

228719

P - 14.565

MM 233.596 GEA Surface
anti-adsorbente II.
Rehecha I.

29 OCT. 1956



228719

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

1er. Certificado de Adición

en

E S P A Ñ A

a nombre de COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE, entidad
francesa, establecida en 69, rue de Varenne, Paris
(Sena), Francia, por:

«MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE
PRINCIPAL» Núm. 222.143, expedida el 7 de febrero
de 1956, por: «Un procedimiento para realizar un
contador Geiger-Muller.»

- o - o - o - o - o - o - o - o - o - o - o - o - o - o - o -

Este invención tiene por objeto perfeccio-
namientos en tubos pertenecientes al género de los conta-
dores Geiger-Muller de halógenos (especialmente de cloro,
bromo o iodo), perfeccionamientos que se añaden a los ya
aportados por la patente principal núm. 222.143 del 31 de
5 mayo de 1955.

En la patente principal se propuso someter



228719

5 algunas, por lo menos, de las superficies metálicas que tienen los tubos del género en cuestión, a un pulimento electrolítico que, especialmente favoreciendo la pasivación, elimina toda adsorción sensible de vapores tales como los halógenos.

10 Los presentes perfeccionamientos comprenden principalmente una disposición que consiste -al propio tiempo que en someter algunas, al menos, de las superficies metálicas que tienen dichos contadores al pulimento previsto en la patente principal- en constituir dichas superficies de un metal o aleación que no sea ferro-cromo, y particularmente de acero inoxidable.

15 Estos perfeccionamientos comprende, además de la disposición principal, algunas otras disposiciones que se utilizan preferentemente al mismo tiempo, pero que podrían, llegado el caso, utilizarse aisladamente, y de las cuales se tratará de un modo más explícito más adelante.

20 La invención prevé particularmente ciertos modos de aplicación, así como ciertas maneras de realización, de dichas disposiciones, y prevé también, más particularmente todavía y a título de nuevos productos industriales, los contadores del género en cuestión que lleven en sí la aplicación de estas mismas disposiciones, así
25 como los elementos especiales propios para su establecimiento y los conjuntos que comprenden semejantes contadores.



228719

5 Esta invención podrá, de todos modos, comprenderse por completo con la ayuda de la descripción complementaria que sigue, y de los dibujos anexos, aunque tanto la descripción como los dibujos se refieren tan sólo a un ejemplo no limitativo de la aplicación y alcance de dicha invención, dado solamente a título indicativo.

Las figuras 1 y 2 de los dibujos representan dos tipos de contadores Geiger-Müller de halógenos, hechos conforme a la invención.

10 La figura 3 representa una cubeta para el tratamiento de algunas de las superficies de los contadores, de acuerdo con la invención.

15 Las figuras 4 y 5 son diagramas que ilustran la evolución, en función del tiempo, del umbral de tensión de contadores Geiger-Müller de halógenos cuyos cátodos, de acero inoxidable extradulce, y de acero inoxidable al molibdeno y titanio, respectivamente, han sido o no sometidos al tratamiento previsto por la invención.

20 según esta invención, y más especialmente según aquél de sus modos de aplicación y aquéllos de los modos de realización de sus diversas partes, a los cuales parece que haya lugar de dar la preferencia, al proponerse establecer un contador Geiger-Müller que contenga al menos un halógeno, se procede como sigue, o de manera análoga:

25 En las figuras 1 y 2 se han representado dos tipos de contadores Geiger-Müller de halógenos, esta-

228719



blecidos conforme a la invención.

El primero (fig. 1) es del tipo de vidrio, de cátodo interno. Se construye preferiblemente la envoltura 1 de tal contador de vidrio pyrex, su ánodo filiforme 2 de tungsteno y su cátodo 3 de una hoja muy delgada de metal Dilver O (aleación de hierro y cromo, con 25% de cromo, laminada y tratada por medio del pulimento arriba previsto), pudiendo este metal ser reemplazado por otros, tal como se precisa acto seguido.

