



P A T E N T E 252204
D E
I N T R O D U C C I O N

a favor de Don Luis TRIBÓ BONJOCH, de nacionalidad española, residente en Barcelona, Calle Inmaculada, 47, por "PROCEDIMIENTO, CON SU DISPOSITIVO CORRESPONDIENTE, PARA LA OXIDACIÓN ANÓDICA CONTÍNUA DE HILO DE COBRE".

- . -

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a un procedimiento para la oxidación anódica continua de hilo de cobre.

Las ventajas de formar un revestimiento de óxido de cobre negro por ataque anódico de los hilos de cobre ya son conocidas. De esta manera se puede aplicar una resina aislante que se adhiera bien al óxido, mientras que éste queda bien fijado al metal.

También es conocida la oxidación anódica discontinua en un baño caliente de álcali cáustico concentrado,



- 8 SEP.

252204

- pero las piezas atacadas deben ser suficientemente pequeñas para entrar completamente dentro del baño de electrólito. Por el contrario, este procedimiento no es conveniente para la oxidación en marcha continua de hilos y piezas similares. Una técnica de este género consiste en sumergir el cobre bien limpio, dentro del baño de electrólito, y a someterlo al paso de corriente hasta que la intensidad de la misma desciende y es acompañada, eventualmente, por un desprendimiento anódico de oxígeno demostrativo de que la oxidación anódica ha terminado. Entonces la pieza es retirada del baño, lavada y secada. Un tal procedimiento de oxidación de un hilo de cobre que pasa constantemente por el baño, deja ciertas longitudes de hilo menos oxidadas o que lo son insuficientemente, de modo que la capa de óxido no permite fijar el aislante. De acuerdo con la presente invención se puede efectuar la oxidación de manera rápida y continua sobre longitudes ilimitadas de hilos de cobre. El hilo entra constantemente en el electrólito, y recibe en él un revestimiento satisfactorio antes de salir del mismo.
- 5.
 - 10.
 - 15.
 - 20.

Para comprender mejor la invención se hará referencia a las figuras 1 y 2 anexas, de las cuales, la primera proporciona un diagrama de caída de tensión anódica en el curso de los ciclos consecutivos del proceso de oxidación sobre los hilos de cobre continuos. La figura 2 esquematiza un aparato que permite aplicar la invención.

- 25.

La figura 1 muestra las variaciones periódicas

- 8 SEP.



252204

- de la tensión anódica durante el transcurso de los ciclos sucesivos de oxidación anódica de un hilo de cobre de gran longitud. Si la tensión y la intensidad de corriente son importantes, ello es particularmente cierto para la diferencia de tensión entre el ánodo y el electrólito. Para que la oxidación tenga éxito es necesario destruir la pasividad del cobre, lo cual exige que la electrólisis empiece a un valor mínimo de la tensión ánodo-electrólito, o a un valor más bajo. Esta tensión crítica es de
5. aproximadamente + 0,2 Volt cuando es medida por medio de un electrodo de prueba a base de mercurio-óxido de mercurio. El ánodo queda pasivo durante largo tiempo si se rebasa esta tensión durante el paso del hilo desnudo por el interior del electrólito. El valor de la tensión total en los bornes del baño, que permite obtener esta tensión anódica, depende de diversas variables: naturaleza e historia anterior del cátodo, composición y temperatura del baño, densidad de corriente y, eventualmente, polarización del cátodo. En consecuencia, la caída de tensión total dentro del baño debe ser al menos de 0,4 Volt aproximadamente, y las tensiones superiores posibles, dependientes de las otras variables indicadas, pueden alcanzar unos 0,9 Volt en ciertos casos. Gracias a tales tensiones iniciales, y a que la caída anódica alcanza como máximo + 0,2 Volt, es posible oxidar el cobre en
10. forma continua, con un revestimiento negro, mezcla de los óxidos cuproso y cúprico, de espesor apreciable, por ejemplo del orden de las 5 micras o más. Cuando se opera de
- 15.
- 20.
- 25.



