



304523

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

d e

PATENTE D E INVENCION

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

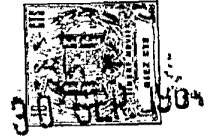
a nombre de COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE entidad francesa establecida en 29, rue de la Fédération, Paris, Francia, por :

"PROCEDIMIENTO DE DECAPADO ELECTROLITICO DEL CIRCONIO Y DE SUS ALEACIONES".

=====

Un cierto número de procedimientos industriales de de capado del circonio y de sus aleaciones procede por á taque químico en una mezcla ácida oxidante a base de iones fluor. Entre éstos, las meclas de ácidos nítricos y fluorhídrico con agua son las más corrientes.

Es frecuente comprobar durante el decapado del material más o menos oxidado que las películas de óxido, cuyo grosor rebasa un cierto valor, no pueden ser ni disueltas, ni despegadas de manera satisfactoria del soporte metálico.



Dos casos pueden presentarse:

5 a) La película de óxido permanece sobre la pieza, provocando luego todos los incidentes asociados a su presencia. Las zonas que se decapan son la sede de disoluciones selectivas, creando así relieves de superficie completamente inaceptables para la mayoría de las utilizaciones ulteriores;

10 b) el metal es irregularmente atacado bajo la película de óxido y, cuando ésta última es totalmente eliminada, la superficie presenta un relieve más o menos rugoso e irregular, inaceptable todavía para la mayoría de las utilizaciones ulteriores.

15 Además, cuando el óxido es difícilmente atacable o separable, las duraciones de ataque deben ser tales, si se le quiere quitar completamente, que el grosor de metal quitado es imprevisible o incompatible con la tolerancias dimensionales fijadas.

Estos fenómenos pueden producirse con los diferentes tipos de películas de óxido, especialmente:

20 - Películas formadas por oxidación en caliente en el aire o cualquier atmósfera oxidante.

25 - Películas formadas química o electroquímicamente. Por ejemplo, en ciertos electrolitos, la película de óxido anódico formada se opone al paso de la corriente, lo que al cabo de muy poco tiempo, hace la velocidad de oxidación muy pequeña o nula; tales películas se decapan muy difícilmente por encima de un cierto grosor.

30 Se ha comprobado que si se oxida anódicamente el circonio o una de sus aleaciones en una solución de ácido nítrico, se puede formar una película de varias micras a varias decenas de micras de espesor. Pero, como es conocido,



el óxido no se forma más que sobre las partes que no lle-
van ya una de las películas de óxido que presentan las ca-
racterísticas anteriormente citadas. De todos modos, al ca-
bo de un cierto tiempo de electrolisis, la película de óxi-
do se separa de su soporte fragmentándose y produciendo una
crepitación. El tiempo al cabo del cual se manifiesta este
fenómeno es función de los parámetros de la electrolisis:
concentración en ácido nítrico, temperatura, densidad de la
corriente, etc. ... pero no se produce más que después de
una duración bastante larga, es decir, cuando el grosor de
óxido anódico es bastante elevado.

El presente invento tiene por objeto un procedimiento
de decapado electrolítico del circonio y de sus aleaciones,
notable especialmente por las características siguientes to-
madas separadamente o en cualesquiera combinaciones operan-
tes:

a) El circonio o sus aleaciones, colocadas como ánodo,
son sometidas a una electrolisis en una mezcla de ácido oxi-
dante y de iones fluoruro en condiciones tales que se desa-
rolla una película de óxido de varias micras de grosor;

b) la operación descrita en a) puede ir seguida, en
el mismo baño de una nueva electrolisis bajo una tensión de
corriente inferior a la precedente;

c) la operación descrita en a) puede ir seguida, en
un baño de concentración en ácido oxidante e iones fluoru-
ros diferentes, de una nueva electrolisis bajo una tensión
inferior a la precedente;

d) las operaciones a), b), c) pueden ser renovadas va-
rias veces;

e) el baño de electrolisis es una mezcla de ácido ní-



trico y de ácido fluorhídrico eventualmente diluido.

El objeto del presente invento es, pues, un procedimiento de decapado eléctrico del circuito y de sus aleaciones que permiten eliminar de la superficie de estos metales:

5

1º.- Películas de oxidación que no se dejan quitar por ningún medio conocido hasta ahora, con excepción de los medios mecánicos;

10

2º.- Películas de oxidación que no se dejan quitar por vía química mas que con dificultad y que conducen, después de quitadas, a una superficie mas o menos modificada geométricamente, inaceptable para numerosas aplicaciones ulteriores.

