



1960

1er. CERTIFICADO DE ADICION

I.C.I. Case No. M.13953/14154.

255330

Memoria Descriptiva

sobre:

"Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 243.123 concedida en 21 de julio de 1958, por "Procedimiento de fabricación de electrodos".

=====

Solicitante: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, entidad inglesa, residente en Imperial Chemical House, Millbank, Londres, Inglaterra.

=====

Este invento constituye una mejora o modificación del que se describe en la memoria de nuestra solicitud de patente nº 243.123.

En dicha memoria, se describe y reivindica un
5. conjunto de electrodo que comprende un soporte cuya

255330



- superficie está constituida por titanio o una aleación a base de este metal, dotada de propiedades de polarización anódica comparables a las del titanio puro y que tiene, en contacto con parte o toda la superficie citada, un
5. metal del grupo del platino o una aleación constituida por metales de este grupo. El metal puede ser platino o rodio, y la aleación constituida por metales del grupo del platino, puede contener platino o rodio.
- Este invento se relaciona con los conjuntos de
10. electrodos en los que solamente una parte de la superficie está en contacto con un metal o aleación del grupo del platino.
- De acuerdo con el citado invento, un conjunto de electrodo comprende un soporte parte de la superficie del cual está en contacto con platino, rodio o una aleación que contiene platino o rodio, y por lo menos una
15. parte de la superficie que no se encuentra en dicho contacto, está constituida por una aleación que tiene una base de titanio aleada con niobio o tantalio; el niobio o el tantalio se hallan presentes en la proporción de más de 1% en peso, y están tratados térmicamente de tal modo que la fase de la estructura de dicha aleación es tal que el contenido de fase beta a la temperatura de tratamiento térmico, es por lo menos el 10% en volumen.
- 20.
25. Al enfriar desde la temperatura de tratamiento térmico, el contenido de fase beta, según la composición, puede descomponerse parcial o totalmente y el producto de la descomposición se denominará a continuación "beta transformado".
30. De acuerdo con otro aspecto de este invento,

255330



5. una aleación que tenga un coeficiente de rotura superior (como a continuación se define) al del titanio comercialmente puro, comprende entre 2,5% y 10% en peso de niobio, el resto titanio e impurezas y tiene un contenido de fase beta transformada de por lo menos 30% en volumen.

10. De acuerdo con otro aspecto de este invento, una aleación que tenga un coeficiente de rotura más elevado que el del titanio comercialmente puro, comprende 5% y 20% en peso de tantalio, el resto de titanio e impurezas, y conserva un contenido de fase beta transformada de 30% por lo menos en volumen.

15. Aunque un aumento en el contenido de niobio o tantalio permite la presencia de porcentajes superiores de fase beta, el coste del niobio y del tantalio hace conveniente el empleo de porcentajes mínimos de estos componentes. Además, el efecto del tantalio es tal que se necesita el doble del mismo comparado con el niobio, para obtener resultados análogos, y cuando se halla presente menos del 2,5% de niobio, el tratamiento térmico necesario para conseguir un contenido de beta adecuado, resulta más difícil; por estas razones, el componente de aleación preferido es el niobio; el contenido preferido es alrededor de 2,5% de este componente, y el contenido de fase beta (para dar una ventaja apreciable), es, con preferencia, de 30% por lo menos.

20. El contenido de fase beta que se retiene, puede estar constituido por beta, beta transformada o una mezcla de las dos.

25. Este invento se describe a continuación más detalladamente con referencia a los dibujos adjuntos,

30.



255330

en los que las figs. 1 a 6 son gráficas que muestran curvas de polarización de distintas aleaciones y metales.

- Es sabido que cuando se comunica un potencial a un electrodo de titanio, dicho electrodo se polariza y circula una corriente muy pequeña o nula hasta que la tensión excede de una cifra a continuación denominada "cifra de ruptura". Cuando el voltaje excede de esta cifra, circula la corriente y el electrodo se corroe. Sin embargo, revistiendo parte del electrodo con platino por ejemplo, el electrodo dejará pasar corriente a voltajes inferiores. En tales casos, la parte no revestida del electrodo no permite el paso de ninguna cantidad apreciable de corriente, y no se corroe, a condición de que el voltaje sea inferior a la cifra de ruptura.

- Aunque el nivel preciso de la cifra de ruptura varía según las condiciones de trabajo, es del orden de 12 voltios para titanio comercialmente puro en soluciones de cloruro, y tan elevada como 80-100 voltios en soluciones de ácido sulfúrico y fosfórico, La fig. 1 representa por vía de comparación, las curvas de polarización para el titanio, el niobio y el tantalio en una solución de cloruro sódico al 5%.

