



14 M

197002

OBJETO DE INVENCIÓN.

CASE 278 D.

197002

MEMORIA DESCRIPTIVA

sobre:

"Procedimiento para la fabricación de rectificadores
"por contacto, de superficies secas".

=====

SOLICITANTES:

WESTINGHOUSE BRAKE & SIGNAL COMPANY LIMITED,
domiciliados en 82 York Way, King's Cross,
LONDRES, Inglaterra.

=====

Este invento se refiere a la fabricación de
rectificadores por contacto, de superficies secas, y tiene
por objeto proporcionar rectificadores perfeccionados de
esta naturaleza, capaces de resistir temperaturas de trabajo
5. o funcionamiento relativamente elevadas.

El campo de aplicación de los tipos conocidos
de rectificadores por contacto, de superficies secas, tal
como los de selenio y óxido de cobre, queda limitado por
sus coeficientes negativos o elevados, temperatura-resisten-
10. cia y por su gran proporción de envejecimiento o desgaste

197002



a altas temperaturas. Estas características producen una disminución en la resistencia de retroceso del rectificador y un aumento en su resistencia de avance.

- Las propiedades de resistencia térmica de los
15. materiales cerámicos constituidos por bióxido de titanio y distintas proporciones de otros óxidos metálicos, se conocen desde hace mucho tiempo, y estas mezclas se emplean en alto grado en la fabricación de cuerpos cerámicos aislantes para condensadores. Sabido es también que, por
20. tratamientos térmicos adecuados, estos materiales cerámicos pueden adquirir un estado semi-conductor. Se han obtenido dispositivos asimétricos constituidos por un cuerpo de bióxido de titanio semi-conductor, a veces denominado bióxido de titanio "azul", provistos de electrodos de
25. plata volatilizados en superficies opuestas, uno de los cuales está en contacto directo con la plata mientras que el otro tiene una delgada película de un compuesto aislante, tal como sílice, entre él y el otro electrodo de plata. Este dispositivo proporciona relaciones de rectificación de hasta 100:1, pero su resistencia en la dirección de baja resistencia de la circulación de corriente es demasiado elevada para poder utilizarse el aparato en condiciones comerciales. Posteriormente se ha obtenido
30. un rectificador que comprende una placa de hierro sobre la cual se dispone una capa de bióxido de titanio y, encima de ésta, se aplica un contra-electrodo de plata. Este
35. rectificador, sin embargo, se ha comprobado que se desgasta o envejece en grado perjudicial, y que resulta de fabricación costosa.
40. En la solicitud de patente española nº 195.175, de



1950, se indica que parece existir un número limitado de metales entre los cuales puede seleccionarse el material necesario para el contra-electrodo, con objeto de usarle en un rectificador de bióxido de titanio y que, a condición

45. de escoger un material adecuado para el contra-electrodo, pueden obtenerse buenos rectificadores tratando una superficie de un cuerpo semi-conductor de bióxido de titanio, de composición no-estequiométrica, para compensar la deficiencia de oxígeno en esta superficie, y aplicar a la

50. misma el contra-electrodo.

Se ha comprobado también que pueden obtenerse rectificadores dotados de características todavía mejores si, en lugar de compensar solamente la deficiencia de oxígeno en la superficie del bióxido de titanio semi-conductor, se forma en o sobre dicha superficie una capa de barrera de un

55. titanato metálico y luego se aplica a la capa de barrera el contra-electrodo.

De acuerdo con este invento, un proceso para la fabricación de un rectificador por contacto, de superficies secas, incluye las etapas de obtener un cuerpo semi-conductor compuesto total o parcialmente de bióxido de titanio de composición no-estequiométrica dotado en o

60. sobre una de sus superficies de una capa de barrera de titanato metálico, y la de aplicar luego a esta capa un

65. contra-electrodo constituido total o principalmente por un metal elegido de un grupo formado por: talio, telurio, oro, paladio, plomo, bismuto, plata, cadmio, níquel, cobre, estaño, metales alcalinos, arsénico, antimonio, carbono, cobalto, galio, indio y hierro.

70. Con preferencia, el contra-electrodo está constituido

197002¹⁴ MAR



de total o principalmente por talio, telurio, oro, paladio, plomo y bismuto.

