



[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU**
UTLÄGGNINGSSKRIFT 57134

C (45) Patentti myönnetty 10.06.1980
Patent meddelat

(51) Kv.lk. 2/Int.Cl. 2 C 25 C 7/02

SUOMI—FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus — Patentansöknin	1560/74
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	21.05.74
(23) Alkupäivä — Giltighetsdag	21.05.74
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	25.11.74
(44) Nähtäväksiapanon ja kuuljulkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utskriften publicerad	29.02.80
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	24.05.73

USA(US) 363746

(71) The Anaconda Company, Montana, US; 25 Broadway, New York, N.Y., USA(US)

(72) James Kitchell Grunig, Tucson, Arizona, USA(US)

(74) Berggren Oy Ab

(54) Sähkömetallurgisissa sovellutuksissa käytettävä kerroksinen levy-
elektrodi sekä menetelmä sen valmistamiseksi - För användning vid
elektrometallurgiska tillämpningar avsedd skiktad elektrod samt
förfarande för dess framställning

Tämän keksinnön kohteena on metallurgisiin sovellutuksiin tarkoitettu elektrodi. Nykyisellään on olemassa laaja valikoima sellaisia elektrodeja. Tarkoituksena elektrodin iän pidentämiseksi on nykyisin kehitteillä kerrostettuja levyjä, jotka sisältävät anodina käytettyä, sähköisesti aktiivista ainetta, esimerkiksi metallien elektrolyysierotusprosesseissa. Sellainen levyaines koostuu tyypillisesti kuparilevystä, joka on päällystetty haponkestävällä metallilla, esimerkiksi putkimetallilla (valve metal), kuten tantaali tai niobi. Putkimetallilla tarkoitetaan metallia, joka hapettuessaan muodostaa pinnalleen sähköä johtamattoman kerroksen. Tärkeimmät haponkestävät putkimetallit ovat titaani, sirkonium, hafnium, niobi, tantaali, molybdeeni ja volframi.

Nämä kerroslevyt ovat tavallisimmin paksuudeltaan 1-2 mm ja ne on aikaansaatu kerrostamalla yhteen paksumpia levyjä ja valssaamalla kerrostettu levy halutun paksuiseksi ja leikkaamalla sitten saatu levy sopivan kokoiseksi. Leikkauksen jälkeen paljastuu kerrostetusta levystä kuparipinta jokaiselta reunalta, johon kohdistuu sähkökemiallinen vaikutus käytössä mikäli sitä ei suojata. Tämän seu-

rauksena on kehitetty lukuisia menetelmiä, ei kuitenkaan yhtään luotettavaa, kuparireunan suojaamiseksi vaikutukselta. Yksi menetelmä sisältää paljastuneen kuparireunan päällystämisen johtamattomalla aineella, mutta tämä ei ole osoittautunut luotettavaksi, koska nämä päällysteet ovat olleet alttiita kemialliselle vaikutukselle ja ne ovat kuluneet nopeasti elektrodin pinnalta käytön aikana ja jättäneet paljaan kuparipinnan.

Tämä keksintö tuo kerrostetun levyelektrodin, joka on nopea ja helppo valmistaa ja joka suojelee kuparireunaa sähkökemialliselta vaikutukselta.