- La limitación del voltaje que puede comunicarse sin corrosión del electrodo, es desventajosa para algunos usos, por ejemplo cuando el tamaño de la parte revestida es limitado, en cuyo caso la parte no revestida o por lo menos una parte de la misma, ha de sumergirse en electrolito y se precisan densidades específicas de corriente que hacen necesarios voltajes más elevados que la cifra de ruptura. Un caso de esta naturaleza se dá en la protección

255330



5. catódica interna de tuberías de gran diámetro cuando, en un caso específico, se utiliza como electrodo una varita de unos 91,5 cm. de longitud y solamente la punta de la misma está revestida de platino. Para obtener densidades de corriente satisfactorias con una varilla de esta naturaleza, puede ser necesario una tensión superior a la cifra de rotura.

10. El examen de las curvas de polarización de niobio y de tantalio (fig. 1) indica que las aleaciones de niobio o tantalio con titanio, pueden dar lugar a curvas de polarización que permitirían la utilización de potenciales superiores sin exceder de la cifra de ruptura para la aleación, pero los experimentos han demostrado que éste no es precisamente el caso, a menos que se use un porcentaje antieconómico de niobio o de tantalio. En todo caso, la teoría de que la sencilla aleación de titanio con niobio o tantalio proporcionará curvas de polarización superiores a las del titanio solamente, tiene como corolario evidente el que se obtendrían resultados mejores con porcentajes superiores de estos componentes de aleación, y la experiencia ha demostrado que en ausencia de la fase beta, esto no es necesariamente cierto. Dado que el niobio y el tantalio son más caros que el titanio (lo cual impide su empleo económico como sustitutos) puede pensarse que el problema de encontrar una aleación económicamente factible para un potencial específico es solamente cuestión de determinar el porcentaje mínimo eficaz de componente de aleación.

30. Aunque sigue siendo importante el determinar el porcentaje mínimo eficaz de componentes de aleación, ya

255330



que tiene una influencia importante en el coste de los electrodos, los experimentos han evidenciado que el porcentaje de componente de aleación es, tan solo, uno de dos factores críticos.

5. La fig. 2 muestra los resultados de un experimento en el que se ensayaron tres ejemplos de una aleación de 95% de titanio y 5% de niobio, para determinar sus cifras de rotura. Para los fines de comparación, se representa también en esta figura la curva de polarización de una muestra de titanio comercialmente pura, lo mismo que se hace en cada una de las demás figuras.
10. Cada una de las muestras se utilizó en forma de un ánodo de 1,27 x 38,1 x 15,24 mm. de esmerilado para proporcionar una superficie plana, activado en un baño ácido frío y acuoso que contenía 5% de ácido fluorhídrico y 20% de ácido nítrico, antes de cubrir con un barniz o laca para dejar, aproximadamente, media pulgada cuadrada de metal. Las muestras se sometieron a una corriente anódica continua mientras que se encontraban sumergidas en un electrolito de una solución al 5% de cloruro sódico, y empleando un cátodo de titanio comercialmente puro de 50,8 x 12,7 x 1,27 mm. aproximadamente colocado a 38,1 mm de la muestra. Las curvas del gráfico se dibujaron elevando la corriente aplicada por pequeños incrementos y tomando los valores de la diferencia de potencial y de la corriente, aproximadamente a intervalos de 3 minutos. Las muestras núms. 1 y 3 se tomaron de distintas partidas de aleación que se transformó en ánodo sin ningún tratamiento salvo el indicado anteriormente. La muestra nº 2, que proporcionó un valor apreciablemente superior para su
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.

255330



cifra de ruptura, se trató calentándolo durante 30 minutos a 800°C. y luego enfriándolo rápidamente en agua.

5. El objeto del tratamiento térmico fué el proporcionar una estructura de fases alfa más beta, conteniendo entre 30 y 40% beta transformada retenida. El examen microscópico y el análisis con rayos X, confirmaron que el contenido beta de esta muestra era de 33% aproximadamente.

10. Los resultados de estos nuevos experimentos, se representan en la fig. 4. Como se observará, la cifra de ruptura es prácticamente uniforme en las tres muestras, con una corriente o intensidad de 100 miliamperios, aunque la aleación más rica en niobio fué mejor a densidades de corriente inferiores. Con objeto de averiguar la cantidad mínima eficaz de niobio, se realizaron nuevos ensayos en 15. las muestras núms. 10 a 13, todas ellas fabricadas y ensayadas del mismo modo que las muestras núms. 1 a 9 y que contenían 0,01%, 0,5%, 1% y 5% de niobio y el resto titanio, respectivamente. La muestra nº 10 se ensayó 20. después de laminarse; las muestras 11 y 12, después de calentar durante 30 minutos a 870°C. y de enfriar rápidamente en agua, y la muestra nº 13 después de calentar durante 30 minutos a 800°C. y ^{de}enfriar rápidamente en agua. Los resultados de estos ensayos, están indicados en la 25. fig. 5.