15

En efecto, si se añade ácido fluorhídrico al electrolito nítrico clásico, los fenómenos nuevos siguientes aparecen con relación a lo que es conocido y que se ha citado anteriormente;

20

1º.- La película de óxido anódico, de origen químico o electrolítico, aumenta bajo las películas preexistentes eventualmente, contrariamente a lo que ocurre en la solución de ácido nítrico solo;

25

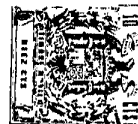
2º.- El desgarramiento y el que se desprege de la película de óxido anódico provocan el arrastre de las películas anteriormente no pulibles;

30

3º.- El desprege se produce para películas anódicas mas delgadas que en el decapado electroquímico en medio ácido nítrico, es decir, para películas formadas, o bien a mas baja densidad de corriente, o bien en tiempos mas breves;

4º.- Si se disminuye la tensión a un valor compren-

4523



30 SEP. 1964

dido entre 0 y 2 voltios, el despegue se produce mas rápidamente todavia, a condición de que en un grosor mínimo de oxido anódico haya sido formado previamente en este mismo baño;

5 5º.- El despegue que se produce bastante lentamente si no se aplica ninguna tensión en la superficie es sin embargo, más rápido si esta superficie es mantenida a un potencial anódico comprendido entre 0,1 y 2 voltios, por ejemplo.

10 Por otra parte, se percibe que si se repite un cierto número de veces el ciclo oxidación-despegue, se puede eliminar de la superficie del circonio o de sus aleaciones no solo películas que dejarían por el solo decapado quimico una superficie inaceptable, sino también películas que no podían ser eliminadas hasta ahora mas que por medios mecánicos (abrasión, raspado, chorro de arena, etc. ...).

15 El decapado electrolítico deja una superficie lisa y permite mantener las dimensiones geométricas dentro de limites de tolerancia previsibles.

20 Un modo de realización preferido del invento consiste en colocar las piezas a decapar en anodo en un baño de electrolisis que contiene de 7 a 70 volúmenes de ácido nítrico a 42º Be de 0,2 a 10 volúmenes de ácido fluorhídrico al 40 %, siendo el resto agua, y en someterlos a una temperatura comprendida entre 10 y 25º C a las operaciones siguientes:

25 a) Creación de una película anódica sobre la superficie con una densidad de corriente de 0,7 a 4A/dm² durante 2 a 30 minutos;

30

304523



b) Despegue de la película anódica arrastrando simultáneamente las películas de óxido inicialmente presentes bajo una tensión de 0,1 a 3 voltios durante 10 segundos a 20 minutos.

5 Se puede repetir tantas veces como se desee la sucesión de los dos ciclos; el grosor de metal transformado en óxido es de aproximadamente $0,4 \mu$ por A/dm^2 y por minuto de la primera fase de oxidación.

10 Se describirán a continuación diversos ejemplos dados a título ni limitativo, de puesta en práctica del procedimiento de decapado electrolítico del circonio y de sus aleaciones. Objeto del invento. Las disposiciones de realización que serán descritas a propósito de estos ejemplos deberán ser consideradas como formando parte del invento, entendiéndose que cualquiera disposición equivalente podrá ser utilizadas igualmente sin salir del marco de este.

20 EJEMPLO I

Una pieza de circonio calentada durante 5 minutos al aire a $57^{\circ} C$, no puede pulirse químicamente en los baños clásicos como, por ejemplo, el constituido por:

25 Acido nítrico a $42^{\circ} Be$ 45%
Acido fluorhídrico a 40 % 5% } en volumen
Agua 50%

Por el contrario, se decapa electrolíticamente en las condiciones siguientes:

30 Acido nítrico a 40 Be 50%
Acido fluorhídrico a 40% 1,2% } en volumen

304523



Agua 48,8%
 Temperatura 20°C

y con las fases siguientes:

5

Primera fase

Densidad de corriente: 3A/dm²
 Duración 10 minutos

10

La tensión pasa de 2 a 8 voltios.

Segunda fase:

Tensión: 1 voltio

15

Al cabo de 20 a 30 segundos, la película comienza a separarse de la pieza en finas partículas que caen al fondo de la cuba. El despegue completo dura de 15 segundos a 1 minuto. La superficie está lisa despegada de salir del baño.

20

EJEMPLO II

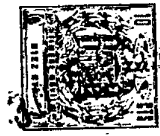
Una pieza de Zircaloy 2, calentada 5 minutos al aire a 570°C, no puede pulirse químicamente en uno de los baños clásicos siguientes, por ejemplo:

25

Acido nítrico	a 42% Be	45%	} en volumen
Acido fluorhídrico	a 40 %	5%	
Agua		50%	

30

Por el contrario, se decapa electroquímicamente en las



condiciones siguientes:

5	Acido nítrico	a 40° Be	50%	} en volumen
	Acido fluorhidrico	a 40 %	1,2%	
	Agua		48,8%	
	Temperatura	20°C		

y con las fases sucesivas siguientes:

10 Primera fase:

Densidad de corriente: a 3 A/dm²
Duración 10 minutos
La tensión pasa de 2 a 8 voltios.