Tarkemmin sanottuna, kyseinen keksintö koskee sähkömetallurgisissa sovellutuksissa käytettävää kerroksista levyelektrodia, joka koostuu sisemmästä kuparikerroksesta ja kuparikerroksen kummallakin puolella olevasta ohuesta haponkestävästä ulkokerroksesta, jolloin ulkokerrokset ovat oleellisesti yhdensuuntaisia ja ulottuvat kuparikerroksen reunan yli, joka joutuu anodisen vaikutuksen alaiseksi, muodostaen uran, jota rajoittavat kuparikerroksen reunat ja ulkokerrosten ne osat, jotka ulottuvat kuparikerroksen reunan yli ja keksinnölle on tunnusomaista, että haponkestävä putkimetalli kokonaan täyttää sekä tiivistää mainitun uran ja että haponkestävällä putkimetallilla on alhaisempi sulamispiste kuin haponkestävillä metallisilla ulkokerroksilla. Keksintö käsittää myöskin menetelmän mainitun elektrodin valmistamiseksi, jossa menetelmässä muodostetaan kerroksinen levy, jossa on kuparinen sisäkerros ja haponkestävät metalliset ulkokerrokset kuparikerroksen kummallakin puolella sekä paljaat kuparireunat. Menetelmälle on tunnusomaista, että poistetaan osa kuparireunasta reunauran muodostamiseksi ulkokerrosten väliin ja tiivistetään mainittu ura putkimetallilla, jolla on alhaisempi sulamispiste kuin ulkokerroksen muodostavalla haponkestävällä metallilla.

Seuraavassa selitetään keksintöä yksityiskohtaisemmin oheisten kuvien avulla.

Kuviossa 1 on esitetty kerrostettu levy, josta on leikattu elektrodi ja jossa on paljaat kuparisärmät.

Kuviossa 2 on poikkileikkaus elektrodista piirroksen 1 linjaa 2-2 pitkin.

Kuviossa 3 on esitetty samanlainen elektrodin leikkaus kuin kuviossa 2, paitsi että elektrodin reunaan on aikaansaatu ura poistamalla osa kuparikerroksesta.

Kuviossa 4 on esitetty suurennettu kuva osasta kuvion 3 elektrodista, jossa uraan on upotettu sähköisesti ja kemiallisesti kestävästä aineesta tehty täytepappale.

Kuvio 5 on samanlainen kuin kuvio 4 paitsi, että kestävä aines on kiinnitetty paikalleen uraan.

Viitaten oheisiin kuvioihin, on numerolla 10 esitetty elektrodi, joka koostuu kuparisesta sisäkerroksesta 11 ja ulkoisista haponkestävistä metallisista kerroksista 12 ja 13. Elektrodin muotoa voidaan muuttaa laajoissa rajoissa eikä se muodosta keksinnössä mitään osaa. Kuten edellä on mainittu, on kerrostettu elektrodi muodostettu yhdistämällä haponkestävät metallilevyt keskeisen kuparilevyn päälle ja valssaamalla kerrostettu levy halutun paksuiseksi. Kerrostettu levy on sitten leikattu halutun kokoiseksi ja muotoiseksi, lopullisen elektrodin mukaan, kuten kuviossa 1 on esitetty, jolloin levyyn jää paljaat kuparipinnat reunoille 14.

Tätä keksintöä toteutettaessa, on välttämätöntä poistaa kuvioissa 1 ja 2 näkyvistä kuparireunoista osa kemiallisella tai sähkökemiallisella syövytyksellä tai mekaanisella jyrinnällä. Kemiallinen syövytys voidaan suorittaa käyttämällä mitä tahansa tavallista ainetta, esimerkiksi happoja, jotka vaikuttavat kupariin mutta eivät haponkestävään aineeseen. Mekaaninen jyrintä voidaan suorittaa käyttämällä jyrinterää, jonka halkaisija tai paksuus on sellainen, että se sopii haponkestävien kerrosten 12 ja 13 väliin siten, että se selektiivisesti poistaa vain kuparikerrosta. On edullista poistaa kuparia suunnilleen samalle syvyydelle kuin mitä kuparikerroksen paksuus on. Kuviossa 3 on esitetty elektrodi sen jälkeen kun kuparia on poistettu ja siitä ilmenee ura 15, jonka muodostavat uusi kuparin reuna 16 ja päällyskerroksen osat 12 ja 13, jotka ulottuvat kuparikerroksen ulkopuolelle. Ura tarvitsee aikaansaada vain sille osalle elektrodia, mikä joutuu anodisen vaikutuksen alaiseksi.