252204

esta manera, el espesor del revestimiento y el tiempo necesario para su formación son groseramente proporcionales a la inversa de la densidad de corriente anódica.

- Operando con un tensión de electrólisis fija y un
5. reostato conectado en serie (dispositivo de la figura 2), la tensión global en la célula y la tensión anódica de la corriente varían con el tiempo tal como lo indica cada uno de los periodos del gráfico de la figura 1. Al principio de cada ciclo de oxidación anódica, la tensión en
 10. los bornes crece a partir del punto 1; es de menos de 0,4 Volt aproximadamente, y la tensión ánodo-electrólito es inferior a unos 0,2 Volt. Luego se alcanza el punto 2, donde empieza una línea de trazos, de longitud variable. En esta etapa intermedia, una tensión de aproximadamente
 15. 0,9 a 1,3 Volt entre bornes permite formar el óxido. La oxidación se produce durante la mayor parte del ciclo y a tensión prácticamente constante, tal como lo indica la línea de trazos. Cuando el revestimiento alcanza el espesor deseado, se produce un aumento rápido de la resistencia eléctrica del revestimiento, el proceso es autolimitativo y la tensión entre bornes de la célula se eleva
 20. hasta unos 1,5 a 2,0 Volt. El ciclo termina en 3, permitiendo el aumento de tensión obtener un revestimiento anódico mejor fijado y menos poroso. Finalmente la tensión
 25. global vuelve a caer por debajo de 0,4 Volt, tal como se explica más adelante, lo que permite oxidar una nueva longitud de hilo que ha penetrado en el baño durante el ciclo precedente. Como que la tensión entre bornes del baño



252204

y la densidad anódica son dos variables asociadas, no se ha indicado la intensidad de corriente. Como que la resistencia de la célula varía con el tiempo y con el transcurso de la oxidación, la corriente baja mientras que sube la tensión al final de cada ciclo.

5.

Cuando se mantiene la tensión en los bornes de la célula a un valor muy reducido, tal como 0,9 a 1,2 Volt, por ejemplo mediante una fuente de tensión regulable, conectada en derivación, y de resistencia interior

10.

muy baja (resistencia despreciable con respecto a las variaciones de resistencia que sufre la célula por los efectos de la electrólisis), se obtiene un revestimiento negro sobre el ánodo bajo una tensión que se mantiene constante y corresponde a los tramos marcados en líneas

15.

de trazos en la figura 1, pero ya no se producen periodos inicial y final de elevación de tensión tal como se ha representado en la figura 1. Así, en condiciones particulares de control muy estrecho de la tensión y de la intensidad se puede obtener un revestimiento de óxido ne-

20.

gro sobre un hilo de cobre que pasa de manera continua por el baño electrolítico. La tensión y la intensidad deben ser determinadas por el tiempo de permanencia de cada segmento particular de hilo dentro del baño.

25.

Un tal procedimiento tiene, no obstante, series inconvenientes para la oxidación anódica continua de longitudes sucesivas de un hilo de cobre, a comparación con el procedimiento perfeccionado que se describe más adelante. Tal procedimiento exige, en efecto, un control preciso



252204

- de la tensión en los bornes del baño, de gran importancia para la oxidación y para mantener la tensión ánodo-electrólito. Si la tensión cátodo-electrólito varía por cualquier motivo durante la operación continua, las condiciones anódicas pueden resultar modificadas y modificar la calidad del revestimiento, o, incluso, interrumpir completamente la oxidación. Usualmente, cuando un hilo de cobre penetra en el baño de electrólisis, trabajando en las condiciones usuales, un segmento que ya se encuentra en el baño alcanza las últimas etapas de la oxidación, mientras que el hilo entrante queda pasivo y sin oxidar.

