

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 426 791**

51 Int. Cl.:

**C25C 7/02** (2006.01)

**C25C 1/16** (2006.01)

**C25B 9/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.11.2003 E 03772367 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.06.2013 EP 1567694**

54 Título: **Método para la formación de una buena superficie de contacto en una barra de soporte de cátodo y barra de soporte**

30 Prioridad:

**07.11.2002 FI 20021990**

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

**25.10.2013**

73 Titular/es:

**OUTOTEC OYJ (100.0%)  
RIIHITONTUNTIE 7  
02200 ESPOO, FI**

72 Inventor/es:

**OSARA, KARRI y  
POLVI, VEIKKO**

74 Agente/Representante:

**GARCÍA-CABRERIZO Y DEL SANTO, Pedro**

ES 2 426 791 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 en una barra de soporte de cátodo y barra de soporte.

5

La invención se refiere a un método de obtención de una buena superficie de contacto en la barra de soporte de un cátodo usado en electrolisis de metales. En este método un revestimiento altamente electroconductor se forma sobre la pieza de contacto en el extremo de la barra de soporte de aluminio del cátodo, especialmente en el punto que está en contacto con la barra colectora de la celda electrolítica. La capa de revestimiento electroconductor forma un enlace metálico con la pieza de contacto de la barra de soporte. La invención también se refiere a la barra de soporte de cátodo, donde una capa altamente electroconductora se ha formado en la pieza de contacto en el extremo de dicha barra, en particular en la superficie de contacto que toca la barra colectora de la celda electrolítica.

10

En extracción electrolítica hoy en día, particularmente en extracción electrolítica de zinc, se usan placas catódicas de aluminio, que se conectan a barras de soporte. El cátodo se hace descender al interior de la celda electrolítica mediante las barras de soporte de modo que un extremo de las barras de soporte esté ubicado encima de la barra colectora en el borde de la celda y el otro extremo encima del aislante. Para garantizar buena conductividad eléctrica, una pieza de contacto hecha de cobre se fija al extremo de la barra de soporte de aluminio, y la pieza de contacto se coloca encima de la barra colectora. El borde inferior de la pieza de contacto es recto o tiene una muesca realizada en él y la barra de soporte se hace descender encima de la muesca. Ambos bordes laterales de la muesca forman un punto de contacto, creando un doble contacto 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 recta se usa particularmente en cátodos grandes, conocidos como cátodos gigantes.

15

20

La pieza de contacto de cobre puede fijarse 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 el documento US 4.015.099. Las patentes también mencionan que piezas de contacto de cobre pueden revestirse con plata antes de la soldadura.

25

La solicitud japonesa 55-89494 describe otro método de fabricación de una barra de soporte de electrodo. La barra de soporte real es de aluminio y a su extremo está soldada 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 mediante extrusión a alta presión.

30

En la técnica anterior, la Patente de Estados Unidos 4.035.280 mencionada anteriormente proponía que las piezas de contacto se revistieran de plata. Claramente, la plata mejora la conductividad eléctrica de la pieza de cobre, pero el revestimiento de toda la pieza de contacto no se adecua a su propósito y es costoso. La extrusión combinada de cobre y aluminio mencionada en la solicitud japonesa no consigue necesariamente una unión metalúrgica entre el cobre y el aluminio, así que la unión es electrotécnicamente débil y resulta dañada a medida que el electrolito penetra en la interfaz.

35

En extracción electrolítica de zinc, el rápido desgaste de las piezas de contacto en barras de soporte de cátodo de aluminio y, en particular, sus superficies de contacto plantea un problema. La causa puede ser principalmente la oxidación de cobre a su óxido y la corrosión de óxido a sulfato de cobre bajo el efecto del electrolito. El sulfato de cobre formado en la superficie de contacto debilita adicionalmente la conductividad eléctrica de la pieza de contacto.

