

21



SECCION TECNICA
APLICACION I. P. C.
CLAS. <u>B-01</u>
SUBCLASE <u>K</u>

PATENTE DE INVENCIÓN

Cas PT-155

**366577**

## Memoria Descriptiva

sobre:

PERFECCIONAMIENTOS EN LA CONSTRUCCION DE ELECTRODOS  
UTILIZABLES EN LOS PROCEDIMIENTO ELECTROLITICOS.

*Solicitante:* DALIC S.A., entidad francesa, residente en 29, rue  
Dareau, París 14<sup>ème</sup>, Francia. y  
LE CARBONE-LORRAINE S.A., entidad francesa, residente  
en 45, rue des Acacias, París 17<sup>ème</sup>, Francia.

Los procedimientos de electrolisis al tampón  
son bien conocidos y han recibido aplicaciones industriales  
importantes, tanto en el depósito de metales o aleaciones  
metalicas como en los tratamientos u operaciones electro-  
líticas tales como: oxidación anódica, trabajando elec-

21



troquímico, pulido electrolítico, etc. Las características permanecen sensiblemente idénticas aunque la pieza a tratar sea el cátodo o el ánodo.

5. En el caso del depósito de los metales por electrólisis, el esquema de principio (figura 1) está constituido por un ánodo 1 en contacto con una mesa absorbente 2, hecha conductora de la electricidad por impregnación de un electrolito conveniente, siendo los materiales que constituyen el tampón preferentemente
10. hidrófilos tales como algodón, celulosa, etc., o hidrófobos tales como tejidos sintéticos, cepillos de pelos no conductores, etc., o una combinación de éstos; el conjunto ánodo 1 y mesa absorbente 2 está contenido en una cabeza T eléctricamente no conductora. El ánodo 1 y la
15. pieza a revestir 3 que forma el cátodo están unidos, bien entendido, a una fuente de corriente eléctrica G. Este dispositivo emplea ya sea ánodos solubles (por ejemplo de cobre en el caso de depósitos electrolíticos de cobre), o bien la mayor parte de las veces ánodos
20. insolubles.

25. El empleo de elevadas densidades de corriente necesarias en las aplicaciones industriales del procedimiento, solicita una tensión más elevada que en la electrolisis clásica en cuba, y de ello resulta un efecto calorífico (efecto Joule) que exige la mayoría de las veces la refrigeración del dispositivo. Esto se realiza ya sea en el caso del ejemplo de la figura 1, por un radiador metálico de refrigeración por aire, o bien en el caso del ejemplo de la figura 2 por circulación de un
30. fluido 5 (agua por ejemplo). La figura 2 esquematiza el.



revestimiento de una pieza cilíndrica 3 que está en rotación, estendo prevista en el ánodo 1 una cámara de agua en la que circula el fluido refrigerante 5.

5. Para uniformar el campo eléctrico, a fin de disminuir la resistencia eléctrica de la masa absorbente 2, el espesor de ésta, (en el ejemplo de la figura 2) es tan reducido como sea posible. El poder absorbente de esta masa es así pues reducido y la circulación del electrolito eventualmente inyectado es  
10. igualmente más difícil.

La Entidad solicitante ha resuelto estas dificultades utilizando masas absorbentes conductoras a su vez de la electricidad tales como las masas porosas de carbono amorfo o grafitado obtenidas por ejemplo por  
15. pirogenación de fieltros, tejidos, etc., orgánicos (naturales y sintéticos).

Un dispositivo de principio según la invención está dado en la figura 3. El ánodo 1 está puesto en contacto con una de estas masas porosas de carbono  
20. C2, formando una parte intermedia entre el ánodo 1 y la masa absorbente no conductora 2. Estos materiales de carbono (amorfo o grafitado) pueden absorber el 90% por ejemplo de su volumen de electrolito, y su conductibilidad eléctrica propia es muy superior a la de los electrolitos de impregnación, por lo que mas del 90% por  
25. ejemplo de la corriente que atraviese el dispositivo puede ser conducida por este conductor poroso. De ello resulta que se puede disponer una masa absorbente importante C2 + 2, pudiendo ser la masa absorbente no conductora de espesor reducido, encontrándose la masa carbo.  
30.



nada C2 que hace las veces de ánodo de esta forma, más cerca de la superficie a revestir 3. Por este motivo, el campo eléctrico es más homogéneo, el depósito más regular y el defecto Joule reducido, lo cual es una ventaja importante.

5.