30. Se observará que la mejora en la cifra de ruptura por encima de la acusada por el titanio comercialmente puro, es en estas aleaciones prácticamente proporcional al porcentaje de niobio. Sin embargo, se cree que esto se debe en gran parte a que el tratamiento térmico para



255330

- obtener porcentajes específicos de beta transformada, se convierte en más y más crítico a porcentajes inferiores de niobio (para los cuales el contenido de beta retenido es pequeño o nulo), y a que las pequeñas variaciones de la temperatura calculada del tratamiento térmico, darán lugar a cambios considerables en la estructura y en las cifras de ruptura. El porcentaje mínimo de niobio que proporciona resultados apreciables en combinación con el tratamiento térmico, dentro de los límites, de exactitud posibles durante los experimentos, parece ser el 2,5% aproximadamente. Sin embargo, los experimentos indican que cualquier porcentaje de niobio proporcionará alguna ventaja, aunque pequeña, y que las ventajas satisfactorias pueden obtenerse con contenidos de niobio inferiores al 2,5% si el tratamiento térmico se controla entre límites precisos.
- 5.
- 10.
- 15.

- La fig. 6 representa los resultados de ensayos con aleaciones que contenían tántalo y representa gráficos de los resultados de ensayos con las muestras 14 a 16 con proporciones de 5,3%, 0,1% y 0,01% respectivamente de tantalio, siendo el resto titanio y habiéndose obtenido y ensayado todas las muestras del mismo modo que las muestras números 1 a 13. La muestra nº 14 se trató térmicamente a 775°C. durante 30 minutos y luego se enfrió rápidamente en agua, pero las demás muestras no se sometieron a tratamiento térmico.
- 20.
- 25.

- Se cree que el efecto del tantalio en mayores cantidades, produce resultados comparables a los del niobio, a condición de llevar a cabo el tratamiento térmico para conseguir una proporción adecuada de fase beta. Sin embargo, el porcentaje de tantalio ha de ser
- 30.

255330²



alrededor del doble del de niobio, para proporcionar resultados análogos.

- Así pues, la teoría en que se funda este invento es que el niobio o el tantalio son eficaces de dos modos,
5. en relación con la cifra de ruptura; primero por su efecto como puede esperarse del examen de la fig. 1, y un segundo lugar, cuando van acompañados por un tratamiento térmico adecuado, por permitir la presencia de la fase beta, o sea como agentes de formación o estabilización de beta,
10. dado que la presencia de niobio o tantalio en una aleación de titanio en la que la fase beta de éste se ha formado por tratamiento térmico, proporciona una mejora en la cifra de ruptura muy superior a la que podría esperarse del examen de la fig. 1, y muy superior también de la que
15. podría obtenerse con la misma aleación, en ausencia de dicho tratamiento térmico.

- Otros experimentos han demostrado que la formación de beta por su parte es ineficaz cuando está ausente el niobio o el tantalio. Estos nuevos experimentos comprendieron el preparar una serie de aleaciones de titanio-molibdeno, que poseían la estructura de fases deseada, y dichas aleaciones se comprobó que tenían cifras de ruptura análogas a las del titanio comercialmente puro.
- 20.

N o T A

25. 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
30. se hace constar que el invento corresponde a las solici-

255330



- tudes de patentes presentadas en Inglaterra con fecha 28 de enero de 1959, nº 3037/59, y 1 de junio de 1959, nº 18559/59, acogiendo por lo tanto a los beneficios que conceden los convenios internacionales en vigor,
5. siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita 1er. Certificado de Adición en España: "Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 243.123 concedida en 21 de julio de 1958, por "Procedimiento de fabricación de electrodos"; caracterizándose dichas mejoras por lo siguiente:
10. 1ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 243.123 concedida en 21 de julio de 1958, por "Procedimiento de fabricación de electrodos", caracterizadas porque los electrodos comprenden un soporte,
15. parte de la superficie del cual está en contacto con platino, rodio o una aleación que contenga platino o rodio, y por lo menos parte de la superficie que no está en dicho contacto, se halla constituida por una aleación a base de titanio aleado con niobio o tantalio;
20. el niobio o el tantalio se hallan presentes en la proporción de más del 1% en peso, térmicamente tratados de tal modo que las estructuras de fases de dicha aleación es tal que su contenido de fase beta a la temperatura del tratamiento térmico, es, por lo menos, del 10 en
25. volumen.
- 2ª.- Mejoras, según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizadas porque el componente de aleación es el niobio.
- 3ª.- Mejoras, según lo especificado en la
30. reivindicación 2ª, caracterizadas porque el niobio está

255330



presente en la cantidad de 2,5% a 5% en peso.

5. 4ª.- Mejoras, según lo especificado en la reivindicación 2ª, caracterizadas porque el niobio se halla presente en la cantidad ponderal de 2,5% aproximadamente y la fase beta retenida o transformada se encuentra en la proporción de 30% en volumen, por lo menos.

10. 5ª.- Mejoras, según lo especificado en la reivindicación 3ª, caracterizadas porque el contenido de fase beta retenida o transformada está comprendido entre 30% y 35% en volumen.