- 5.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- En la figura 4 de los dibujos se aprecia un hilo 4 de cualquier materia deseado, procedente de una bobina de alimentación no representada, y que pasa por un rodillo 5 para entrar en la cuba 6 que contiene el electrólito 7. La cuba puede ser de cualesquiera dimensiones deseadas y ser hecha de material conductor no atacable por el electrólito, por ejemplo de hierro o de cobre. En todo caso se aumenta el trayecto del hilo 4 dentro de la cuba 6, haciéndole describir bucles, por paso por los rodillos 8, 9, 10, 11, montados en la cuba y sumergidos en el electrólito 7. El hilo 4 pasa después por un rodillo 12 cercano a la cuba 6, para ser dirigido hacia un aparato apropiado de lavado y secado, no visible.

El hilo 4 oxidado anódicamente puede ser provisto a continuación, de un revestimiento por cualquier método conocido.

252204



5. El circuito eléctrico del aparato de oxidación anódica comprende una fuente de corriente continua, tal como una batería 13 de 2 Volt, conectada mediante los hilos 14 y 15, al hilo 4 que constituye el ánodo y a la cuba 6 que forma el cátodo, respectivamente.

10. Entre la batería 13 y el hilo 14 se ha insertado una resistencia variable 16 que permite ajustar la tensión inicial de esta batería y obtener las curvas de tensión en función del tiempo (de la figura 1) para una velocidad particular de circulación del hilo. La tensión es indicada por un voltímetro 17.

15. Se dispone, además, un mecanismo que permite cortocircuitar momentáneamente el ánodo con el cátodo, el cual comprende una leva 18, provista de un saliente 19 que coopera con la varilla 20 a su vez provista de dos contactos de interruptor espaciados mutuamente, 21 y 22.

20. El interruptor 21 abre o cierra un circuito que pasa principalmente por los hilos 14 y 15, mientras que el interruptor 22 abre o cierra un circuito directo 23 que conecta los conductores 14 y 15.

25. El circuito 23 que va del ánodo al cátodo puede ser cortocircuitado manualmente, haciendo girar la leva 18 de manera que la varilla 20 abra el circuito principal alimentado por la batería 13, y cierre el circuito 23 de cortocircuito.

La leva 18 ha sido representada con un dispositivo de rotación automática que funciona de acuerdo con la velocidad del hilo 4, gracias a un mecanismo apropiado.



252204

El hilo 4 circula hacia la cuba pasando por una guía 24 que gira a cualquier velocidad deseada, gracias a un motor (no representado). El piñón cónico 25 engrana con un piñón cónico 26 que hace girar un eje 27 para accionar al piñón cónico 28; este último engrana con una rueda có-

5. nica de mayor diámetro, fijada a un eje 30.

La leva 18 gira gracias a un modo de piñones cónicos similares (no representado).

El electrólito 7 de la cuba 6 es, por regla general, una solución acuosa de sosa, aunque se puede utilizar otros álcalis, tal como la potasa. La concentración del electrólito en NaOH o KOH es elegida en general como de 13 a 40% en peso de álcali, prefiriéndose las proporciones de 15 a 20%, pero esta concentración no es crítica y se puede adoptar valores más elevados. La temperatura debe ser de 85 a 105°C. preferiblemente 95 a 98°C.

10.

15.

En el funcionamiento del aparato de la figura 2 se ha visto que el hilo circula sobre rodillos y atraviesa el electrólito a cualquier velocidad deseada.

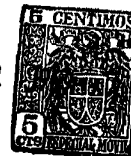
Se ha elegido un intervalo de tiempo determinado, por ejemplo de 60 segundos, como duración del ciclo de oxidación anódica de la longitud de hilo sumergida dentro del electrólito 7.

20.

El número de vueltas de la guía 24 por cada vuelta de la leva 18 en un intervalo de 60 segundos, es regulado, por ejemplo, de acuerdo con las dimensiones del piñón 29 que se encuentra sobre el árbol 30. De esta manera la tensión existente entre el ánodo y el cátodo es

25.