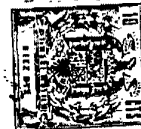
15 Segunda fase:

Tensión: 1 voltio

20 Al cabo de 20 a 30 segundos, la película comienza a separarse de la pieza en finas partículas que caen al fondo de la cuba. El despegue completo dura de 15 segundos a 1 minuto. La superficie de esta está lisa después de salir del baño.

25 EJEMPLO III

30 Se ha efectuado una unión con Zicaloy 2 por soldadura al arco, bajo argón, pero con una protección insuficiente de las superficies. De esto ha resultado, sobre



el cordón de soldadura y sobre las zonas proximas, una película de óxido térmico.

5 Una primera fracción ha sido tratada en el baño de decapado químico citado en el Ejemplo I para quitar 50 micras por cara. La película es irregularmente eliminada y la superficie es localmente rugosa.

A título de comparación, una segunda fracción ha sido decapada electrolíticamente en la condiciones siguientes:

10 Composición del electrolito:

	Acido nítrico	a 42° Be	40%	} en volumen
	Acido fluorhídrico	a 40 %	1,5%	
	Agua		58,8%	
15	Temperatura	20° C		

Primera fase:

Densidad de corriente: 3,5 A/dm²
20 Duración 8 minutos
La tensión pasa de 2,5 voltios a 7 voltios.

Fase segunda:

25 Tensión : 1,5 voltios.

Después de 1 minuto, la película anódica se separa, arrastrando la película térmica. El despegue se completa en 15 segundos. La pieza a perdido 10 micras por

30



cara aproximadamente y puede ser luego abrilantada químicamente para quitar las 50 micras por cara antes de efectuar la prueba de resistencia a la corrosión.

5 Las tres muestras precedentes han sido sometidas a la prueba de corrosión, clásica para el circonio y sus aleaciones, por el vapor de agua a 400° C bajo 105 bares durante tres días. Sobre la muestra sometida solamente el decapado químico se comprueba si el cordón de soldadura y las zonas proximas están recubiertas de una
10 película blanca pulverilenta.

Esta película se debe a la presencia del óxido térmico y sobre todo a la zona continuada (por caldeo en presencia de aire) subyacente que no ha sido totalmente disuelta a consecuencia del efecto de barrera de
15 la película de óxido térmico. La ganancia de peso calculada para la superficie total de la probeta ha sido de 57,5 mg/dm². Por el contrario, para la muestra decapada con anterioridad electrolíticamente el aspecto es negro, casi uniforme, es decir, normalmente satisfactorio para este tipo de exposición, diferenciándose la zona de la soldadura poco del resto. La ganancia de peso de esta probeta ha sido de 27,6 mg/dm².
20

Los mismos resultados se obtienen con el circonio no aleado y las aleaciones industriales corrientes a
25 base de circonio.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Francia, con fecha 1 de octubre de 1.963, bajo el Número P.V. 949.147, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad
30 Industrial.

704523



Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de la presente solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años son los siguientes:

5

1º.- Procedimiento de decapado electrolítico del circonio y de sus aleaciones que comprende la electrolisis de dicho metal puesto en el ánodo en un baño electrolítico constituido por una mezcla de ácido oxidante y de iones fluoruro bajo una densidad de corriente y durante un tiempo tales que se forman sobre el metal una película de óxido de varias micras.

10

2º.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual el baño electrolítico está constituido por una mezcla que contiene entre 7 y 70 volúmenes de ácido nítrico a 42ºBe y entre 0,2 y 10 volúmenes de ácido fluorhídrico a 40 % siendo el resto agua.

15

3º.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual la duración de tratamiento está comprendida entre 2 y 30 minutos para una densidad de corriente comprendida entre 0,7 y 4 A/dm².

20

4º.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual la temperatura de la electrolisis está comprendida entre 10 y 25º C.

25

5º.- Procedimiento según la reivindicación 1 en el cual la electrolisis se prosigue hasta que la película de óxido presenta un grosor del orden de 10 micras.

6º.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual la electrolisis se realiza en dos fases, siendo efectuada la segunda fase bajo una tensión inferior

30

304523



a la primera.

5 7^a.- Procedimiento según la reivindicación 6 en el cual la tensión de la segunda fase está comprendida entre 0,1 y 3 voltios durante un periodo comprendido entre 10 segundos y 20 minutos.

10 8^a.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual la electrolisis se realiza en dos fases sucesivas, efectuándose la segunda fase bajo una tensión inferior a la de la primera y con ayuda de un baño electrolítico de concentraciones en ácido oxidante y en iones fluoruro diferentes.

15 9^a.- Procedimiento según las reivindicaciones 1, 6 u 8 en el cual la electrolisis en una o dos fases se renueva varias veces.

10^a.- Procedimiento de decapado electrolítico del circonio y de sus aleaciones.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y para los fines que se acompañan.

20 La presente Memoria consta de doce hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

Madrid, 30 SEP. 1964

P.A.

Alfonso de...
Por...
304523

mvg/.-