El segundo (fig. 2) es del tipo metálico, cuyo cátodo es un tubo 4, particularmente de metal Dilver O, tapado por sus extremos por soldaduras 5 de vidrio ordinario. Se puede construir igualmente de metal Dilver O el ánodo filiforme 6 de tal contador, ánodo que lleva una gota de vidrio 7 en la extremidad del mismo que queda dentro del tubo, para disminuir el efecto de puntas. Una ventaja de este tipo de aparato es que el pulimento previsto solamente se efectúa sobre la cara interna del cátodo. A título de indicación, pero, desde luego, de manera no limitativa, se señala que los contadores de este tipo han dado resultados satisfactorios con unas dimensiones de cátodo de 40 mm. de longitud por 5,4 mm. de diámetro interior solamente, y con una mezcla gaseosa compuesta de neón, argon y bromo a las presiones respectivas de 250 a 400mm de mercurio, 0,1 a 1% de la presión total y 4/10 a 8/10 mm. de mercurio.

En la figura 3 se ha representado una cubeta para el pulimento, conforme a la invención, de algunas, al



228719

menos, de las superficies metálicas que tienen los contadores Geiger-Müller de halógenos.

5 Antes de someter dichas superficies al proceso de pulimento en cuestión, se puede comenzar ventajosamente por decaparlas, si están muy oxidadas, por medio especialmente de una solución acuosa de ácido nítrico (10%) y de fluoruro sódico (2 a 3%).

Tal baño tiene la propiedad de separar del metal el óxido sin atacar al primero.

10 A la salida de este baño, se frota y se enjuagan las superficies decapadas, que quedan así dispuestas para el pulimento.

15 Se han considerado en la patente principal dos casos de pulimento: uno dado en un baño autopasivante, y el otro seguido de una pasivación complementaria.

En el primer caso - para el cual el baño de pulimento se basta por sí solo - el electrolito 8 de pulimento (fig. 3), está constituido, por ejemplo, por un baño de ácido fosfórico y de ácido crómico (250 gramos por litro).

20 Se sumerge en este baño la superficie a pulir, particularmente un cátodo 9 (fig. 3) y se conecta ésta al polo positivo de un generador de corriente continua que dé una tensión de unos 12 voltios. Se une eléctricamente el polo negativo de este mismo generador al cátodo de pulido, constituido bien por una simple varilla conductora 10, interior y concéntrica con respecto al cátodo 9 que hay que pulir, 25 en el caso en que baste el pulimento de éste por su super-



228719

ficie interna (caso de la figura 2) o bien por el conjunto de dicha varilla o espiga 10 y de un cilindro conductor exterior y concéntrico con respecto a dicho cátodo 9 a pulir, en el caso de que el pulimento se haga sobre las
5 dos caras de éste (caso de la figura 1).

El cátodo a pulir se sostiene ventajosamente por medio de una pieza aislante 12 montada sobre la citada varilla o espiga 10 central.

La cubeta 13, conteniendo el electrolito 8
10 de pulimento, se dispone en una cubeta mayor 14 que contiene agua a la temperatura deseada con el fin de regular al valor conveniente la temperatura del baño electrolítico. Este último, en el caso del ejemplo de referencia, está comprendida entre 70° y 95°C.

15 Para cátodos 9 de 15mm. de diámetro y de 125 mm de longitud por ejemplo, el tiempo que requiere este pulimento es del orden de 1 a 2 minutos.

A su salida del baño, se enjuagan las superficies pulidas, primero al chorro de agua, después en
20 agua destilada y finalmente en un disolvente (mezcla de eter y alcohol, o metilol por ejemplo). Después se las seca al aire caliente y se las almacena al abrigo del polvo hasta el momento de su montaje.

En el segundo caso de pulimento - que debe
25 ir seguido de un tratamiento complementario de pasivación - se utiliza como electrolito 8, por ejemplo, la solución denominada "Baño de Jacquet" que contiene un 95% de ácido



228719

acético y un 5% de ácido perclórico, baño que tiene la
ventaja de poder pulir todas las aleaciones ferrocromi-
cas, cualquiera que sea su contenido de cromo, y de per-
mitir a menudo la utilización de débiles densidades de
5 corriente.

Se utiliza el mismo aparato descrito para
el primer caso de pulimento.

La tensión continua de electrolisis es
aquí de 25 a 30 voltios, la temperatura del baño electro-
10 lítico, regulado por la del agua de la cubeta 14, de 25°C
como máximo, y el tiempo de inmersión, para cátodos de
las mismas dimensiones que los mencionados anteriormente,
del orden de 2 a 3 minutos.

Se lavan y secan los cátodos ya pulidos,
15 de la misma manera antes descrita, y luego se les sumerge
durante algunas horas en un baño de ácido nítrico fumante,
para obtener su pasivación.

Finalmente, se ha ensayado el pulimento,
objeto de esta invención, sobre metales distintos de las
20 aleaciones de ferrocromo.