- 8 SEP.



252204

5. cortocircuitada al principio de cada periodo de 60 segundos. Se hace variar la resistencia 16 mientras el hilo atraviesa el electrólito 7, hasta obtener una sucesión de curvas como las de la figura 1. Las variaciones correspondientes de la tensión son indicadas por el voltímetro 17.

10. Cuando se ha establecido la curva de la figura 1 empieza el proceso continuo de la oxidación anódica. Se examina el hilo 4 para asegurarse que el revestimiento de óxido de cobre tiene el espesor suficiente para la aplicación prevista.

15. Este proceso puede ser modificado para velocidades diferentes del hilo, para un intervalo de tiempo distinto, a fin de obtener diferentes espesores de revestimiento.

20. La experiencia ha demostrado que no basta suprimir simplemente la tensión aplicada al final de cada ciclo de oxidación. La acción electrolítica del hilo ya oxidado anódicamente dentro del baño mantiene la tensión de este último a un valor tal que, sin el cortocircuito momentáneo entre el ánodo y el cátodo, la tensión no bajaría lo suficientemente deprisa por debajo de la tensión inicial en los bornes del baño, o sea unos 0,2 Volt entre el ánodo y el electrólito, para destruir la pasividad de la longitud siguiente de hilo que ha entrado en el electrólito, y empezar inmediatamente la oxidación anódica de esta longitud siguiente.

25. El interruptor 21 suprime la tensión aplicada y

- 8 SEP



252204

5. el interruptor 22 cortocircuita momentáneamente el ánodo y el cátodo, a fin de producir la caída de tensión necesaria, realizada durante la corta duración de medio segundo o un cuarto de segundo. La leva 18 es, pues, regulada dentro del tiempo de manera que abra el interruptor 21 y cierre el 22 a intervalos de tiempo correspondiente a la velocidad del hilo 4, a fin de que la oxidación anódica se produzca sin discontinuidad.

10. De acuerdo con la invención se puede utilizar otros medios automáticos para cortocircuitar el ánodo con el cátodo. Así se puede utilizar un motor que accione un mecanismo (no representados) que haga girar la leva 18 de acuerdo con la velocidad predeterminada del hilo del hilo, o bien un dispositivo electrónico de control, sensible a las variaciones de tensión en el transcurso de la oxidación anódica y que accione momentáneamente un mecanismo de cortocircuito entre los hilos 14 y 15, en el instante nº 3 (figura 1) del ciclo de oxidación anódica.

20. Como que la duración del tratamiento necesaria para conseguir esta oxidación, para la longitud particular de hilo oxidado en todo momento dentro del baño, es regulable de acuerdo con la tensión de la fuente 13 y la resistencia en serie 16, la duración del ciclo puede igualar a la de la inmersión del hilo dentro del baño, y este tiempo depende a la vez de la longitud del baño y de la velocidad de paso del hilo. Si se desea someter el hilo 4 a una inmersión más larga dentro del baño, sin aumen-

25.

- 8 SEP.



252204

tar las dimensiones de la cuba 6, se hace recorrer al hilo varios bucles, por medio de rodillos tales como los 8 a 11, dentro del electrólito 7 (figura 2).

- En esta figura, una cierta longitud de hilo 35 que debe ser oxidado, para una velocidad determinada del hilo 4, debe permanecer dentro del electrólito 7 durante un ciclo completo de tensión, como los que se representa en la figura 1. A fin de realizar una oxidación anódica continua, es necesario que una longitud adicional 36 del hilo 4 penetre en el baño mientras la longitud de hilo 35 es oxidada.

- No obstante, la longitud 36, que penetra dentro del baño después de empezar la oxidación de la longitud 35, queda esencialmente pasiva hasta el siguiente cortocircuito entre ánodo y cátodo.