40

El método de acuerdo con la invención se refiere a la obtención de una buena superficie de contacto en la barra del cátodo de aluminio usado en electrolisis, particularmente en extracción electrolítica de zinc, barra sobre cuyo extremo se fija una pieza de contacto diferente. El material usado para las piezas de contacto es cobre. De acuerdo con el método desarrollado a continuación, el área en la superficie inferior de la pieza de contacto de la barra de soporte, la superficie de contacto, que deberá tocar la barra colectora de la celda electrolítica, está revestida con un metal o aleación metálica de placa o aleación de plata altamente electroconductora. El cátodo está formado por una placa catódica y una barra de soporte, en el que la placa catódica está sumergida en la celda electrolítica y la barra de soporte se apoya por sus extremos sobre los lados de la celda electrolítica de modo que la pieza de contacto está ubicada encima de la barra colectora. Cuando se forma una unión metálica entre la pieza de contacto de la barra de soporte y el revestimiento realizado sobre su superficie interior, los problemas causados por el desgaste o la oxidación de la superficie inferior de la pieza de contacto se evitan. La invención también se refiere a la barra de soporte de cátodo usada en extracción electrolítica fabricada con este método, donde la pieza de contacto en el extremo de dicha barra forma una capa altamente electroconductora, en particular en el lugar, la superficie de contacto, donde entra en contacto con la barra colectora de la celda electrolítica.

45

50

Las características preferidas de la invención aparecen en las reivindicaciones adjuntas.

55

Es importante que la superficie de contacto en la pieza de contacto de la barra de soporte de cátodo conduzca bien la electricidad. El uso de un metal de plata o aleación de plata altamente electroconductora como material de revestimiento garantiza un suministro eficaz de corriente al cátodo. El principio metalúrgico para el uso de plata es que, aunque forma óxidos en la superficie, a temperaturas relativamente bajas los óxidos ya no son estables y se descomponen de vuelta a la forma metálica. Por las razones anteriores no se forman películas de óxido en el recubrimiento de plata fabricado para superficies de contacto de piezas de contacto de la misma manera que, por ejemplo, en una superficie de cobre.

La plata no forma una unión metalúrgica, muy adhesiva directamente encima del cobre, así que, en su lugar, una fina capa de transmisión hecha de estaño o aleación en la que predomine el estaño tiene que formarse sobre el cobre en primer lugar. En lo sucesivo en el texto, en aras de la sencillez, se hará referencia únicamente al estaño, pero el término también cubre otras aleaciones en las que predomine el estaño. Las capas de estaño pueden formarse de muchas maneras como de antemano mediante recubrimiento con estaño a través de calentamiento, revestimiento electrolítico o mediante pulverización térmica directamente sobre el punto de la superficie antes del revestimiento real. Después de esto, la superficie de estaño puede revestirse con plata. El revestimiento con plata de la superficie de contacto de la pieza de contacto de la barra de cátodo puede llevarse a cabo, por ejemplo, con una técnica de soldadura o de pulverización térmica.

La superficie de contacto de las piezas de contacto es fácil de tratar de acuerdo con la invención incluso antes de que se unan a la barra de soporte, pero el método es especialmente beneficioso en la reparación de barras desgastadas. El mantenimiento periódico de cátodos de extracción electrolítica de zinc se realiza, cuando se comprueba el estado del cátodo. La placa catódica se desgasta más rápido que la barra de soporte y, de este modo, la barra sobrevive al tiempo de uso de varias placas catódicas también en técnicas conocidas. La vida útil de una barra de soporte puede prolongarse, sin embargo, de acuerdo con este método de una manera sencilla, ya que el revestimiento de la superficie o superficies de contacto de las piezas de contacto puede renovarse según se requiera.

Cuando la superficie de contacto está formada con una muesca en la superficie inferior de la pieza de contacto, los bordes laterales inclinados de la muesca se enderezan linealmente, dado que el desgaste de las superficies de contacto puede haber dado como resultado que solamente se haya formado un punto de contacto entre la barra colectora y la barra de soporte. Como resultado del desgaste, la barra de soporte comienza a portar la carga desde su sección inferior solamente, de modo que la geometría del contacto ya no es tal como se desea. Obviamente, esto altera el suministro de corriente al cátodo. De acuerdo con el método, piezas de unión para aumentar la conductividad eléctrica se unen a los bordes de la muesca de la barra de soporte. Si un borde inferior recto de la pieza de contacto actúa como superficie de contacto, es también aconsejable enderezarlo antes de tratamiento adicional.