Y se ha visto, de acuerdo con la invención,
que se lograban resultados notables, especialmente con los
aceros inoxidable.

Esta es una ventaja muy interesante de la
25 invención, pues, hasta hoy día las aleaciones de ferrocro-
mo eran las utilizadas casi exclusivamente en los contado-
res del género en cuestión por el hecho de poseer, después



228719

de sometidas a los tratamientos conocidos, las mejores propiedades antiadsorbentes. Pero son más difíciles de obtener, de mecanizar, etc... que los aceros inoxidable.

A continuación se consignan, a título de ejemplos pero de manera, desde luego, no limitativa, los resultados de los ensayos de experimentación de las cualidades antiadsorbentes, en relación con los halógenos, y especialmente con el bromo, de diversos metales sometidos o no, tal como luego se precisa, al pulimento a que se refiere la presente invención.

Se han efectuado todos estos ensayos con contadores a base de envoltura de vidrio y con cátodo interno de 20 mm. de diámetro y de 125mm de longitud, estando constituida la atmósfera interior de los contadores por una mezcla de neón, argon y bromo a las presiones respectivas de 400mm de mercurio, 1% de la presión total, y de 4/10 a 5/10mm de mercurio.

En cada uno de los ejemplos luego indicados, el descenso de la tensión del umbral de cómputo, experimentado en los primeros casos (aquellos en los cuales el metal ha sido sometido a limpieza química, pero no a pasivado) corresponde a una desaparición casi total del bromo por adsorción.

Los umbrales de cómputo iniciales no son los mismos, sino que varían de 390 a 460 voltios según el material experimentado y el tratamiento a que se le ha sometido, siendo en general los correspondientes al metal pulido según la



29 0

228719

invención, superiores en una treintena de voltios a los que corresponden a los mencionados "primeros casos".

5 Se ha representado en la figura 4 un diagrama que ilustra las variaciones del umbral de cómputo en voltios, en función del tiempo en días, para un contador Geiger-Müller de halógenos cuyo cátodo es de acero inoxidable extradulce 18/8 (con menos del 0,07% de carbono) con tres acabados diferentes: limpiado químicamente pero no pasivado (curva A₁); limpiado químicamente y pasivado al 10 ácido nítrico (curva A₂); y pulido en un baño electrolítico autopasivante fosforónico, conforme a la invención (Curva A₃).

15 Se ve por estas curvas que los descensos de la tensión de dicho umbral son, al cabo de seis días, de unos 95, 35 y 12 voltios respectivamente; y que en los dos primeros casos dichos descensos se prosiguen con el tiempo, mientras que en el tercero desaparece prácticamente.

20 En la figura 5 se han representado análogas variaciones, pero esta vez para cátodos de acero inoxidable 18/8 al molibdeno y titanio (cromo: 17 a 20%; níquel: 8 a 10%; molibdeno: 2 a 4%; titanio: 0,3 a 0,4%; carbono: inferior a 0,1%; hierro: al resto) respectivamente sometidos a limpieza química, pero no pasivados (curva B₁) y pulidos en un baño electrolítico autopasivante fosforónico, 25 conforme a la invención (curva B₂).

Se ve por estas curvas que el descenso de la tensión del umbral de cómputo, al cabo de 50 días, es



228719

del orden de 140 voltios en el primer caso y casi nulo en el segundo.

Los ensayos efectuados con otros aceros inoxidables y en las mismas condiciones que los reflejados en la figura 5, han dado los resultados siguientes:

5

- acero inoxidable 18/8 al molibdeno extradulce: al cabo de seis días se nota, en el primer caso, un descenso de 80 voltios, que continúa; y, en el segundo caso, un descenso del orden de 5 a 10 voltios seguido de estabilización;

10

- acero inoxidable 18/8 al titanio: al cabo de seis días se nota: en el primer caso, una caída de 100 voltios seguida de estabilización; y, en el segundo caso, una caída de unos 20 voltios que continúa y alcanza los 40 voltios al cabo de 250 días;

15

- acero inoxidable (cromo: 20%; níquel: 2,5% cobre: 1,5%; carbono: inferior a 0,1%; hierro: el resto): se observa un descenso de 100 voltios al cabo de seis días en el primer caso, seguido de un descenso bastante atenuado a continuación; y, en el segundo caso, una caída sensiblemente proporcional al tiempo, que alcanza los 70 voltios al cabo de 150 días, más allá de los cuales se estabiliza sensiblemente la tensión. Este ejemplo indica que la presencia del cobre no parece aconsejable, en términos generales.