Además, la masa absorbente al ser fácilmente deformable es igualmente apta sin trabajo particular del ánodo 1 para seguir perfiles en movimiento; la parte carbonada absorbente conductora flexible cumple la misión de ánodo, quedando la distancia entre este pseudo-ánodo y el cátodo constante (figura 4).

10.

La conductibilidad eléctrica propia de esta masa C2, permite mas fácilmente disposiciones del ánodo 1, por ejemplo conductos de electrolitos 6 de material aislante horadados de orificios 7, tales como representan en la figura 5, ánodos deformables mecánicamente o de otra forma y esto incluso por una pieza aislante 8, tal como se representan en la figure 6, ya que la corriente eléctrica es distribuida por la masa carbonada C2, bajo este aislante y se mantiene un campo eléctrico uniforme sin efecto de protección.

15.

20.

Estas masas porosas de carbono se prestan bien a montajes complejos. En efecto, se las puede pegar con materias orgánicas entre sí o sobre soportes de carbono o de grafito, u otros materiales a base de carbono, pudiendo ser a continuación los conjuntos obtenidos pirolizados, dejando una masa completamente carbonada.

25.

30.

Así pues, permiten en el interior de la masa absorbente 2 disponer circuitos para la circulación de



fluidos calentadores o refrigeradores 9, de distribución de electrolitos 10, tal como indica el principio de la figura 7, en donde la masa absorbente está constituida por dos placas de grafito 11 pegadas sobre una masa porosa carbonada C21 y sobre una masa porosa carbonada C22 -estando el conjunto contenido en una caja-soporte W de electrodo 1, que permite en C21 la distribución de un fluido de sección calorífuga y en C22 la distribución de electrolito- y por una masa porosa no conductora 12 de amianto por ejemplo.

La inercia química de las masas de carbono absorbentes, permite la utilización de electrolitos tales como los constituidos a base de ácido sulfúrico o fosfórico concentrado por ejemplo, incompatibles con las masas orgánicas absorbentes no pirogenadas.

El dispositivo de la figura 7 puede adaptarse al pulido electrolítico, convirtiéndose la pieza 3 en ánodo y el electrodo 1 en cátodo.

Estas masas de carbono no son destruidas por una temperatura elevada; así pues, se las puede utilizar en dispositivos que pueden recibir electrolitos fundidos tales como se esquematiza en la figura 8, en donde una temperatura elevada es proporcionada por una corriente alterna a baja tensión G2 que atraviesa por mediación de un reostato Rh, el ánodo 1 y un anillo de masa carbonada C2 aislado de la pieza 3 cátodo y del ánodo 1.

Igualmente pueden servir para modificar la distribución de la corriente, por una polarización conveniente. El esquema de la figura 9 representa un dis



- positivo con anillo de guarda C13. Este, está constituido por un tubo de grafito 14 pegado y pirogenado sobre un anillo C23 de masa porosa de carbono, y será, merced a una fuente auxiliar GA por ejemplo, polarizado con respecto al ánodo 1. El anillo de guarda está aislado por un manguito aislante 15 de la masa porosa C2, en contacto con el ánodo 1 y es introducido al interior de la masa absorbente 2 no carbonada. La figura 9 bis muestra según una vista en sección por el plano AB de la figura 9, los diferentes elementos de este anillo de guarda C13.

- Los ánodos insolubles son frecuentemente sensibles a la acción electrolítica y pueden degradarse con el tiempo. La utilización de estas masas conductoras que hacen más o menos el oficio de ánodo (figura 3) preservan al ánodo indolubles de dicho deterioro.

- Cuando el ánodo es soluble, dicho revestimiento puede reducir su ataque, por ejemplo un espesor conveniente puede hacer la disolución anódica igual al depósito catódico en el caso en que éste sea inferior. En las aplicaciones de los revestimientos en cuba, los ánodos cubiertos con dicho material que sirve igualmente de filtro para los residuos de disolución de ánodo, permiten mantener la estabilidad de los baños. Dispuesta cerca de un cátodo 16, una masa porosa 17 de carbono uniforma el campo eléctrico y, si su espesor es reducido, no cumple la misión de electrodo intermedio, no produciéndose ningún depósito metálico por el hecho de su porosidad (figura 10).

- Asimismo, en los tratamientos electroquí-



micos en cubas en donde las piezas a tratar resultan ser los ánodos, por ejemplo pulido electroquímico, etc., los cátodos pueden protegerse igualmente de un ataque electrolítico, etc.