Sen jälkeen kun kupari on poistettu, pannaan muodostuneeseen uraan 15 haponkestävää putkimetallia, jolla on alempi sulamispiste kuin ulkokerrosten 12 ja 13 haponkestävällä aineella. Kuten parhaiten ilmenee kuviosta 4, on uraan 15 pantu läpäisemättömä aineesta oleva tanko tai lanka 17. On edullista käyttää lankaa, vaikkakin aineksen muitakin muotoja voidaan käyttää. Langan mitat ovat sellaiset, että mikäli menetellään edellä esitetyn mukaisesti, se sopii tiiviisti uraan 15 ja peittää täydellisesti paljastuneen uuden kuparipinnan 16. Alhaisen sulamispisteen omaavaa putkimetallia kuumennetaan niin, että se sulaa ja muodostaa tiiviste 18 siten kuin kuviossa 5 on esitetty. Materiaalin sulatuksessa käytetään tavallista kaarihitsaustekniikka inertissä kaasukehässä, esimerkiksi argonissa, joko kuluvilla tai kulumattomilla elektrodeilla. Käytetty lämpötila on sopiva sulattamaan aines 17, mutta ei riittävä vaikuttamaan mainittavasti haponkestäviin metallisiin päällysteisiin 12 ja 13. Suorittamalla kuumenus argonikehässä on mahdollista estää läpäisemättömän aineksen hauraiden seosten muodostuminen. Tuloksena saadaan vahva tiiviste 18, joka peittää täydellisesti kuparin. Voidaan käyttää myöskin muita tunnettuja menetelmiä langan sulattamiseksi, kuten ionipommitusta, kuumennusta ultraäänen energialla ja laserkuumennusta.

Mitä aineksiin tulee, on haponkestävä metalli ulkokerroksessa edullisesti joko niobia tai tantaalia, vaikkakin mitä tahansa muista tavallisista, kerrostettuja elektrodeja valmistettaessa käytetyistä haponkestävistä voidaan käyttää. Kupari on sopivin aines sisäkerrokseen. Tiivisteenä käytettynä haponkestävänä putkimetallina on edullisimmin titaani, joka sulaa noin 800°C :ssa eli alle niobin sulamispisteen 1328°C , joka on puolestaan alempi kuin tantaalilla, vaikkakin voidaan käyttää muitakin metalleja, jotka ovat sähköisesti tai kemiallisesti inaktiiveja kun ne joutuvat anodisen vaikutuksen alaiseksi. Muina haponkestävien putkimetallien yhdistelminä voivat olla niobi tiivistämässä tantaalia, niobi tiivistämässä volframia ja tantaali tiivistämässä volframia.

Koska haponkestävien metallien sulamispisteet ovat yleensä suurempia kuin kuparilla, täytyy käyttää sulatusmenetelmää, joka on kyllin tehokas sulattamaan alemmalla sulavan putkimetallin kyllin tehokkaasti ja nopeasti niin, ettei kupari sula mainittavasti.

Kuparisen sisäkerroksen ja haponkestävien päällyskerrosten paksuudet

voivat vaihdella laajoissa rajoissa, mutta on edullista käyttää kerrostettua levyä, jossa kuparisisäkerros on paksuudeltaan 1-2 mm ja pintahaponkestävä kerros 0,025-0,13 mm.

Vaikkakin keksintöä on selvitetty esitettyihin suoritusmuotoihin viitaten, ei niitä ole tarkoitettu rajoittamaan keksintöä, vaan keksintöä voidaan vaihdella oheisten patenttivaatimusten puitteissa.

