

33300



PATENTE DE INVENCION

B. 1821.3.

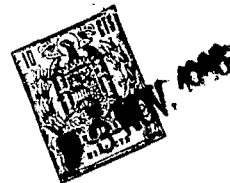
Memoria Descriptiva
sobre

"Procedimiento para la fabricación de un material cerámico conductor de la electricidad."

Solicitante: COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE, entidad francesa, residente en: 29, rue de la Fédération, PARIS 15^e, Francia.

El presente invento se refiere a materiales cerámicos refractarios a base de cromitas de tierras raras, así como a sus procedimientos de fabricación y a sus aplicaciones.

5. Sabido es que se utilizan, especialmente



para la fabricación de electrodos destinados a los convertidores de energía magnetohidrodinámicos, materiales cerámicos constituidos por cromitas de tierras raras, de fórmula general $RCrO_3$, en la cual R es un metal cualquiera de la familia de los lantánidos o el itrio. Estos materiales muy refractarios presenta la ventaja de una buena conductividad de tipo electrónico, que permite el funcionamiento de los electrodos de corriente continua a temperaturas elevadas. Son por otra parte buenos conductores a las temperaturas más reducidas, hasta en la temperatura ordinaria.

El presente invento tiende a mejorar también la conductividad de estos materiales cerámicos a temperatura muy elevada, a fin de facilitar la emisión electrónica en la superficie frontal caliente del electrodo sin dejar de conservar una buena conductividad en la superficie fría. Tiene por objeto igualmente permitir una fabricación más fácil de estos materiales y mejorar su estabilidad en funcionamiento a alta temperatura.

El invento propone a tal efecto un material cerámico constituido por material cerámico conductor de electricidad, caracterizado por el hecho de que está formado por cromitas de tierras raras y/o por itrio, y circonita, siendo la proporción de circonita superior a 5 % en moles y con preferencia del orden de 30 a 50 % mol. Según una variante, el material según el invento comprende igualmente óxidos de tierras raras, por ejemplo óxido de gadolinio.

El invento propone igualmente un procedimiento de fabricación de materiales cerámicos que se caracteriza esencialmente por el hecho de que comprende la trituración de cromitas de tierras raras, circonita y eventualmente óxidos de



tierras raras, la conformación de la mezcla de los productos triturados y su calcinado.

5. Según una forma de aplicación preferida de este procedimiento, los productos son triturados con una granulometría conveniente, la conformación se efectúa a una presión mecánica de al menos 2 t/cm^2 y el calcinado se realiza a una temperatura superior a 2000°C .

10. Según otra forma de realización, el procedimiento comprende la adición a los productos triturados de una mezcla sensiblemente estequiométrica de óxido crómico y de óxidos de tierras raras.

15. Esta mezcla de óxidos de cromo y de tierras raras puede obtenerse particularmente por co-precipitación de hidróxidos por amoníaco a partir de una mezcla, en proporciones sensiblemente estequiométricas, de soluciones acuosas de sales solubles de cromo y de tierras raras, y después calcinación de los hidróxidos. Las sales solubles están generalmente constituidas por cloruros y/o nitratos. Los precipitados se descomponen entre 300 y 400°C para dar los óxidos y agua.
20. La mezcla de óxido crómico y de óxidos de tierras raras añadida a las cromitas de tierras raras trituradas sirve de aglutinante y contribuye con la circona a facilitar la operación de calcinado.

25. En el caso particular del lantano, una ligera pérdida de óxido de lantano libre exige que la proporción de óxido de cromo Cr_2O_3 en el coprecipitado sea ligeramente superior a la proporción estequiométrica. Para una molécula de La_2O_3 , debe tenerse con preferencia 1,02 a 1,05 molécula de Cr_2O_3 .

30. La proporción en peso de dicha mezcla de óxidos



preparada por calcinación de hidróxidos coprecipitados con relación a las cromitas obtenidas por fusión o calcinación y trituradas está con preferencia comprendida entre 5 y 25 % mol. Permite bajar la temperatura de calcinación a una temperatura del orden de 1500° a 1650°C según la porosidad a obtener.

5. En el procedimiento objeto del invento, la calcinación de los hidróxidos, antes de mezclarlos con las cromitas trituradas, se conduce con preferencia a una temperatura comprendida entre 600 y 1200°C, lo cual permite, engendrando la formación de los granos de cromita, efectuar una mejor aglomeración en el curso de la calcinación posterior.