- La longitud 37 de hilo, oxidada anódicamente durante la oxidación anódica de la longitud 35. Esta longitud 37 no es afectada por la oxidación de la 35. Por esta razón, la longitud de hilo 4 que se encuentra dentro del electrólito ha de ser por lo menos igual a dos veces la longitud de hilo ha de ser por lo menos igual a dos veces la longitud del hilo que está sufriendo la oxidación anódica durante un ciclo de tensión, de manera que la oxidación del hilo 4 se produce sin discontinuidad.

- Con un dispositivo automático que controle los ciclos del proceso de oxidación anódica, se pueda obtener un control muy preciso para pequeños valores de la resistencia 16, a fin de corregir las pequeñas variaciones de

8 SEP.



252204

las características de funcionamiento, por ejemplo variaciones de temperatura del electrólito.

Con un tal procedimiento automático de coordinación, el proceso de oxidación anódica indicada puede servir para la oxidación continua de grandes longitudes de hilo de diversas dimensiones, al mismo tiempo que se obtiene revestimientos de óxido que presentan espesores diferentes y predeterminados.

E J E M P L O I.-

10. A título de demostración, y sin limitar la invención, se ha empleado un aparato oxidante similar al de la figura 2. La cuba de electrólisis tiene 1,50 m y el hilo efectuaba un sólo trayecto en ella. El electrólito es una solución de hidróxido sódico al 16% mantenida a 95° C. Una pila de 1,5 Volt y una resistencia de 0,1 Ohm insertada en el circuito, permite obtener una curva de tensión semejante a la de la figura 1. El hilo de cobre tiene 1,27 mm de diámetro y atraviesa el electrólito a la velocidad de 1,50 m/minuto. Cada ciclo de oxidación dura 10 segundos, durante el cual la tensión inicial en los hornos del baño es de 0,4 Volt, la tensión ánodo-cátodo de 0,4 Volt, la tensión ánodo-electrólito de 0,2 Volt entre los ciclos sucesivos. Se obtiene sobre el hilo un revestimiento de óxido de cobre constantemente bueno.

25. E J E M P L O II.-

En un aparato semejante al de la figura 2, con



252204

- cuba de 1,50 m, el hilo sigue un trayecto múltiple. El circuito de 150 m, el hilo sigue un trayecto múltiple. El electrólito, a 98°C., es una solución al 18% en peso de hidróxido sódico. El circuito eléctrico comprende una
5. pila de 2 Volt y un reostato de 0,1 Ohm para obtener una curva de tensión como la de la figura 1. El hilo de cobre de 1,27 mm de diámetro, pasaba por el electrolito a la velocidad de 120 m por minuto. El ciclo de oxidación era de 40 segundos, con interrupción momentánea de la
10. tensión después de cada ciclo, para volverla a su valor inicial de la figura 1. El hilo que sale del baño tiene un buen revestimiento de óxido negro.

E J E M P L O III.-

- Con un aparato semejante al del ejemplo 2 (cuba de 1,50 m llena de una solución al 20% de hidróxido sódico, a 93°C), se ha tratado hilo de cobre de 0,81 milímetros de diámetro a la velocidad de 2,40 m/min. El circuito eléctrico comprende una pila de 2 Volt y un reostato de 0,5 Ohm. El ciclo de oxidación ha durado
15. 20 segundos y ha dado un buen rendimiento de óxido negro. La tensión ha sido interrumpida entre ciclos como en el caso del ejemplo 1.
- 20.

- Se aprecia, pues, que los objetos de la invención son conseguidos si el hilo de cobre pasa por un electrólito alcalino y si el ciclo de tensión es cortocircuitado a intervalos regulares para obtener el revestimiento de óxido de cobre.
- 25.