20

25

Con un cátodo de ferroníquel denominado «platinita» (níquel: 50% y hierro: 50%), metal que se suelda al vidrio ordinario, y siempre en las mismas condiciones



228719

de ensayo reflejadas en la figura 5, se obtiene al cabo de 25 días un descenso de la tensión de umbral del orden de 100 voltios en el primer caso y de 60 voltios en el segundo (con un umbral inicial rebajado en este caso, excepcionalmente, a 350 voltios).

Las medidas en este último ejemplo, así como en los siguientes, solo se han efectuado a lo largo de un periodo de 60 días, mientras que el tiempo de ensayo de los anteriores fué de 250 días.

Se puede citar además los ensayos efectuados sobre níquel y sobre molibdeno:

Para el níquel limpiado químicamente, pero no pasivado, el umbral parece estabilizarse al cabo de 30 días, después de un descenso de 50 voltios; mientras que para el níquel limpiado químicamente, y pasivado después al ácido nítrico fumante, la caída, del orden ya de los 40 voltios al cabo de 60 días, no parece detenerse todavía; y en tanto que para el mismo metal pulido electrolíticamente en un baño fosfocrómico, el umbral parece estabilizarse al cabo de 40 días y después de una caída de solamente 10 voltios.

En cuanto al molibdeno, limpiado químicamente pero no pasivado, la caída es del orden de 105 voltios al cabo de 20 días, en tanto que se queda en 85 voltios al cabo de 40 días para el molibdeno pulido electrolíticamente en un baño de ácido sulfúrico, pero no pasivado, y que, para el mismo metal, pulido de la misma manera y después pasivado en ácido nítrico fumante, el umbral experimenta



228719

un descenso de solamente una veintena de voltios.

Como se desprende de todo lo que antecede, la invención no se limita, pues, en modo alguno, a los modos de aplicación indicados ni a los de realización de sus diversas partes que han sido emprendidos más especialmente; por el contrario, abarca todas las variantes posibles.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada en Francia el 24 de Mayo de 1955, adición núm. 55446, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial

- O - N O T A - O -

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de este Certificado de Adición en España, son los siguientes:

- 1ª. - Mejoras introducidas en el objeto de la Patente principal, o sea, en los procedimientos para la obtención de un contador Geiger-Müller de halógeno, según las cuales se someten ciertas, por lo menos de sus superfi-



228719

cies metálicas a un tratamiento de pulimento electrolítico, caracterizadas por el hecho de que dichas superficies son de acero inoxidable.

5 2º. - Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas por el hecho de que dicho acero inoxidable es del tipo 18/8 extradulce (menos del 0,07% de carbono).

10 3º. - Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas por el hecho de que dicho acero inoxidable es del tipo 18/8 al molibdeno y al titanio (cromo: 17 a 20%); níquel: 8 a 10%; molibdeno: 2 a 4%; titanio: 0,3 a 0,4%; carbono: menos del 0,1% y hierro: el resto).

4º. - Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas por el hecho de que dicho acero inoxidable es del tipo 18/8 al molibdeno extradulce.

15 5º. - Mejoras introducidas en el objeto de la Patente principal, o sea en los procedimientos para la obtención de un contador Geiger-Müller de halógeno, según las cuales se someten ciertas, por lo menos, de sus superficies metálicas a un tratamiento de pulimento electrolítico, caracterizadas por el hecho de que dichas superficies son de níquel.

20

25 6º. - Mejoras introducidas en el objeto de la Patente principal, o sea, en los procedimientos para la obtención de un contador Geiger-Müller de halógeno, según las cuales se someten ciertas, por lo menos, de sus superficies metálicas a un tratamiento de pulimento electrolítico, caracterizadas por el hecho de que dichas superficies son de



228719

molibdeno.

7^a. - Mejoras introducidas en el objeto de la Patente principal, o sea en los procedimientos para la obtención de un contador Geiger-Müller de halógeno, del tipo de vidrio con cátodo interno, caracterizadas por el hecho de que sus dos caras se someten al tratamiento de pulimento electrolítico.

8^a. - Mejoras introducidas en el objeto de la Patente principal, o sea en los procedimientos para la obtención de un contador Geiger-Müller de halógeno del tipo metálico, caracterizadas por el hecho de que se somete solamente su cara interna al pulimento electrolítico.