15. 6ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 243.123 concedida en 21 de julio de 1958, por, "Procedimiento de fabricación de electrodos", caracterizadas por una aleación de cifra de ruptura (como antes se define) superior a la del titanio comercialmente puro, y que contiene entre 2,5% y 10% en peso de niobio, el resto de titanio e impurezas y una proporción de fase beta retenida o transformada de 30% en volumen como mínimo.
- 20.

25. 7ª.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 243.123 concedida en 21 de julio de 1958, por "Procedimiento de fabricación de electrodos", caracterizadas por una aleación que tiene una cifra de ruptura (como antes se define) superior a la del titanio comercialmente puro, y que contiene entre 5% y 20% en peso de tantalio, el resto de titanio e impurezas, y una proporción de fase beta retenida o transformada, de por lo menos 30% en volumen.



255330

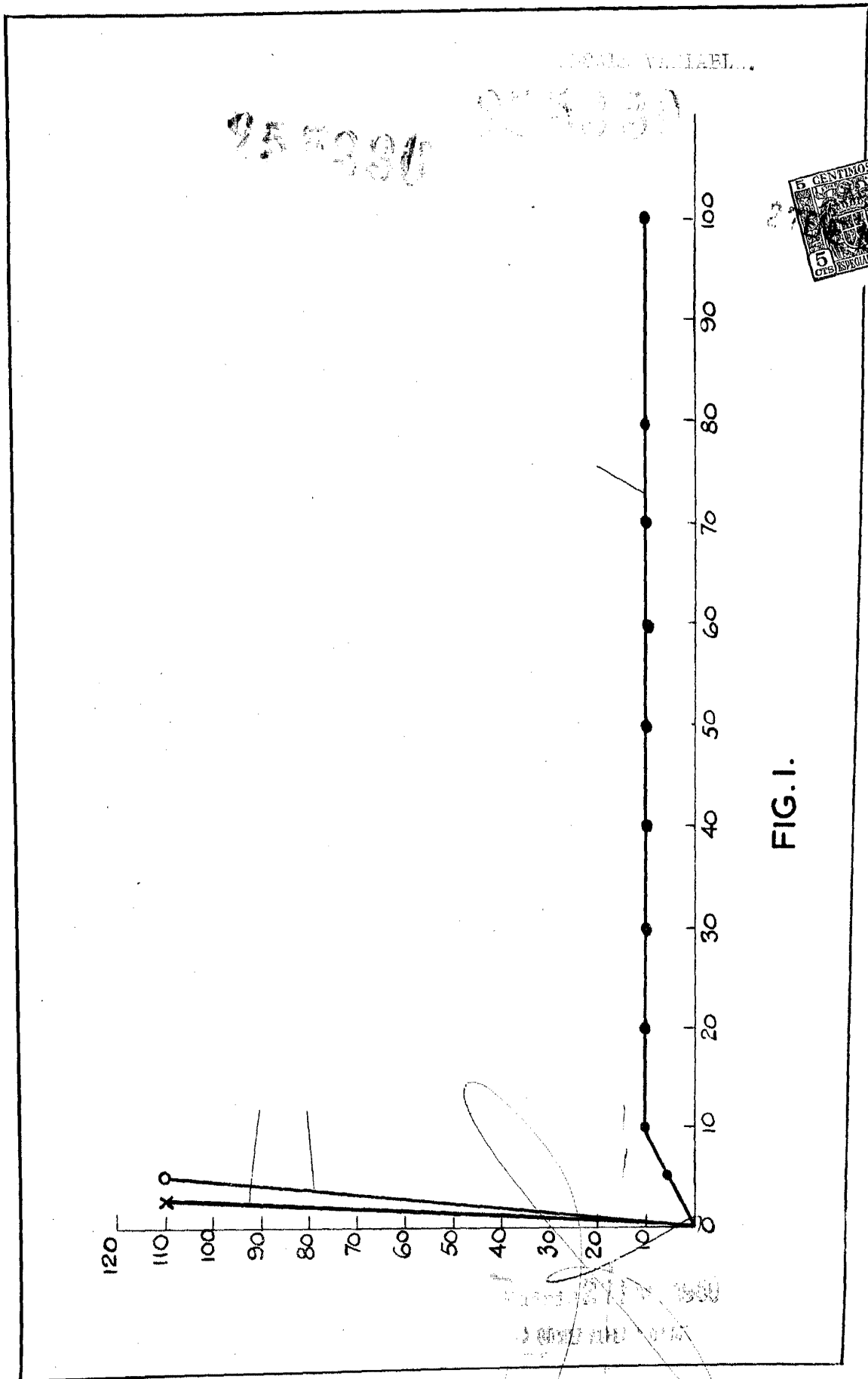
3ª.- "Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal nº 243.123 concedida en 21 de julio de 1958, por "Procedimiento de fabricación de electrodos"; tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria e ilustrado en los adjuntos dibujos.

