie de contacto, que está recubierta.

Un buen contacto entre el aluminio y el material de recubrimiento se consigue en particular con métodos de recubrimiento por pulverización térmica o combinándolos con soldadura. La técnica de pulverización térmica rompe la capa de pasivación del aluminio, de modo que el contacto de los metales sea lo suficientemente bueno para dar origen a la formación de una junta metalúrgica, lo que asegura que el recubrimiento se adhiera al sustrato. La invención también se refiere a una celda electrolítica que comprende una barra de soporte de electrodo usada en electrolisis, que se fabrica de acuerdo con el método, y al menos uno de cuyos extremos está recubierto con un material altamente electroconductor, es decir, con plata o aleación de plata-cobre.

El recubrimiento del extremo de una barra de soporte de aluminio es justificable por muchas razones. Ya se ha presentado anteriormente que una buena conductividad eléctrica se asegura no fabricando una pieza de contacto diferente para conducir la corriente al cátodo sino usando la propia barra de soporte para este fin. El uso de un metal altamente electroconductor tal como plata o material de recubrimiento de aleación de plata asegura un eficaz suministro de corriente al cátodo. El principio metalúrgico para el uso de plata es que, aunque ésta forma óxidos en la superficie, incluso a temperaturas relativamente bajas los óxidos ya no son estables y se descomponen volviendo a la forma metálica. Por la razón anterior no se forman películas de óxido en el recubrimiento de plata preparado mediante técnica de pulverización térmica de la misma manera que lo hacen, por ejemplo, en una superficie de cobre.

El uso de plata también se justifica en el recubrimiento mediante una técnica de pulverización térmica, dado que el punto de fusión de la plata es de 960°C, es decir mucho menor que el del cobre (1083°C). El punto de fusión de una aleación de Ag-Cu eutéctica tal como un cable o polvo de aleación es aún más bajo que el de la plata y también es adecuado para el recubrimiento de la barra de soporte.

El cobre y la plata se comportan de forma análoga como recubrimiento conductor, la diferencia estriba principalmente en su comportamiento de oxidación. La desventaja del cobre es que la capa de óxido que se genera empeora la conductividad eléctrica y en un entorno de ácido sulfúrico los óxidos de cobre aceleran la corrosión del punto de contacto.

La barra de soporte puede recubrirse mediante una técnica de pulverización térmica directamente con plata.

Una aleación de AgCu puede usarse como material de recubrimiento, por ejemplo en forma de cable o de polvo.

En la electrolisis de zinc, por ejemplo, se realiza el mantenimiento periódico de los cátodos, cuando se comprueba el estado del cátodo. La placa catódica se desgasta más rápido que la barra de soporte y, por lo tanto, una barra también dura más que varias placas catódicas en la técnica anterior. La vida útil de una barra de soporte puede prolongarse, sin embargo, de acuerdo con este método de manera sencilla, ya que el recubrimiento del extremo de la barra puede renovarse según se requiera.

5 De las técnicas de pulverización térmica disponibles, en la práctica al menos las técnicas a base de combustión de gases han demostrado ser practicables. De éstas, la pulverización de alta velocidad con oxígeno-combustible (HVOF) se basa en la combustión continua a alta presión de combustible gaseoso o líquido y oxígeno que se produce en la cámara de combustión de la pistola pulverizadora y la generación de un rápido flujo de gas con la pistola pulverizadora. El material de recubrimiento se introduce generalmente en la boquilla de la pistola axialmente en forma de polvo usando un gas transportador. Las partículas de polvo se calientan en la boquilla y alcanzan una velocidad cinética muy alta (varios cientos de metros por segundo) y son dirigidas a la pieza a recubrir.

10 En la pulverización a la llama ordinaria, a medida que la mezcla de gas combustible y oxígeno se quema, funde el material de recubrimiento, que está en forma de cable o polvo. Generalmente se usa acetileno como gas combustible debido a su llama extremadamente caliente. El cable de material de recubrimiento se introduce a través de la boquilla para el cable con un dispositivo de suministro que usa una turbina de aire comprimido o un motor eléctrico. La llama de gas que arde frente a la boquilla para el cable funde el extremo del cable y el fundido se sopla usando aire comprimido como bruma metálica sobre la pieza a recubrir. La velocidad de las partículas está en el intervalo de 100 m/s.