- Se hace constar que los titanatos metálicos están incluidos en la denominación "total o principalmente" de bióxido de titanio". En otros términos, el bióxido de titanio (TiO_2) puede encontrarse presente bien como compuesto de proporciones químicas definidas, tal como en un titanato metálico (por ejemplo $CuTiO_3$) o como mezcla indefinida de dos o más óxidos, (tal como $x(Cu O) + y(TiO_2)$) en el que x e y pueden tener cada uno un valor distinto de la unidad.
- 75.
- 80.

- El titanato puede formarse en o sobre la superficie de un cuerpo de bióxido de titanio semi-conductor, aplicando a esta superficie una sustancia que, al calentarse, reacciona con el bióxido de titanio, calentando el cuerpo en una atmósfera prácticamente libre de oxígeno, hasta que la reacción se haya verificado y enfriando luego en un medio portador de oxígeno, tal como por ejemplo, aire o peróxido de hidrógeno, y aplicando a continuación el contra-electrodo a la superficie del titanato resultante.
- 85.
- 90.

Por la denominación "prácticamente libre de oxígeno" se indica menos del 20% de oxígeno en volumen, pero se prefiere que la atmósfera en la que se realiza la calcificación esté lo más libre de oxígeno que sea posible.

- Como modificación del método anterior, la sustancia puede aplicarse a la superficie de un cuerpo de bióxido de titanio aislante, y todo ello someterse al mismo tratamiento térmico, llevándose a cabo el caldeo en una atmósfera capaz de reducir el bióxido de titanio, a continuación denominada "atmosfera reductora" con objeto de
- 95.
- 100.

- 5 - 197002 MAR.



reducir el bióxido de titanio a su estado no estequiométrico semi-conductor, mientras la reacción con la sustancia aplicada se realiza en su superficie.

105. Se cree que la reacción entre el bióxido de titanio y la sustancia aplicada, en cualquiera de las anteriores condiciones, da lugar a una capa de titanato metálico, *✓* falta de oxígeno y no-estequiométrico, que al enfriarse en el medio portador de oxígeno, pasa a su estado estequiométrico, formando así la capa de barrera deseada.

110. En otro método de aplicar este invento, la sustancia se aplica a la superficie de un cuerpo de titanio metálico que luego se trata por el mismo proceso térmico antes descrito. Para reducir la cantidad de titanio usado, puede depositarse una capa de este metal sobre la superficie de una placa o disco de un metal más económico, 115. tal como hierro o cobre, antes de la aplicación de la sustancia.

En cualquiera de los métodos anteriores puede emplearse cualquier sustancia que, por la aplicación de calor en presencia de oxígeno, reaccione con el titanio 120. o con el bióxido de titanio para formar un titanato metálico.

El cobre, tanto en su forma metálica, como en la de compuesto, ha demostrado que es muy adecuado 125. para el caso y, de acuerdo con una forma práctica de aplicación del invento, se deposita una capa de cobre sobre una superficie de un pan de bióxido de titanio en su forma semi-conductora. Luego se calienta todo ello en una atmósfera de hidrógeno a una temperatura de unos 130. 1.000° C., durante 1 a 15 minutos, según el espesor de

197002

- 6 -



- la capa de cobre, y luego se enfria en aire. Se aplica a continuación un contra-electrodo de talio, por pulverización y el rectificador se termina aplicando un electrodo de contacto adecuado, de modo conocido, a la superficie opuesta del pan u hoja de bióxido de titanio. El cobre puede depositarse en forma de cobre metálico o, por ejemplo, en forma de nitrato de cobre. En el último caso, el pan u hoja de bióxido de titanio puede sumergirse en una solución concentrada de nitrato de cobre y, después de extraer aquél, dejar secar la solución sobre la superficie del pan, para que quede una capa delgada de nitrato de cobre cristalino. A continuación se realiza el tratamiento térmico antes mencionado, y el contra-electrodo y el electrodo de contacto se aplican del modo corriente.
- 135.
- 140.
145. Se cree, pues, que, durante el caldeo, el cobre se difunde en el interior del bióxido de titanio y reacciona con él para formar un titanato de cobre, pero, a causa de la escasez de oxígeno en la atmósfera en que se realiza la calefacción, el titanato de cobre queda en un estado de carencia de oxígeno o no-estequiométrico y semi-conductor, y que el ulterior enfriamiento en el aire compensa esta deficiencia de oxígeno, por lo menos en la superficie del titanato de cobre, convirtiéndole en su forma estequiométrica, practicamente aislante o de alta resistencia, formando así
- 150.
155. la capa de barrera necesaria. Debe indicarse que para impedir que el bióxido de titanio semi-conductor retroceda a su forma de alta resistencia, durante el caldeo del pan u hoja es necesaria una atmósfera prácticamente libre de oxígeno.
160. Como antes se indicó, puede aplicarse el mismo procedimiento a un pan u hoja de bióxido de titanio en forma