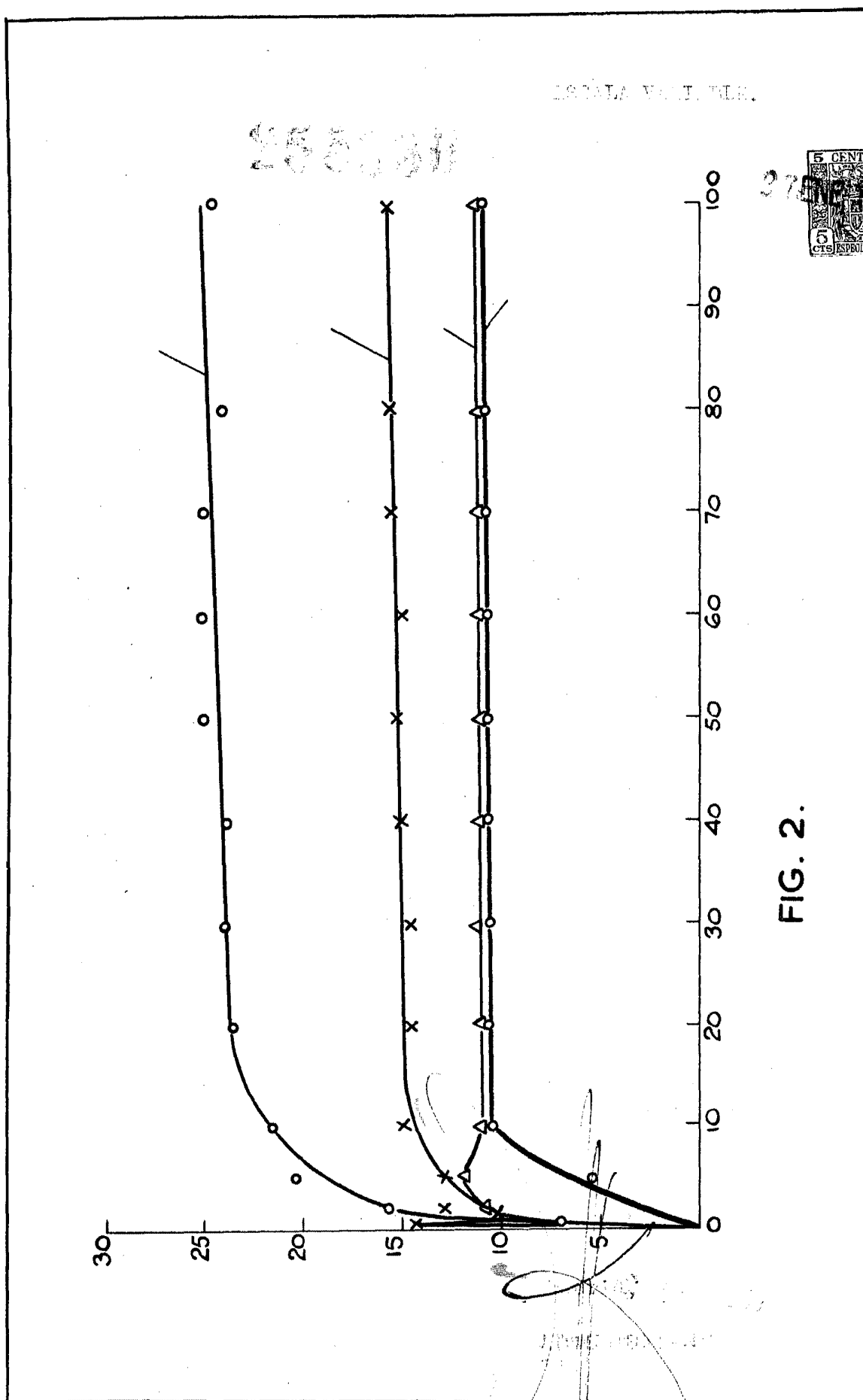
5. Esta memoria consta de doce hojas escritas a máquina por una sola cara.

