

249343  
PATENTE DE INVENCIÓN

B 743.



249343

## Memoria Descriptiva

sobre:

"Procedimiento de fabricación electrolítica del tantalio".

=====

*Solicitante:* PECHINEY, Compagnie de Produits Chimiques et  
Electrometallurgiques, entidad francesa,  
residente en 23, Rue Balzac, PARIS, Francia.

=====

Ya se conoce la forma de fabricar el tantalio por electrólisis del hemipentóxido de tantalio ( $Ta_2O_5$ ) disuelto en los baños de electrólisis cuya composición media es la siguiente:

5.	Fluoruro de potasio (KF)	40 %
	Cloruro de potasio (KCl)	40 %
	Fluotantalato de potasio ( $TaF_7K_2$ )	15 %
	( $Ta_2O_5$ )	5 %

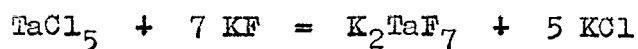
249343



5. La electrólisis tiene lugar entre 650° y 800° C, por ejemplo dentro de un recipiente de fundición que forma el cátodo y con un ánodo de carbono, y en la mayor parte de los casos de grafito. Periódicamente se añade óxido de tantalio, a medida que se va produciendo su desaparición.

10. Cuando se utilizan materias primas muy puras, se obtiene en el cátodo, con un rendimiento del orden del 65 % al 75 % del rendimiento teórico calculado en conformidad con la ley de Faraday, un tantalio metálico que contiene menos de 0,045 % de hierro y 0,02 % de silicio, pero cuyo porcentaje medio de carbono queda comprendido entre 0,10 y 0,20 %. El porcentaje mínimo de carbono en ciertas partes del sedimento de forma dendrítica no desciende nunca por debajo de 0,06 %.

15. Por otra parte, ya se conocen el procedimiento destinado a preparar el tantalio por la electrólisis de su pentacloruro (TaCl<sub>5</sub>) en un baño de electrólisis compuesto por sales alcalinas. Primeramente se produce una reacción química, como por ejemplo:



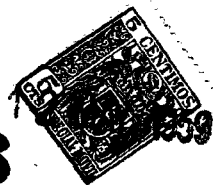
20. En primer lugar, semejante procedimiento presenta el inconveniente fundamental de no poder ser industrialmente realizable de forma continua, puesto que la adición de TaCl<sub>5</sub> en el baño electrolítico produce, ipso facto, una variación de la composición de dicho baño. De este modo, ocurre, que con un baño de electrólisis de composición inicial del orden de 50 partes de KCl para 50 partes de KF, se obtendría rápidamente



249343

5. un baño de electrólisis compuesto por término medio de KCl. Además, este procedimiento no permite tantalio con un grado elevado de rendimiento. Efectivamente, debido al punto de ebullición poco elevado del  $TaCl_5$  ( $241^{\circ} C$ ), en relación con la temperatura de fusión del baño de electrólisis (superior a  $650^{\circ} C$ ) se producen obligatoriamente pérdidas elevadas de  $TaCl_5$  por volatilización. De este modo, los rendimientos alcanzan difícilmente y no sobrepasan nunca, aplicando semejante procedimiento,
10. de un 70 a 75 % en peso. Finalmente, así como en el caso de los procedimientos de electrólisis del hemipentóxido de tantalio anteriormente mencionados, se obtiene tantalio cuyo porcentaje medio de carbono no llega nunca a ser inferior a 0,10 % y la dureza Brinell es siempre superior a 90, e incluso 100.
15. Ahora bien, estos porcentajes de carbono y durezas Brinell son demasiado elevados para permitir la utilización de este tantalio para la fabricación de condensadores y productos semielaborados (chapas, alambres, etc.) puesto que el carbono hace quebradizo al tantalio e impide el recocido a temperaturas inferiores a  $1400^{\circ} C$ .
20. El presente invento, derivado de las investigaciones del señor Emile PRUVOT, permite evitar los inconvenientes principales que acompañan a los procedimientos conocidos en el estado de la técnica actual. Según el procedimiento amparado por la presente solicitud, se obtiene tantalio puro, industrialmente y de forma
25. continua, con un porcentaje de menos de un 0,05 % en peso de carbono y con una dureza Brinell inferior a 70.
- 30.

249343



Dicha invención consiste en electrolizar, de forma continua, el hemipentóxido de tantalio ( $Ta_2O_5$ ), disuelto en un baño compuesto exclusivamente por compuestos sódicos.

5. En primer lugar, el solicitante ha establecido la necesidad absoluta, para obtener tantalio puro por electrólisis con un contenido de menos de 0,05 % en peso de carbono y con una dureza Brinell inferior a 70, de evitar terminantemente la presencia, en el baño de electrólisis, de cualquier ión alcalino, excepto el sodio y, particularmente, proscribir la utilización de compuestos potásicos. Así, por ejemplo, y según el procedimiento preconizado por el presente invento, se utiliza como baño electrolítico los halogenuros de sodio y, entre otros, las mezclas de cloruro y de fluoruro de sodio. Según una forma preferida de realización del invento, la composición de dicha mezcla corresponde aproximadamente a la de la autéctica  $ClNaFNa$ .
- 10.
- 15.