5. Particularmente en el caso del trabajado electroquímico sin tampón, los cátodos modificados según el maerco de la invención, presentan una importante ventaja. El trabajado electroquímico consiste en la forma que es bien conocida, esencialmente en el ataque electrolítico de una pieza ánodo, por un electrolito apropiado, mediante un cátodo insoluble que presenta una forma similar a la de la forma a crear sobre la pieza.
10. Para poder realizar ésto, es indispensable un intervalo ánodo-cátodo muy reducido (la mayoría de las veces del orden de 20/100 de mm) para crear un campo eléctrico lo más uniforme posible y permitir las más altas densidades de corriente; este intervalo es alimentado por un electrolito que circula a un gran caudal.
15. La sección de paso al ser muy pequeña, resulta que el electrolito debe inyectarse con una gran presión, que obliga a la realización de soportes robustos que pueden resistir a tales esfuerzos mecánicos y asegurar con precisión el posicionamiento ánodo-cátodo.
- 20.

25. La Entidad solicitante ja encontrado que un cátodo revestido de una masa porosa de carbono amorfo o grafitado, manteniendo a la vez un intervalo reducido por el hecho de que la masa de carbono poroso cumple la misión de electrodo parcial o total, como consecuencia de su excelente conductibilidad eléctrica,
30. permitía en razón de su permeabilidad al paso del elec



trolito (90% por ejemplo de su volumen) aumentar considerablemente la sección de paso de éste (200 veces por ejemplo) y reducir en proporciones todavía más considerables la presión de circulación del electrolito.

5. En consecuencia, la realización del soporte es más fácil e incluso es posible operar en cuba abierta al igual que para los tratamientos electrolíticos clásicos, reduciendo los peligros de explosión de las mezclas detonantes de gas, las elevaciones y variaciones nocivas de la temperatura, los peligros de cortocircuitos accidentales, etc.

10. La realización de estos cátodos mejorados se efectúa como se describe más arriba, para los demás tipos de electrodos por montaje, conformado, encolado seguido o no de una nueva pirogenación, etc., para la obtención de las formas deseadas. El intervalo muy reducido entre la masa porosa carbonada y la pieza a tratar cumple la misión de masa porosa no conductora, que recibe el electrolito en los procedimientos denominados al tampón. Se concibe fácilmente que los dispositivos expuestos por las figuras 5, 6, 7, y 9, son igualmente aplicables a estos electrodos de trabajo electroquímico sin tampón, así como por otra parte a otros tratamientos electroquímicos en cubas, en donde dichos electrodos son una solución bajo las siguientes condiciones;
15. elevadas densidades de corriente y circulación forzada de electrolitos.
- 20.
- 25.

30. Los ejemplos siguientes, dados a título indicativo pero no limitativo, harán comprender mejor las ventajas que presenta la invención.



EJEMPLO I

Un dispositivo tal como el de la figura 1, con una cierta solución electrolítica de las siguientes características:

- 5.                   - tensión de carga : 16 V
- densidad de corriente: 200 A/dm<sup>2</sup>

para un espesor de tampón no conductor de 12 mm.

Este dispositivo modificado según el esquema de la figura 3, que es una de las formas de realización de la invención, con la misma solución electrolítica, estando constituido el tampón por 3 mm de masa no conductora 2 y 9 mm de fieltro de carbono amorfo C2, conduce a las nuevas condiciones siguientes:

- 10.                   - tensión de carga : 10 V
- densidad de corriente: 200 A/dm<sup>2</sup>

15.                   y un efecto Joule reducido del 40 %.

EJEMPLO II

El encobrado de un cilindro por un electrolito constituido principalmente de sulfato de cobre y de ácido sulfúrico según el dispositivo de la figura 2, para una densidad de corriente de 40 A/dm<sup>2</sup>, de una destrucción del ánodo 1 de grafito, de 10 mm por hora.

20.                   Con una masa absorbente intermedia C2, según el esquema de la figura 3, de un espesor de 17 mm, la destrucción del ánodo de grafito se reduce a 1,5 mm por hora.

25.

EJEMPLO III

La utilización de un dispositivo tal como el de la figura 2, para tratar un pistón de aluminio de 500 mm de diámetro y 600 mm de longitud, que tiene un espe-

30.

21 JUN



5. sor medio de 25 mm, solamente puede permitir el empleo de 300 amperios para la corriente que atraviesa el conjunto tampón no conductor 2 y la pieza 3, y esto en virtud de la elevación de temperatura por el paso de la corriente, no presentando el revestimiento ya las cualidades físicas convenientes y estando comprometida la adherencia por la dilatación del soporte.