Patenttivaatimukset

1. Sähkömetallurgisissa sovellutuksissa käytettävä kerroksinen levyelektrodi, joka koostuu sisemmästä kuparikerroksesta ja kuparikerroksen kummallakin puolella olevasta ohuesta haponkestävästä ulkokerroksesta, jolloin ulkokerrokset ovat oleellisesti yhdensuuntaisia ja ulottuvat kuparikerroksen sen reunan yli, joka joutuu anodisen vaikutuksen alaiseksi, muodostaen uran, jota rajoittavat kuparikerroksen reunat ja ulkokerrosten ne osat, jotka ulottuvat kuparikerroksen reunan yli, t u n n e t t u siitä, että haponkestävä putkimetalli kokonaan täyttää sekä tiivistää mainitun uran ja että haponkestävällä putkimetallilla on alhaisempi sulamispiste kuin haponkestävillä metallisilla ulkokerroksilla.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen elektrodi, t u n n e t t u siitä, että haponkestävän ulkokerroksen metalli on niobia ja että haponkestävä putkimetalli on titaania.
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen elektrodi, t u n n e t t u siitä, että ulkokerrosten paksuus on 0,025-0,13 mm.
4. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen elektrodi, t u n n e t t u siitä, että uran syvyys on likimain sama kuin kuparikerroksen paksuus.
5. Menetelmä jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukaisen elektrodin valmistamiseksi, jossa muodostetaan kerroksinen levy, jossa on kuparinen sisäkerros ja haponkestävät metalliset ulkokerrokset kuparikerroksen kummallakin puolella sekä paljaat kuparireunat, t u n n e t t u siitä, että poistetaan osa kuparireunasta reuna-uran muodostamiseksi ulkokerrosten väliin ja tiivistetään mainittu ura putkimetallilla, jolla on alhaisempi sulamispiste kuin ulkokerroksen muodostavalla haponkestävällä metallilla.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kuparia poistetaan syövyttämällä tai jyrsimällä.
7. Patenttivaatimuksen 5 tai 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että tiivistys aikaansaadaan panemalla titaani-lanka uraan, kuumentamalla titaania inertissä kaasukehässä lämpötilaan, joka on riittävä titaanin sulattamiseksi ja kuparin täydelliseksi peittä-miseksi uran pohjalla, mutta ei mainittavasti vahingoita haponkestä-viin metallipäällistykseen eikä aikaansaa titaanin hauraita seoksia.
8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että titaani sulatetaan kulumattomalla elektrodilla tai ioni-pommituksella tai kuumentamalla ultraäänen energialla tai laser-säteellä tai se lisätään kuluvalle elektrodilla.

Patentkrav

1. För användning vid elektrometallurgiska tillämpningar avsedd skiktad skivelektrod, omfattande ett inre kopparskikt och ett tunt syra-fast ytterskikt på bägge sidorna av kopparskiktet, varvid ytterskikten är väsentligen parallella och sträcker sig över den kant hos kopparskiktet som blir föremål för anodisk attack, under bildande av en kanal som begränsas av kanterna hos kopparskiktet och de par-tier av de yttre skikten som sträcker sig över kopparskiktets kanter, k ä n n e t e c k n a d av att en syrafast rörmetall helt utfyller och avtätar nämnda kanal och att den syrafasta rörmetallen har en lägre smältpunkt än ytterskiktet av syrafast metall.
2. Elektrod enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d av att det syrafasta ytterskiktets metall är niob och den syrafasta rör-metallen är titan.
3. Elektrod enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k - n a d av att ytterskiktet har en tjocklek av 1,025-0,13 mm.
4. Elektrod enligt något av de föregående patentkraven, k ä n - n e t e c k n a d av att kanalens djup är ungefär detsamma som tjock-leken hos kopparskiktet.
5. Förfarande för tillverkning av en elektrod enligt något av de föregående patentkraven, varvid åstadkommes en skiktad skiva omfat-

tande ett innerskikt av koppar och metalliska ytterskikt på bägge sidorna av kopparskiktet samt blottade kopparkanter, k ä n n e t e c k n a t av att en del av kopparkanten avlägsnas för bildande av en kantkanal mellan ytterskikten, och att nämnda kanal avtätas med en rörmetall som har lägre smältpunkt än den syrafasta metallen som bildar ytterskikten.