9^a. - Mejoras introducidas en el objeto de la Patente principal, o sea, en los procedimientos para la obtención de un contador Geiger-Müller de halógeno, según las cuales se someten ciertas, por lo menos de sus superficies metálicas a un tratamiento de pulimento electrolítico, caracterizadas por el hecho de que el pulimento de sus superficies metálicas, si se encuentran muy oxidadas, viene precedido de un decapado, por medio, especialmente, de una solución acuosa de ácido nítrico y de fluoruro de sodio.

10^a. - Mejoras introducidas en el objeto de la Patente principal No. 222.143.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en el dibujo que se acompaña y con



228719

los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de quince hojas escritas por una sola cara.

Madrid, 29 OCT. 1956

P. A.

Adolfo de Elzouar

DG/.

- 15 -

Fig. 1

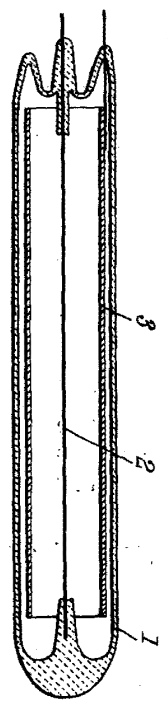


Fig. 2.

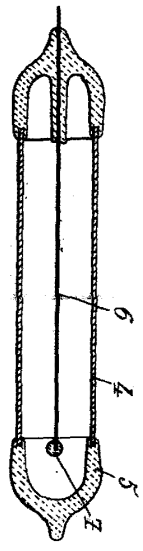


Fig. 3.

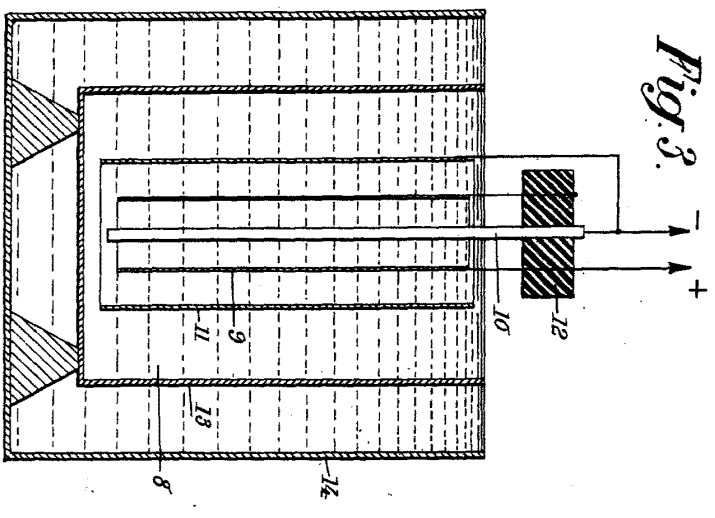


Fig. 4.

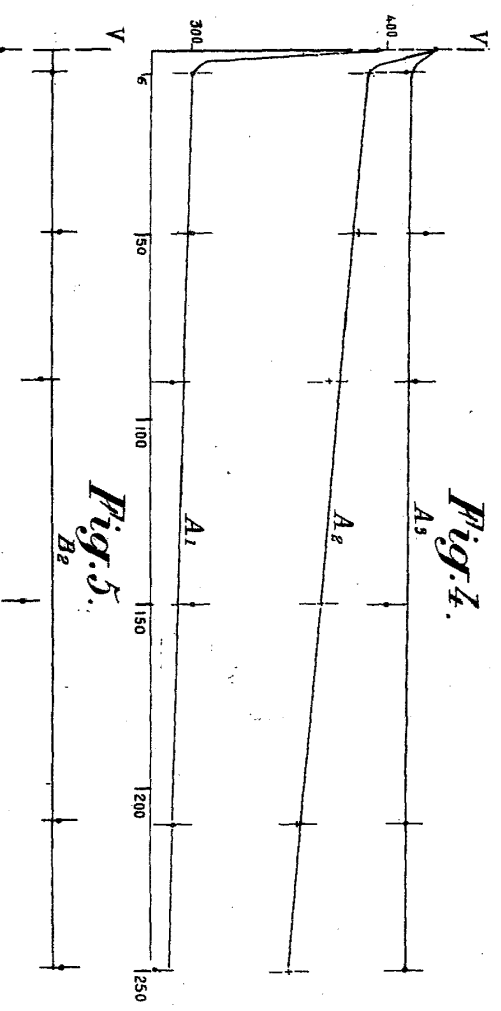


Fig. 5.