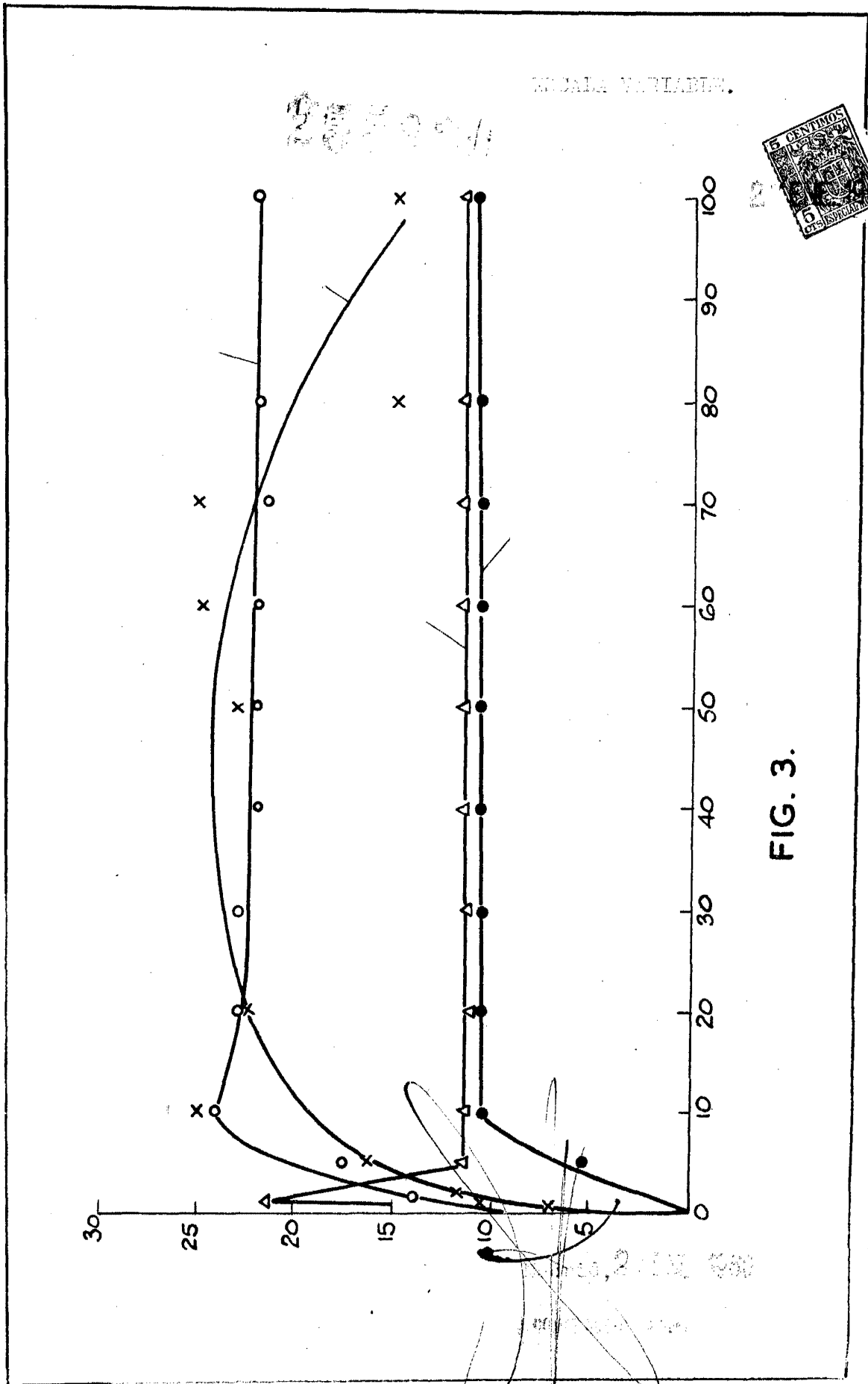
Madrid, 27 ENE. 1960

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