6. Förfarande enligt patentkravet 5, k ä n n e t e c k n a t av att kopparn avlägsnas genom frätning eller fräsning.

7. Förfarande enligt patentkravet 5 eller 6, k ä n n e t e c k n a t av att avtätningen åstadkommes genom att en titantråd inlägges i kanalen, titanet upphettas i en inert gasatmosfär till en temperatur som är tillräcklig för att titanet skall smälta och kopparn helt skall täckas vid kanalens botten, men som icke nämnvärt menligt inverkar på de syrabeständiga metallöverdragen eller åstadkommer sköra titanlegeringar.

8. Förfarande enligt patentkravet 7, k ä n n e t e c k n a t av att titanet upphettas med en icke-smältbar elektrod eller genom jonbombardemang eller genom upphettning med ultraljudsenergi eller en laserstråle, eller det tillföres medelst en smältbar elektrod.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Hakemusjulkaisuja:-Ansökningspublikationer: Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE) 2 231 196 (B 01 k 3/04).

FIG. 1.

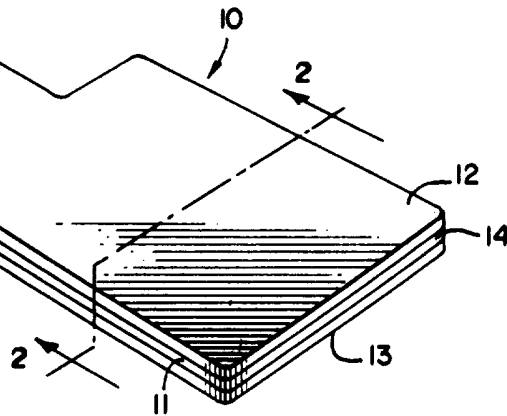


FIG. 2.

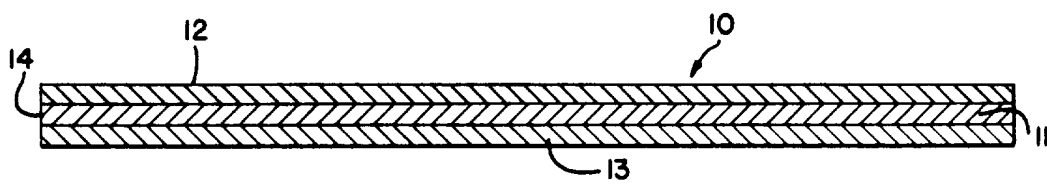


FIG. 3.

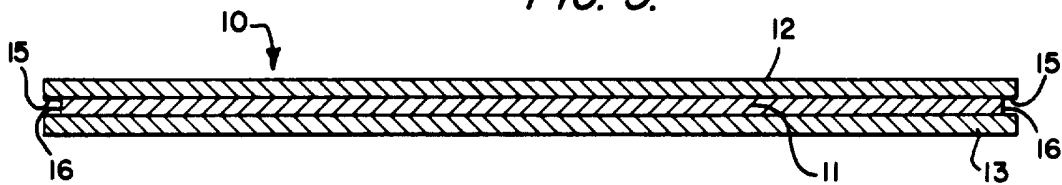


FIG. 4.

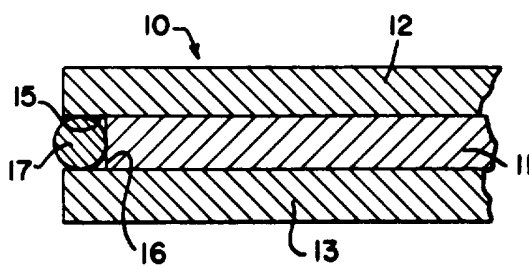


FIG. 5.