14 MAR



197002

aislante, a condición de que el caldeo se lleve a cabo en una atmósfera reductora o de poca carga parcial de oxígeno, con objeto de convertir el bióxido de titanio a su forma semi-conductora.

165. Otras sustancias que pueden usarse en lugar del cobre o de los compuestos de cobre, son ciertos óxidos metálicos que, al aplicarlos a la superficie del pan u hoja y calentarlos a una temperatura elevada, dan lugar a la formación de titanatos. Como ejemplos de estos óxidos,

170. junto con la temperatura a que las reacciones se realizan, puede citarse el óxido de magnesio (725° C.), el óxido de cinc (700° C.), el monóxido de plomo (470° C.) y el óxido ferroso (700° C.). Se ha observado, sin embargo, que el óxido de aluminio y el óxido estármico no son adecuados para este proceso, probablemente a causa de su incapacidad para producir titanatos por esta reacción.

175. Otros compuestos adecuados son el hidrate sódico, que a una temperatura superior a 318° C., funde con el bióxido de titanio para formar titanate sódico; el carbonato sódico que funde con el bióxido de titanio a una temperatura superior a 850° C. para formar también titanato sódico; y el sulfato ácido de sodio que funde a una temperatura de 300° C., para formar sulfato de titanio.

180. Los haluros o sales haloideas de los metales, pueden usarse también de igual modo. Son ejemplos de haluros adecuados el cloruro de manganeso, el fluoruro de cinc, el cloruro de magnesio, el fluoruro de manganeso, el cloruro de sodio y el ioduro potásico. De estos, el cloruro de magnesio requiere la presencia de óxido de magnesio, mientras que el cloruro sódico y el ioduro potásico precisan la

185. 190.



presencia de oxígeno durante la calefacción.

Se ha comprobado que si se emplean compuestos portadores de oxígeno, debario, estroncio o calcio, el titanato metálico resultante está en su forma prácticamente aislante o de alta resistencia y, por tanto, no precisa el ser enfriado en un medio portador de oxígeno.

En el caso de un proceso en el que la substancia se aplique a la superficie de un cuerpo de titanio metálico, se cree que, al calentar, se forma una aleación o compuesto que, al enfriarse en el medio portador de oxígeno, se convierte en un titanato metálico de composición estequiométrica, prácticamente aislante o de alta resistencia, en la superficie, mientras que inmediatamente debajo de esta capa superficial se forma bióxido de titanio en un espesor dependiente de la profundidad de penetración del oxígeno en el interior del titanio.

De acuerdo con otra aplicación práctica de este invento, un cuerpo de un titanato metálico en su forma estequiométrica prácticamente aislante o de resistencia muy elevada, se reduce a su forma semi-conductora y no estequiométrica y luego se trata una superficie de dicho cuerpo para producir en o sobre la misma una capa del material en su forma estequiométrica prácticamente aislante o de alta resistencia, aplicándose a la superficie de esta capa un contra-electrodo de material previamente especificado.

Debe entenderse que la capa de barrera puede estar constituida por una mezcla de dos o más titanatos metálicos distintos obtenida bien por varios tratamientos térmicos sucesivos, cada uno según lo antes descrito, o bien por un tratamiento en el que se emplee, por ejemplo,

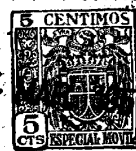


una aleación de dos metales o una mezcla de sus compuestos.