J. GÓMEZ ACEBO Y MODEY
P.P.







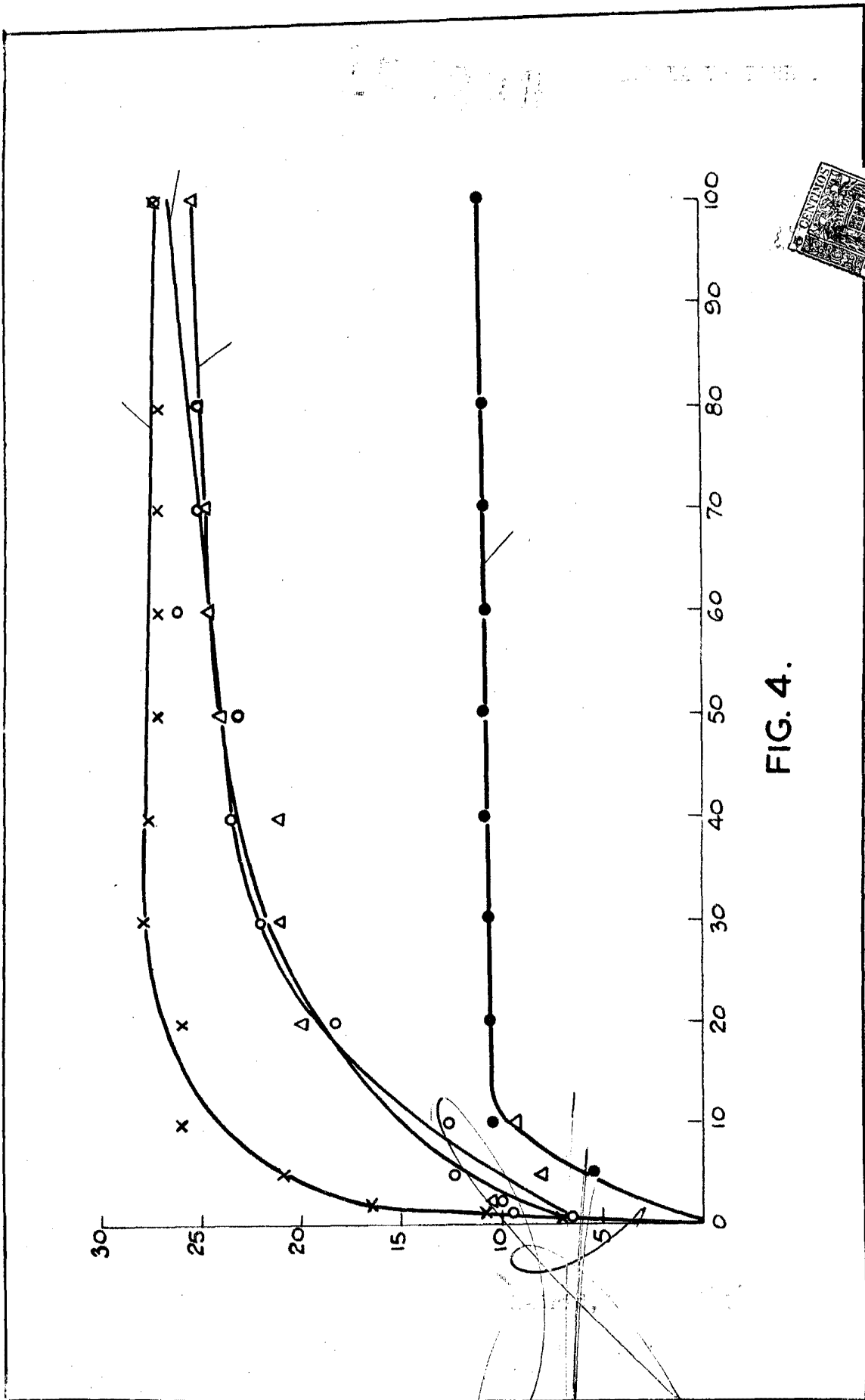


FIG. 4.