Cuando se usa una técnica de soldadura, la superficie a tratar se limpia y una capa de estaño se forma sobre ella, que es preferentemente de menos de 50  $\mu\text{m}$ . A continuación, el revestimiento con plata se lleva a cabo con algún quemador adecuado. La capa de estaño se funde y cuando la lámina de revestimiento se coloca encima del estaño fundido, es fácil situarla en el lugar correcto.

Las superficies de contacto de la pieza de contacto de la barra de soporte también pueden revestirse con plata usando la técnica de pulverización térmica, dado que el punto de fusión de la plata es de 960°C. Una aleación de AgCu también puede usarse como material de revestimiento por ejemplo en forma de alambre o de polvo. El punto de fusión de una aleación de AgCu eutéctica es incluso inferior al de la plata y, por lo tanto, es adecuado para revestimiento de la superficie de contacto con la técnica en cuestión.

De las técnicas de pulverización térmica disponibles, en la práctica al menos técnicas basadas en la combustión de gas han demostrado ser practicables. De éstas, la pulverización de oxi-combustible de alta velocidad (HVOF) se basa en la combustión continua a alta presión de gas o líquido combustible 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 revestimiento se introduce en la boquilla de la pistola generalmente axialmente en forma de polvo usando un gas portador. 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 sobre la pieza a revestir.

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

La técnica de pulverización térmica funde el material de superficie y, dado que las gotas fundidas del revestimiento portador de plata tienen una alta temperatura, se genera un enlace metalúrgico entre el cobre, el estaño y el material de revestimiento en el revestimiento de la muesca o la superficie inferior de la pieza de contacto. De este modo, la

conductividad eléctrica de la unión es buena. El método de unión metálica da origen a una eutéctica de la aleación ternaria de plata, estaño y cobre en el área de la unión por ejemplo en un intervalo de temperatura de 380-600°C. Si fuera necesario, puede llevarse a cabo un tratamiento térmico diferente después de la pulverización, que promueve la formación de una unión metalúrgica.

5 El método también se refiere a una barra de soporte de cátodo usada en electrolisis. Una capa electroconductora muy buena se forma sobre las piezas de contacto situadas en los extremos de una barra de soporte particularmente en un área de la superficie inferior de las piezas de contacto, la superficie de contacto, que entra en contacto con la barra colectora de la celda electrolítica. Para un metal altamente electroconductor, se usa plata, o una aleación de plata tal como cobre y plata. El revestimiento de la superficie de contacto se lleva a cabo preferentemente por  
10 ejemplo mediante una técnica de soldadura o pulverización térmica, donde se forma una unión metalúrgica entre la pieza de contacto y el revestimiento.

El método de la invención se describe adicionalmente usando los ejemplos adjuntos y la figura 1, que muestra la caída de voltaje relativa de las superficies de contacto.

#### Ejemplo 1

15 Se recogió una barra de soporte de cátodo usada en extracción electrolítica de zinc para mantenimiento, donde se descubrió que las superficies de contacto en la superficie inferior de las piezas de contacto de cobre estaban desgastadas. Las muescas actuaban como la superficie de contacto, y habían estado en forma de un cono truncado hacia arriba y se habían desgastado a una forma redonda irregular en los bordes. Las superficies de contacto se limpiaron en primer lugar limpiando con chorro de arena la suciedad. A continuación las superficies laterales se  
20 fresaron en tipo plano, de modo que 1-3 mm de material se retiraron de las superficies. El material retirado se sustituyó por soldadura de piezas de plata de 1-2 mm de grosor del mismo tamaño sobre las superficies laterales.