N O T A

225. 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 patente presentada en Inglaterra con fecha 22 de junio de 1950, nº 15607 ,
230. acogándose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que solicitamos Patente de Invención, por 20 años en España:
235. "Procedimiento para la fabricación de rectificadores por contacto, de superficies secas, caracterizado por lo siguiente:
- 1º.= Procedimiento para la fabricación de rectificadores por contacto, de superficies secas, caracterizado por comprender las fases de disponer un cuerpo semiconductor compuesto total o principalmente de bióxido de titanio de composición no-estequiométrica que tenga en o
240. sobre una de sus superficies una capa de barrera de titanato metálico y de aplicar a esta capa un contra-electrodo formado total o principalmente por un metal elegido de un
245. grupo constituido por: talio, telurio, oro, paladio, plomo, bismuto, plata, cadmio, níquel, cobre, estaño, metales alcalinos, arsénico, antimonio, carbono, cobalto, galio, indio y hierro.
250. 2º.= Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizado porque el contra-electro-

197002



do está constituido por talio, telurio, oro, paladio, plomo y bismuto.

255. 3º.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1ª o 2ª, caracterizado por aplicarse a una superficie de cuerpo semi-conductor una substancia que, por la aplicación de calor en presencia de oxígeno reacciona con el titanio o con el bióxido de titanio para formar un titanato metálico, que luego se calienta en una atmósfera prácticamente libre de oxígeno, hasta que la substancia y el bióxido de titanio reaccionan entre sí, enfriándose luego el cuerpo en un medio portador de oxígeno, por ejemplo, el aire o el peróxido de hidrógeno y aplicándose a continuación el contra electrodo a la superficie del titanato resultante.
260. 4º.- Procedimiento para la fabricación de rectificadores por contacto, de superficies secas, caracterizado por una modificación del procedimiento especificado en la reivindicación 3ª, variante en la que la substancia se aplica a la superficie de un cuerpo de bióxido de titanio aislante, y la calefacción del cuerpo y de la substancia se realiza en una atmósfera reductora.
270. 5º.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1ª o 2ª, caracterizado porque una substancia que por la aplicación de calor en presencia de oxígeno reacciona con el titanato para formar un titanato metálico, se aplica a la superficie de un cuerpo de titanio metálico y se calienta en una atmósfera prácticamente libre de oxígeno hasta que la substancia y el titanio reaccionan entre sí; el cuerpo se enfría luego en un medio portador de oxígeno, tal como por ejemplo el aire o el peróxido de
- 280.



hidrógeno, y el contra-electrodo se aplica a continuación a la superficie del titanato resultante.

285. 6^a.= Procedimiento, según lo especificado en las reivindicaciones 3^a, 4^a o 5^a, caracterizado porque la substancia es cobre o un compuesto de cobre.

7^a.= Procedimiento, según lo especificado en las reivindicaciones 3^a, 4^a o 5^a, caracterizado porque la substancia es nitrato de cobre.

290. 8^a.= Procedimiento, según lo especificado en las reivindicaciones 3^a, 4^a o 5^a, caracterizado porque la substancia es óxido magnésico, óxido de cinc, monóxido de plomo u óxido ferroso.

295. 9^a.= Procedimiento, según lo especificado en las reivindicaciones 3^a, 4^a y 5^a, caracterizado porque la substancia es hidrato sódico, carbonato sódico o sulfato ácido de sodio.

10^a.= Procedimiento, según lo especificado en las reivindicaciones 3^a, 4^a o 5^a, caracterizado porque la substancia es un haluro metálico.

300. 11^a.= Procedimiento, según lo especificado en las reivindicaciones 3^a, 4^a o 5^a, caracterizado porque la substancia es un compuesto portador de oxígeno, de bario, estroncio o calcio.

305. 12^a.= Procedimiento para la fabricación de rectificadores por contacto, de superficies secas, caracterizado por una modificación del procedimiento especificado en la reivindicación 11^a, variante en la que el cuerpo se enfría en una atmósfera prácticamente libre de oxígeno.

310. 13^a.= Procedimiento según lo especificado en las reivindicaciones 1^a o 2^a, caracterizado porque un cuerpo de



197002

315. titanato metálico en su forma prácticamente aislante se reduce a su forma semi-conductora y luego se trata una superficie del mismo para producir en o sobre esta superficie una capa del material en su forma prácticamente aislante, aplicándose a continuación el contra-electrodo a la superficie de esta capa.

320. 142.- Procedimiento para la fabricación de rectificadores por contacto, de superficies secas; tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria, que consta de doce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 14 de marzo de 1951.

WESTINGHOUSE BRAKE & SIGNAL COMPANY LIMITED.

P.P. de J. GOMEZ ACEBO y MODET