- A semejante mezcla se añade, según se preconiza en el presente invento, el fluotantalato de sodio puro, según una proporción de algunas unidades por ciento y, de preferencia, en una proporción comprendida entre el 5 y el 15 %. Según una forma de realización preferida, se añade un 10 % aproximadamente, en peso de  $TaF_7Na_2$ .
- 20.

25. En el baño de electrólisis líquido así realizado, se disuelve entonces el hemipentóxido de tantalio, lo más puro posible, previamente obtenido según cualquier procedimiento conocido por la técnica. No obstante, el solicitante ha podido comprobar que es preferible, en principio, introducir a la vez, durante
- 30.



249343

- el transcurso de la electrólisis, únicamente cantidades reducidas de  $Ta_2O_5$ , en el baño electrolítico líquido, con objeto de evitar la formación de sedimentos de  $Ta_2O_5$  no disueltos, en el fondo de la célula de electrólisis.
5. Efectivamente, dichos sedimentos se eliminan muy difícilmente. Según una forma preferente de realización del presente invento, pero sin constituir limitación algunas a las posibilidades del presente invento, la adición de  $Ta_2O_5$  en el baño de electrólisis únicamente
10. deberá ser efectuada en el momento de ponerse de manifiesto la aparición de cada efecto anódico de polarización, y no preventivamente. La cantidad de  $Ta_2O_5$  introducida entonces en el baño de electrólisis deberá corresponder a algunas unidades por ciento en peso de dicho
15. baño, y entre otras posibilidades, podrá ser del orden del 5 % aproximadamente.
- Según un proceso de electrólisis perfectamente conocido, el hemipentóxido de tantalio, disuelto en el baño electrolítico, queda así dissociado por electrólisis
20. en iones positivos de tantalio que van a descargarse en el cátodo, proporcionando así un metal puro, y en iones de oxígeno que se dirigen hacia el ánodo. Dicho ánodo, compuesto por carbono puro, queda quemado entonces dando lugar a la formación, en gran parte, de  $CO_2$ . El
25. procedimiento objeto del presente invento constituye, consecuentemente, un procedimiento perfectamente industrial, ya que durante el transcurso de la electrólisis la propia composición del baño de electrólisis no se encuentra modificada y que, únicamente, su concentración
30. en hemipentóxido de tantalio llega a variar, de forma



249343

5. continúa, entre dos valores. Uno de estos valores puede elevarse aproximadamente hasta el punto de saturación en  $Ta_2O_5$  y el otro corresponde al valor a partir del cual se produce el efecto anódico de polarización, perfectamente conocido por parte de los especialistas químicos.
10. El procedimiento de electrólisis objeto del presente invento se realiza en una célula de electrólisis de tipo corriente, y, por ejemplo, entre otras diversas células, pueden utilizarse células de acero o de fundición, las cuales representan al mismo tiempo el papel del cátodo. El o los ánodos están formados por electrodos de grafito, perfectamente conocidos por los especialistas químicos para que sea preciso extendernos a este respecto.
15. Asimismo, el solicitante ha definido que es preferible, según el procedimiento preconizado por el presente invento, llevar a cabo dicha electrólisis con una densidad anódica de corriente del orden de 60 a 120 amperios por  $dm^2$  y evitar sobrepasar densidades anódicas de corriente de 120 a 130  $A/dm^2$ . Del mismo modo, deben
20. utilizarse, de preferencia, densidades catódicas medias, comprendidas entre 20 y 40  $A/dm^2$  y, en particular, del orden de 30 a 35  $A/dm^2$ .
25. De este modo se obtienen, según lo preconizado por el presente invento, sedimentos de tantalios puro, bajo forma de dentritas compuestas por cristales de tamaño mediano y regular (malla de 50 a 100, aproximadamente), fácilmente recuperables.
30. El ejemplo que figura a continuación, que no constituye limitación alguna a las posibilidades del invento, tiene por objeto ilustrar el procedimiento



24 343

de ejecución del mismo.

5. En una célula de electrólisis, compuesta por un cilindro de acero de 200 mm de diámetro, aproximadamente, y 350 mm de altura, aproximadamente, conectada al polo negativo de una fuente de energía eléctrica continua y calentada por medio de un horno de resistencia eléctrica dentro del cual penetra, y provista asimismo de un ánodo de grafito de forma cilíndrica, de unos 110 mm de diámetro y 250 mm de altura, aproximadamente, soportado por un tubo de acero inoxidable enfriado interiormente, se introduce un baño de electrólisis compuesto por:

Eutéctica (NaCl-NaF)	85 % en peso
Fluotantalato de sodio (TaF <sub>7</sub> Na <sub>2</sub> )	10 % en peso
Hemipentóxido de tantalio (Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	5 % en peso

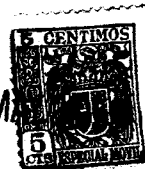
15. Después de la fusión de dicho baño, por calentamiento entre 650 y 800° C, se hace penetrar dicho ánodo de algunos centímetros en el baño fundido, para dar comienzo a la electrólisis.