La soldadura se realizó usando un quemador de oxígeno líquido o gaseoso de potencia adecuada y mediante revestimiento con estaño de una capa de estaño entre las superficies de plata y de cobre extendida por capilaridad. Cuando la capa de estaño seguía estando fundida, era sencillo situar la lámina de plata. Al mismo tiempo, la  
25 planeidad de la soldadura de estaño se comprobaba antes de que la temperatura se elevara calentando la superficie de plata directamente durante varios minutos a aproximadamente 500°C, con lo cual la plata y el cobre se aleaban a partir de metales puros en el área de soldadura.

Un estudio estructural realizado en la barra de soporte reparada mostraba que, durante el calentamiento, la plata y el  
30 cobre se aleaban con la capa de estaño entre ellos y formaban una aleación ternaria que se fundía a una temperatura mucho más alta que el estaño. La durabilidad mecánica y química de la superficie de contacto hecha de plata de la manera descrita anteriormente ha demostrado ser excelente.

#### Ejemplo 2

35 Se usó una barra de soporte similar a la del ejemplo anterior, y también se realizaron los mismos procedimientos de limpieza y retirada de material. Se formó una capa de estaño en los lados de la muesca en la superficie inferior de la pieza de contacto, con un grosor promedio de menos de 50 µm.

El método de pulverización térmica usado fue pulverización de alambre. Se usó alambre de plata de 3 mm de grosor en la pulverización, de modo que el grosor de la superficie producida era de 0,5 - 1,2 mm. El estudio de microanálisis mostraba que la formación de una aleación metalúrgica comenzaba a medida que las gotas fundidas calientes se  
40 aglomeraban sobre la superficie de cobre recubierta de estaño.

El estudio estructural mostraba, además, que la plata había formado una estructura metálica completamente compactada. La durabilidad mecánica y química de la superficie de contacto ha demostrado ser buena en la  
práctica.