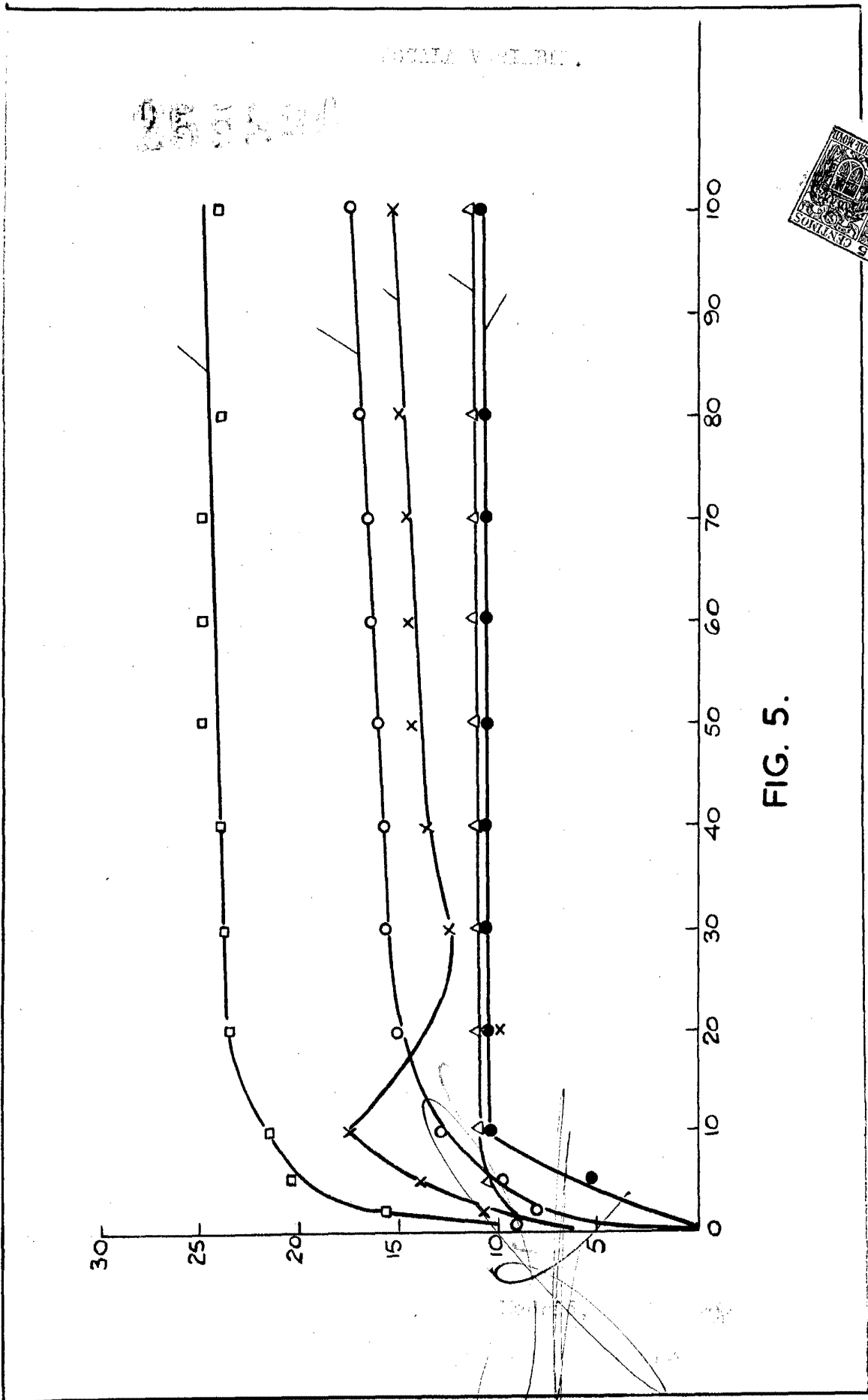


FIG. 5.



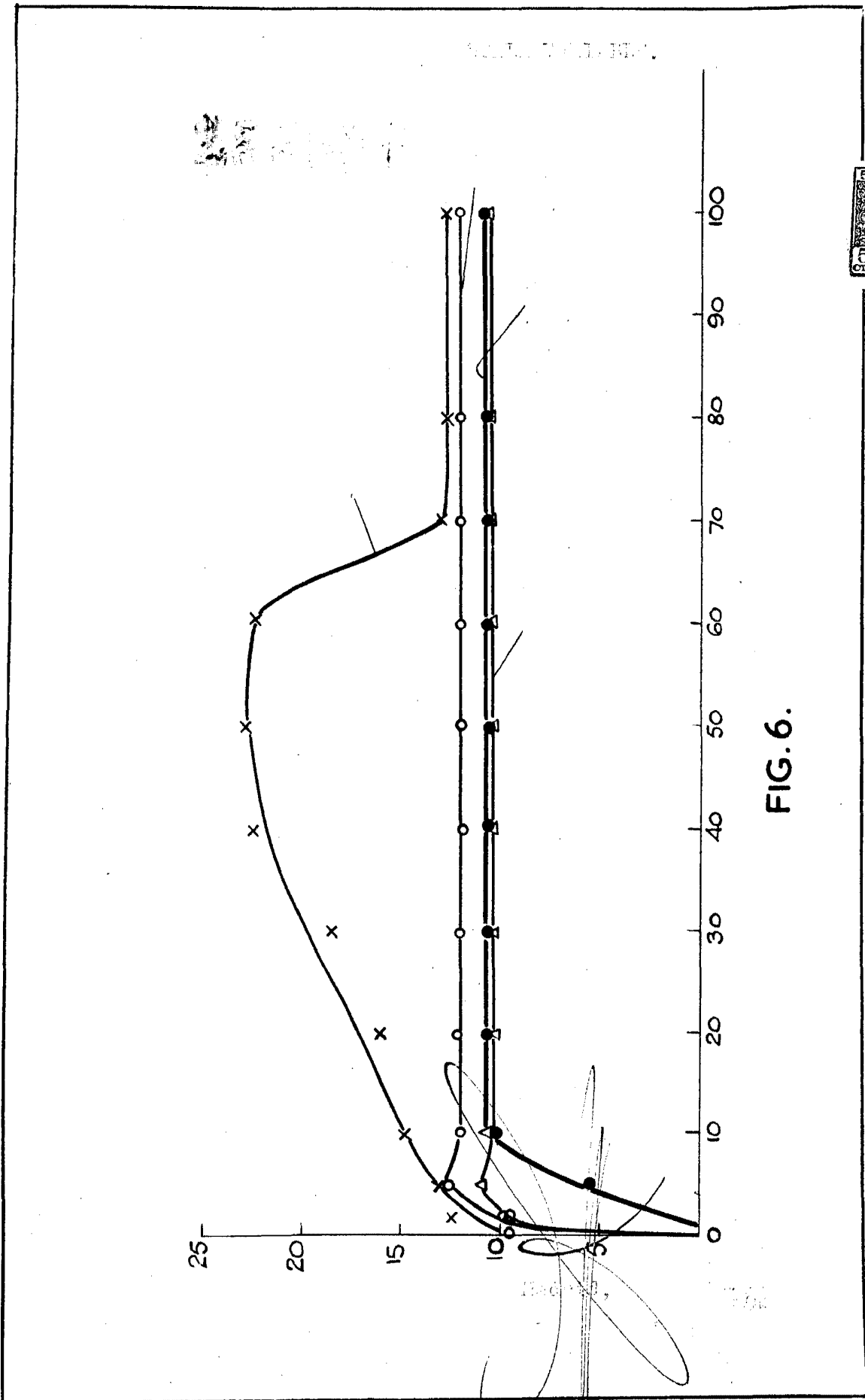


FIG. 6.