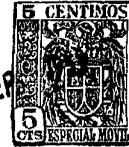


252204

N O T A

Se reivindica como objeto de la presente patente de introducción:

5. 1. Procedimiento para la oxidación anódica continua de hilo de cobre, en un electrólito alcalino, caracterizado porque consiste en llevar a cabo la oxidación electrolítica efectuando interrupciones periódicas de la corriente, empezando la oxidación cuando la tensión es más baja, y efectuando el corte de la tensión cuando la misma alcanza su valor máximo.
10. 2. Procedimiento para la oxidación anódica continua de hilo de cobre, en un electrólito alcalino, según la reivindicación anterior, caracterizado porque las interrupciones de tensión son llevadas a cabo a intervalos de tiempo dependientes de la velocidad de marcha del hilo a través de la cuba.
15. 3. Procedimiento para la oxidación anódica continua de hilo de cobre, en un electrólito alcalino, según la reivindicación 1, caracterizado porque simultáneamente con las interrupciones de la tensión se cortocircuita el ánodo con el cátodo.
20. 4. Dispositivo para la oxidación anódica continua de hilo de cobre, para la puesta en práctica del procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque comprende una cuba receptora de un electrólito y medios para el desplazamiento del hilo a
- 25.



- 8 SEP

252204

anodizar a través de la misma, estando dicho hilo conectado como ánodo a una fuente de alimentación que comprende un dispositivo de conmutación accionado de manera que abre momentáneamente el circuito de dicha fuente, a intervalos de tiempo dependientes de la velocidad de marcha del hilo a través de la cuba.

5. Dispositivo para la oxidación anódica continua de hilo de cobre, según la reivindicación 4, caracterizado porque el dispositivo de conmutación comprende un juego de contactos de posición normal abierta, intercalado entre el ánodo y el cátodo, accionado de manera que es cerrado al abrirse el circuito de la fuente de alimentación.

10. 6. Dispositivo para la oxidación anódica continua de hilo de cobre, según la reivindicación 4, caracterizado porque el dispositivo de conmutación está conectado con una transmisión o dispositivo de mando que, a su vez, recibe el accionamiento del propio hilo en marcha.

15. 7. Procedimiento, con su dispositivo correspondiente, para la oxidación anódica continua de hilo de cobre.

La presente memoria consta de quince hojas foliadas, escritas a máquina por una sola cara.

25. Barcelona, a 8 de septiembre de 1959.

Luis TRIBÓ BONJOCH

p.a.

252204

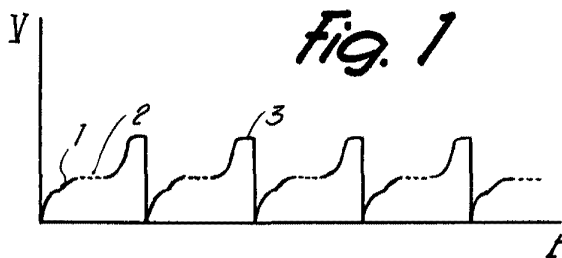
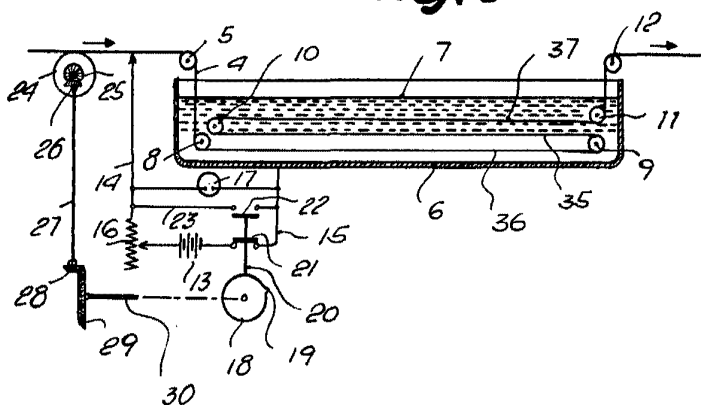


Fig. 2



Barcelona, Septiembre 1959
Luis Tribo Bonjoch
p.a.