#### Ejemplo 3

45 Se han añadido piezas de plata a las superficies de contacto en la superficie inferior de las partes de contacto de una barra de soporte de cátodo de extracción electrolítica de zinc. La barra de soporte se ha usado en producción durante año y medio y hasta entonces el desgaste de la superficie de contacto ha sido significativamente ligero, es decir la caída de voltaje ha seguido siendo la misma todo el tiempo. La figura 1 muestra la diferencia de caída de voltaje relativa con respecto a una barra vieja, que tiene superficies de contacto de cobre normales. A la caída de voltaje relativa de la superficie de contacto de cobre normal se le ha dado el valor de 100 y la caída de voltaje de la  
50 superficie de contacto hecha de plata de acuerdo con la invención se muestra en relación con la superficie de contacto convencional.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método para la formación de una buena superficie de contacto en una barra de soporte de un cátodo de aluminio usado en electrolisis, barra sobre cuyo extremo se fijará una pieza de contacto de cobre, en el que la placa catódica se sumergirá en una celda electrolítica y la barra de soporte se apoyará por sus extremos sobre los lados de la celda electrolítica de modo que la pieza de contacto estará ubicada encima de una barra colectora, en el que el área en la superficie inferior de la pieza de contacto de la barra de soporte, es decir la superficie de contacto, que entra en contacto con la barra colectora de la celda electrolítica, está revestida por un metal altamente electroconductor de plata o una aleación de plata, **caracterizado porque** antes de revestir la pieza de contacto, una
- 10 2. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1, **caracterizado porque** la capa de revestimiento altamente electroconductora es una aleación de plata-cobre.
- 15 3. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-2, **caracterizado porque** la capa de revestimiento altamente electroconductora se forma usando una técnica de soldadura.
4. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-3, **caracterizado porque** la capa de revestimiento altamente electroconductora se forma usando una técnica de pulverización térmica.
5. Un método de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizado porque** la técnica de pulverización térmica se basa en combustión de gas.
- 20 6. Un método de acuerdo con las reivindicaciones 4 ó 5, **caracterizado porque** la técnica de pulverización térmica es pulverización de oxi-combustible de alta velocidad.
7. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el material de revestimiento altamente electroconductor está en forma de polvo.
- 25 8. Un método de acuerdo con la reivindicación 4 ó 5, **caracterizado porque** la técnica de pulverización térmica es pulverización a la llama.
9. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-4 u 8, **caracterizado porque** el material de revestimiento altamente electroconductor está en forma de alambre.
10. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la superficie de contacto es sometida a tratamiento térmico después del revestimiento.
- 30 11. Un método para la reparación de una superficie de contacto de una barra de soporte de cátodo de aluminio usado en electrolisis, en el que una pieza de contacto de cobre está fijada a un extremo de la barra de soporte, en electrolisis la placa catódica se sumergirá en una celda electrolítica y la pieza de contacto de la barra de soporte se apoyará sobre la barra colectora de la celda electrolítica, **caracterizado porque** la superficie inferior que actúa como superficie de contacto de la pieza de contacto de la barra de soporte en enderezada en primer lugar linealmente y a
- 35 12. Un método de acuerdo con la reivindicación 11, **caracterizado porque** el borde inferior de la pieza de contacto está provisto de una muesca, y porque los lados inclinados de la muesca actúan como superficie de contacto de la pieza de contacto de la barra de soporte.
- 40 13. Una barra de soporte para un cátodo de aluminio usado en electrolisis, donde una placa catódica del cátodo se sumergirá en una celda electrolítica y la barra de soporte de cátodo se apoyará en sus extremos sobre el borde de la celda electrolítica, en la que una pieza de contacto de cobre está fijada a un extremo de la barra de soporte, en la que en el área de la superficie inferior de la pieza de contacto de la barra de soporte, la superficie de contacto que toca la barra colectora está revestida con un metal altamente electroconductor de plata o una aleación de plata, **caracterizada porque** una capa de transmisión de estaño o una aleación en la que predomine el estaño está formada sobre la superficie de contacto de la pieza de contacto de cobre que forma un enlace metalúrgico entre la pieza de contacto de cobre de la barra de soporte y la plata.
- 45 14. Una barra de soporte de acuerdo con las reivindicaciones 13 ó 14, **caracterizado porque** la capa de revestimiento altamente electroconductora es una aleación de plata-cobre.
- 50

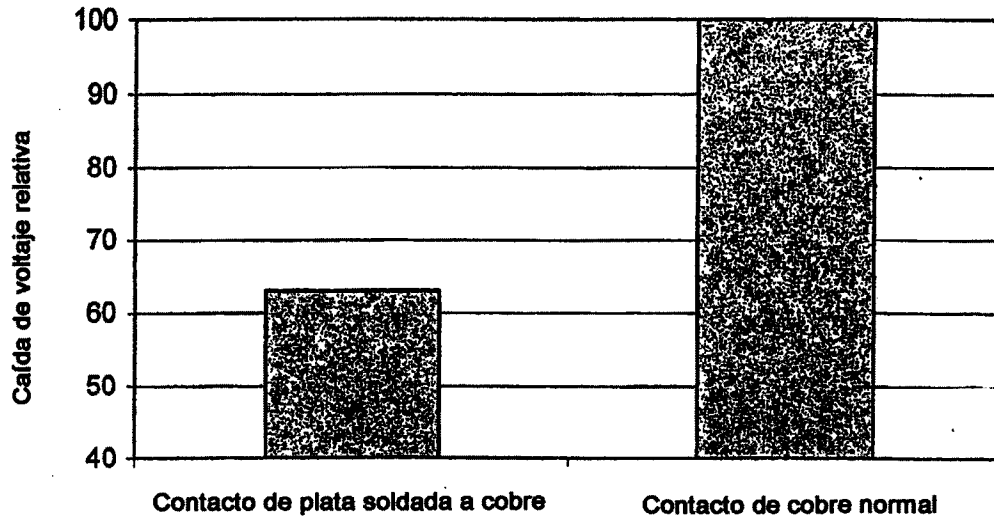


Figura 1