La introducción de un conjunto tal como el de la figura 7:

10.                   - espesor de C21 : 17 mm  
                      - espesor de C22 : 9 mm

intermedio entre el ánodo 1 y la masa absorbente 2, permite la utilización de una corriente de 750 amperios que asegura un revestimiento dos veces y media más rápido.

15.

#### EJEMPLO IV

La oxidación anódica del aluminio resulta posible por una solución de ácido sulfúrico a razón de 200 g/l, bajo una tensión de 12V con el dispositivo de la figura 1, reemplazando la masa absorbente 2 por un tampón químicamente resistente, constituido por:

20.

- 17 mm de masa carbonada grafitada C2
- 1 mm de tejido de politetrafluoroetileno de mallas finas (hilo de 0,07 mm)

25.

según el principio mostrado en la figura 3, pero de polaridades inversas.

#### N O T A

30.

Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarlo en la práctica. debe hacer constar que las disposiciones anteriormente



- indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de Patente, presentada en Francia, con el número y fecha siguiente: PV.149.897 de 29 de abril de 1.968, escogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo se solicita una Patente de Invención por 20 años, sobre:
5. PERFECCIONAMIENTOS EN LA CONSTRUCCION DE ELECTRODOS UTILIZABLES EN LOS PROCEDIMIENTOS ELECTROLITICOS, caracterizándose por lo siguiente:
- 10.

- 1.- Perfeccionamientos en la construcción de electrodos utilizables en los procedimientos electrolíticos, en particular en los procedimientos denominados al tampón, tanto en sistemas anódicos como en sistemas catódicos, caracterizados porque en el caso de los procedimientos denominados al tampón, masas a base de carbono amorfo o grafito, preferentemente flexibles, se ponen en contacto con una masa conveniente, refrigerada o no, eléctricamente conductora, unida a uno de los polos de un generador de corriente, sirviendo dichas masas, como volumen absorbente de electrólito, como conductor eléctrico, como electrodo parcial o total, y con otra masa absorbente o no, no conductora a su vez de la electricidad, tal como un tejido, guata de celulosa, fieltro sintético y similares, que las separa de la pieza a tratar, unida al otro polo de llegada de la corriente eléctrica.
- 15.
- 20.
- 25.

30. 2.- Perfeccionamientos según la reivindicación



5. ción 1, caracterizados porque cuando se realizan conjuntos que comprenden un electrodo soluble o no, en contacto con una de las masas porosas carbonadas, preferentemente flexibles, éstas masas carbonadas se forman por pegadura con materias orgánicas seguidas o no de una pirogenación, o mantenidas o no por hilos de carbono.

10. 3.- Perfeccionamientos según las reivindicaciones anteriores, caracterizados porque para realizar masas de carbono totalmente ánodos o cátodos, las citadas masas ya formadas por montaje, pegadura y similares, se someten a una pirogenación con electrodos de carbono o de grafito.

15. 4.- Perfeccionamientos según las reivindicaciones anteriores, caracterizados porque dichas masas en contacto o no con el electrodo, pueden recibir una alimentación de electrolito, servir de masa refrigerada por una circulación de fluido, ser calentadas por el mismo medio, ser calentadas por una corriente eléctrica secundaria y ser polarizadas con respecto al electrodo.

20. 5.- Perfeccionamientos según las reivindicaciones anteriores, caracterizados porque las citadas masas pueden ser adaptadas a electrodos deformables mediante la introducción de un elemento no conductor, asegurando las masas de carbono flexibles la conductibilidad eléctrica.

25. 6.- Perfeccionamientos según las reivindicaciones anteriores, caracterizados porque los citados materiales carbonados se incorporen en procedimientos en cubas para modificar el comportamiento de los ánodos solubles y para homogeneizar el campo eléctrico.

30.



21 JUN

5. 7.- Perfeccionamientos en la construcción de electrodos utilizables en los procedimientos electrolíticos, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria e ilustrado en los dibujos adjuntos.

Esta Memoria consta de 13 hojas escritas a máquina por una sola cara.

21 JUN 1969

Madrid,

DALIC S.A.,

LE CARBONE-LOIRRAINE S.A.