20. Esta célula de electrólisis está concebida para funcionar con una intensidad total de 500 amperios. No obstante, cuando una célula nueva comienza a funcionar, debe procederse durante algunas horas con una intensidad reducida, del orden de 100 a 150 amperios, con objeto de provocar la formación de una capa de tantalio que se adhiera fuertemente al cátodo y se evite así, a continuación, cualquier riesgo de contaminación del tantalio por el hierro de la célula mencionada.

25. Así como se ha manifestado anteriormente, se procede a cargar en el baño de electrólisis, a cada efecto de polarización anódica, aproximadamente un

30.

12 M



249343

kilogramo de hemipentóxido de tantalio, cuyo contenido medio de impurezas es el siguiente (análisis espectral):

- 5. Niobio :  $\ll$  0,1 %
- Hierro :  $<$  0,01 %
- Cobre :  $<$  0,005 %
- Aluminio : 0,01 %
- Silicio : 0,01 %
- Manganeso: vestigios
- Estaño : invisible
- 10. Titanio : vestigios muy ligeros.

De este modo se obtiene, por electrólisis, una capa de dendritas de tantalio puro, que se recupera con regularidad, una vez que dicha capa alcanza de 1 a 2 cm de espesor, aproximadamente.

- 15. En semejante célula de electrólisis, se obtienen unos 500 a 550 g por hora de tantalio puro, con un rendimiento Faraday cercano del 80 % y un rendimiento en tantalio de un 90 a un 95 % en peso. Las pérdidas en tantalio se establecen de la forma siguiente:

- 20. - volatilización de  $TaF_7Na_2$  o  $TaF_5$  : 1 a 3 %
- arrastre de los cristales finos de tantalio por lavado del sedimento de electrólisis : 5 a 7 %

(dicho tantalio puede ser recuperado en las aguas de lavado, por ejemplo, por medio de precipitación por el amoníaco).

- 25. El tantalio obtenido de este modo, con regularidad, presenta las características siguientes :

C = 0,03 a 0,04 % (mínimo : 0,015)

Fe = 0,01 a 0,03 %

Si = 0,01 a 0,03 %

- 30. Nb  $\ll$  0,1 %



249343

Dureza Brinell  $< 70$ , y comprendida entre 50 y 60 después del recocido a  $2400^{\circ} \text{C}$ .

5. Sometiendo este tantalio a la reoxidación, se obtiene un beneficio en peso casi teórico, de 22,10% (en lugar de 22,15 %).

N O T A

10. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse 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 fecha 13 de mayo de 1958, nº 765.459, acogiendo 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 que se solicita Patente de Invención por 20 años en España: "Procedimiento de fabricación electrolítica del tantalio"; caracterizándose por lo siguiente:

20. 1ª.- Procedimiento de fabricación electrolítica del tantalio, puro en forma continua por electrólisis del hemipentóxido de tantalio, caracterizado porque el baño de electrólisis está compuesto por una mezcla de halogenuros de sodio y de fluotantalio de sodio fundidos.

25. 2ª.- Procedimiento según reivindicación 1ª, caracterizado porque dicho baño de electrólisis es una mezcla de fluoruro y de cloruro de sodio y de fluotantalato de sodio.

30. 3ª.- Procedimiento, según reivindicación 2ª,

249343<sup>12</sup>



caracterizado porque dicho baño de electrólisis está compuesto por una mezcla eutéctica de fluoruro y de cloruro de sodio, que contiene también fluotantalato de sodio.

5. 4<sup>a</sup>.- Procedimiento, según reivindicaciones 1<sup>a</sup>, 2<sup>a</sup> y 3<sup>a</sup>, caracterizado porque dicho baño contiene por lo menos un 5 % en peso de fluotantalato de sodio.

10. 5<sup>a</sup>.- Procedimiento, según reivindicaciones 1<sup>a</sup>, 2<sup>a</sup> y 3<sup>a</sup>, caracterizado porque dicho baño contiene un 10 % en peso de fluotantalato de sodio de fabricación electrolítica de tantalio puro.

15. 6<sup>a</sup>.- Procedimiento, según las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque contiene menos de un 0,05 % en peso de carbono y que posee una dureza Brinell inferior a 70, así como los objetos fabricados mediante dicho tantalio.

20. 7<sup>a</sup>.- Procedimiento de fabricación electrolítica del tantalio; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria que consta de diez hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

PECHINEY, Compagnie de Produits  
Chimiques et Electrometallurgiques.

12 MAY. 1959

J. GOMEZ ACEBO Y MODET  
D. P.