15 Antes de recubrir la barra de soporte, la barra se limpia de la capa de óxido y otros residuos, por ejemplo mediante un chorro de arena o cepillado del cable. En la investigación se ha descubierto que, aunque la superficie de la barra de aluminio tiene tiempo de oxidarse en cierta medida antes del recubrimiento, la técnica de pulverización permite que el recubrimiento forme una buena superficie de contacto íntimo con la barra de aluminio. Cuando la limpieza y el recubrimiento de la barra se realizan como procedimientos consecutivos, la capa de pasivación típica del aluminio no forma barreras de difusión, y puede hacerse que el recubrimiento se adhiera íntimamente a su sustrato.

20 La técnica de pulverización térmica funde el material de la superficie y, dado que las gotas fundidas del recubrimiento que lleva plata tienen una alta temperatura, un enlace metalúrgico se genera entre el aluminio y el material de recubrimiento en el recubrimiento de la barra de soporte. Por lo tanto, la conductividad eléctrica de la junta es buena. El método de unión metálica utiliza las reacciones eutécticas entre plata y aluminio, cobre y aluminio o plata, cobre y aluminio, con lo que se forma una eutéctica en la zona de la junta.

25 Un corto periodo de tratamiento térmico puede realizarse sobre la barra de soporte después del recubrimiento si fuera necesario. Esto asegura la formación de eutéctica en la zona de la junta de la barra de soporte y el recubrimiento, reforzando adicionalmente la junta. Si se requiere, puede añadirse prensado mecánico al tratamiento térmico.

30 La barra de soporte de un electrodo usado en electrolisis se fabrica al menos parcialmente a partir de aluminio. La barra de soporte es continua y al menos un extremo está recubierto con un metal altamente electroconductor tal como plata o aleación de plata. El recubrimiento se realiza preferiblemente usando una técnica de pulverización térmica o combinando la técnica de pulverización térmica y soldadura, con lo que se genera una junta metalúrgica entre la barra de soporte y el recubrimiento. La zona de la junta puede pintarse si fuera necesario.

35 El método de la invención se describe adicionalmente usando el siguiente ejemplo y la figura 1 adjunta, que muestra la caída de tensión relativa de las barras de soporte de acuerdo con la invención, y una barra de soporte convencional equipada con una pieza de contacto de cobre.