J. GOMEZ [illegible] del  
p. p. Firmador A. [illegible]

BOCOSA  
VARIABLE

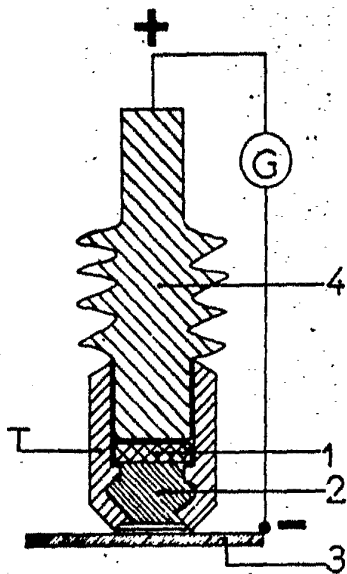


FIG 1

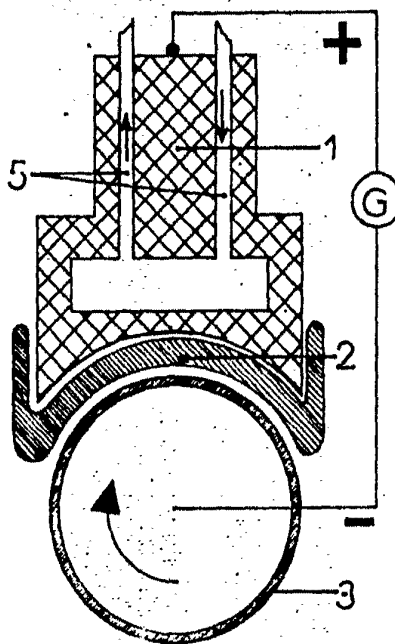


FIG 2

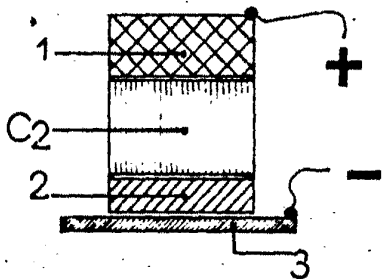


FIG 3

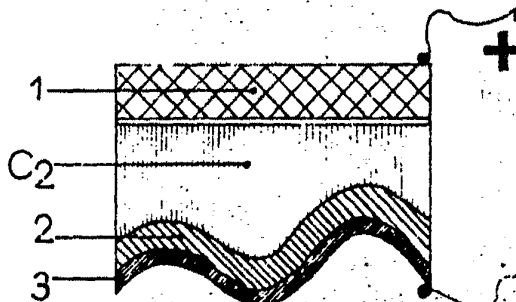


FIG 4

A COMERCIAL

POOR  
QUALITY



ESCALA VARIABLE

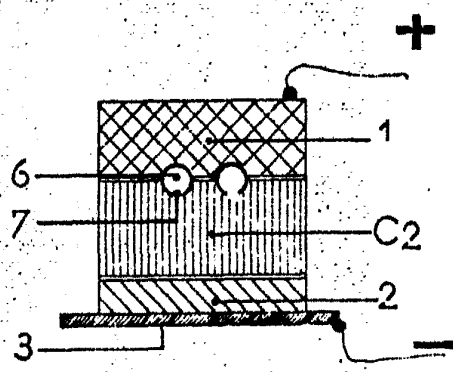


FIG 5