#### **Ejemplo**

40 Las celdas de extracción electrolítica de zinc contenían 49 electrodos de escala de producción. Las barras colectoras de la celda eran barras de cobre convencionales. Las barras de soporte del cátodo estaban hechas de aluminio de acuerdo con la invención y su superficie de contacto, que tocaba la barra colectora, estaba recubierta de plata. Las barras de soporte del cátodo de referencia se fabricaron convencionalmente uniendo una pieza de contacto de cobre al extremo de la barra de aluminio. Los resultados del ensayo representados en la figura 1 son los resultados promedio de un periodo de monitorización de dos meses. La caída de tensión de la barra de soporte convencional se muestra con un valor de 100 y la caída de tensión de los cátodos de acuerdo con la invención se muestra en relación con ésta.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Un método para la formación de una buena superficie de contacto de una barra de soporte de aluminio de un electrodo usado en una celda electrolítica de acuerdo con la reivindicación 10, donde una placa de electrodo se sumerge en una celda electrolítica y la barra de soporte de la placa está apoyada por sus extremos sobre los bordes de la celda electrolítica de modo que un extremo altamente electroconductor se mantiene sobre una barra colectora, **caracterizado porque** una capa altamente electroconductora se forma en al menos un extremo de la barra de soporte recubriendo la superficie inferior del extremo de aluminio de la barra, es decir la superficie de contacto, con plata o aleación de plata-cobre y el material de recubrimiento altamente electroconductor forma un enlace metalúrgico con la barra de soporte de aluminio.
- 10 2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la barra de soporte está equipada con una sección de envuelta hecha de algún otro material
3. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizado porque** la capa de recubrimiento altamente electroconductora se forma usando una técnica de pulverización térmica.
- 15 4. Un método de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizado porque** la técnica de pulverización térmica se basa en la combustión de gas.
5. Un método de acuerdo con las reivindicaciones 3 ó 4, **caracterizado porque** la técnica de pulverización térmica es pulverización de alta velocidad con oxígeno-combustible.
6. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-5, **caracterizado porque** el material de recubrimiento altamente electroconductor está en forma de polvo.
- 20 7. Un método de acuerdo con las reivindicaciones 3 ó 4, **caracterizado porque** la técnica de pulverización térmica es pulverización a la llama.
8. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-4 ó 7, **caracterizado porque** el material de recubrimiento altamente electroconductor está en forma de cable.
- 25 9. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-8, **caracterizado porque** al menos un extremo de la barra de soporte de aluminio está equipado en la superficie inferior con una muesca y porque la zona de la muesca está recubierta con un material altamente electroconductor.
- 30 10. Celda electrolítica que comprende un electrodo y una barra de soporte de aluminio para el electrodo, del cual una sección de placa se sumergirá en la celda electrolítica al estar apoyada con la barra de soporte sobre los bordes de la celda electrolítica, **caracterizada porque** la zona en la superficie inferior de la barra de soporte de aluminio está recubierta con una capa de recubrimiento altamente electroconductora que es plata o aleación de plata-cobre que comprende un enlace metalúrgico entre el material de recubrimiento y la barra de soporte de aluminio.
11. Una celda electrolítica de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizada porque** la barra de soporte está equipada con una sección de envuelta hecha de algún otro material.
- 35 12. Una celda electrolítica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 10 u 11, **caracterizada porque** la capa de recubrimiento altamente electroconductora se forma usando una técnica de pulverización térmica.

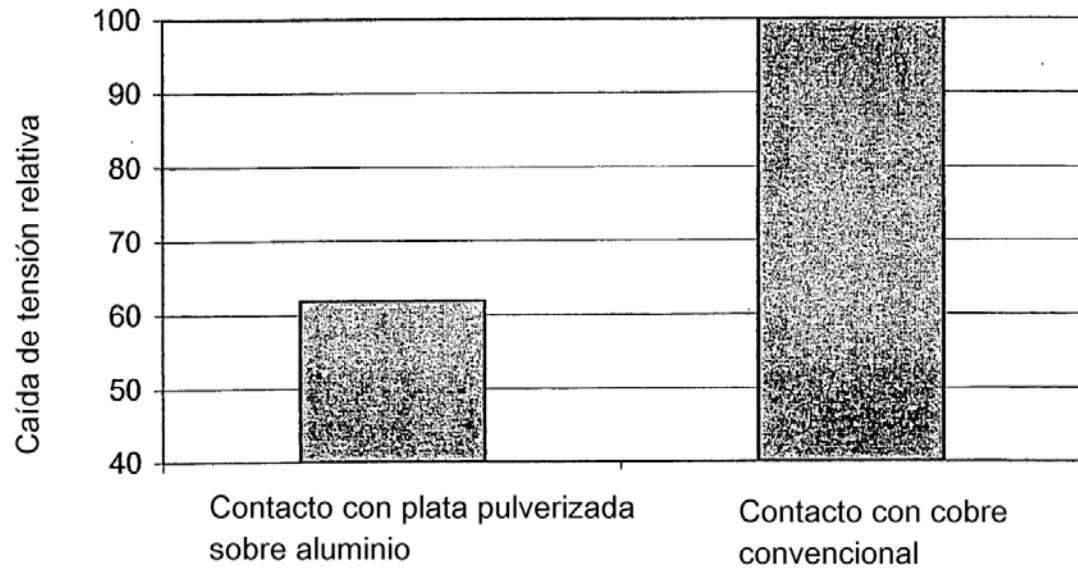


Figura 1