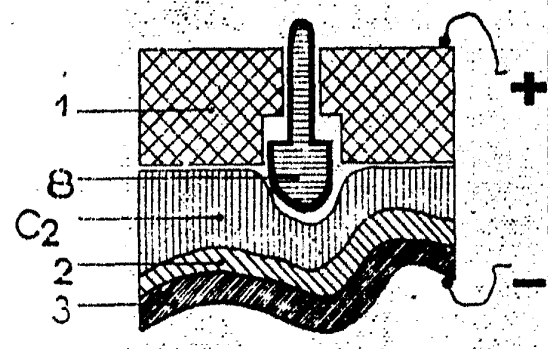


FIG 6

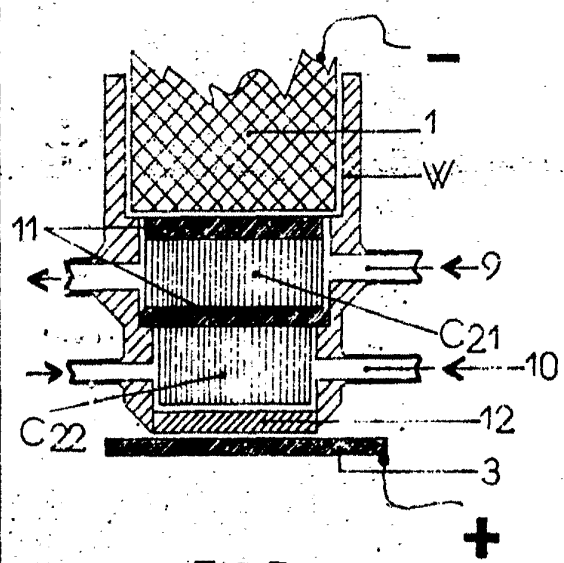


FIG 7

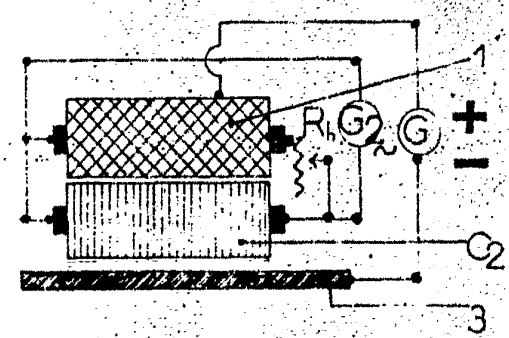


FIG 8

Madrid

J. GOMEZ REBO Y MODI  
 P. P. Serrada y C. S. A. DE AVILA

POOR QUALITY

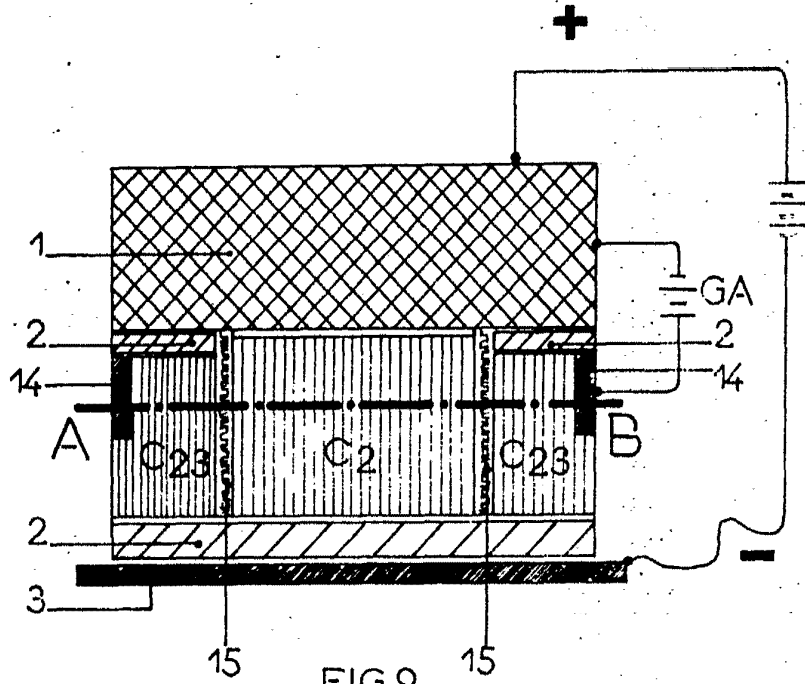


FIG 9

FIG 9 bis

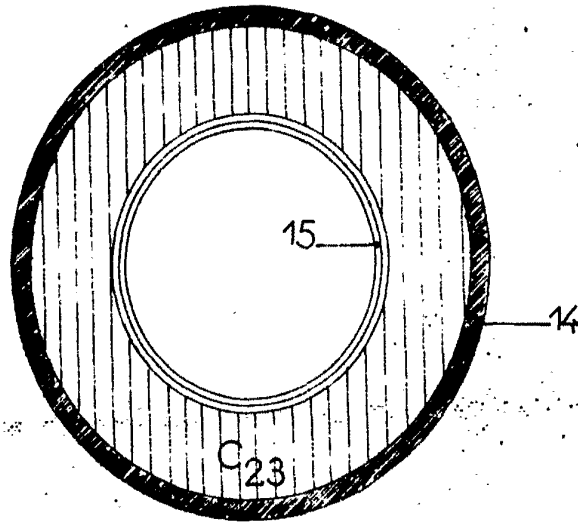
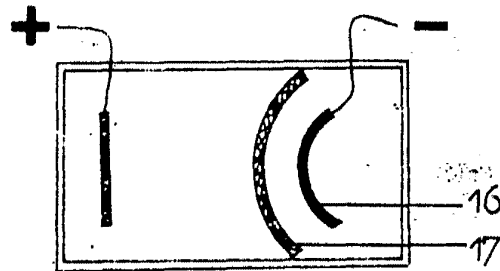


FIG 10



POOR QUALITY