10. Puede también facilitarse la calcinación de los polvos de las mezclas trituradas de cromitas de tierra raras obtenidas por fusión o calcinación, de circonas y eventualmente de óxidos de tierras raras, procediendo a un ataque superficial y muy parcial de estos productos por el ácido nítrico.

15. La tabla adjunta indica las conductividades eléctricas a alta temperatura de diversos refractarios a base de circonas. Indica igualmente la conductividad eléctrica de la cromita de lantano, que permanece en el orden de 40 a 50 mho/m desde 1500°K hasta 2100°K.

20.

CONDUCTIVIDADES ELECTRICAS (mho/m)



Te K	1500	1800	1900	2000	2100	Electrolisis
ZrO ₂ 7 % Sm ₂ O ₃	16	47	62	79	100	nula
ZrO ₂ 25 % Gd ₂ O ₃	18	53	67	83	100	nula
ZrO ₂ 8 % Y ₂ O ₃	10	31	43	58	77	importante
CrO ₃ La	40	45	48	50	53	nula 0 = 33 1000° K
ZrO ₂ 21 % Nd ₂ O ₃	7	23	31	42	55	nula
ZrO ₂ 4 % CaO	4	16	21	28	36	parcial
ZrO ₂ 15 % Gd ₂ O ₃	11	22	25	27	29	nula
ZrO ₂	0,5	1,2	2,2	6	25	nula
ZrO ₂ 80 % ZrO ₃ Sr	0,36	1,6	2,5	5	10	nula
ZrO ₂ 33 % CrO ₃ La	20	30	35	50	70	nula 0 = 5 1000° K
ZrO ₂ 16 % Gd ₂ O ₃ 33 % CrO ₃ La	14	30	40	52	71	nula 0 = 7,5 1000° K



Esta tabla pone de manifiesto las fuertes conductividades eléctricas, a 2000/2100° K, de las mezclas de circona y de óxidos de tierras raras, presentando sin embargo estos productos una conductividad mucho más escasa en las

5. temperaturas del orden de 1500° K. Por otra parte, se ha comprobado la destrucción por electrólisis de los electrodos que comprenden circona estabilizada en forma cúbica, por adiciones de coque por ejemplo, lo cual hace imposible su utilización en corriente continua.

10. Resulta notable que los materiales cerámicos según el invento sean capaces de soportar sin daño un caldeo hasta temperaturas que pueden alcanzar 2000° K, esto pese a la presencia de una fuerte proporción de circona utilizada en forma monoclinica y que experimenten a 1000° aproximadamente

15. una transformación alotrópica para pasar en forma cuadrática.

Los materiales cerámicos según el invento presentan igualmente la ventaja de conservar una conductividad del orden de 40 a 50 mho/m entre la temperatura ordinaria y 1550° K. aproximadamente, presentando en las temperaturas superiores una conductividad creciente que alcanza aproximadamente

20. 100 mho/m hacia 1900 a 2000° K.

La figura 1 anexa muestra las variaciones, en función de la temperatura en °C (en abscisas) y del logaritmo de la conductividad eléctrica, en mho/m (en ordenadas) de los materiales siguientes:

25.

Curva 1 : cromita de lantano CrO_3La

Curva 2 : circona ZrO_2

Curva 3 : ZrO_3Cr

Curva 4 : ZrO_3Ca

30.

Curva 5 : $\text{ZrO}_2 + 10\% \text{ mol } \text{Y}_2\text{O}_3$



Curva 6 : ZrO_2 + 25 % mol Gd_2O_3

Curva 7 : ZrO_2 + 21 % mol Nd_2O_3

Curva 8 : ZrO_2 + 13 % mol La_2O_3

Curva 9 : ZrO_2 + 33 % mol CrO_3La

5. Curva 10 : (ZrO_2 + 16 % mol Gd_2O_3) + 33 % mol CrO_3La

Se comprueba en esta figura el levantamien-

to de la curva de las conductividades eléctricas, por encima de $1550^\circ K$, en el caso de las mezclas según el invento (curvas 9 y 10).

10. Las propiedades del material cerámico objeto del invento le hacen muy particularmente apto para su aplicación en la fabricación de electrodos para generador de energía por magnetohidrodinámica. Sabido es en efecto que en estos generadores los electrodos deben establecer una conexión eléctrica entre gases de combustión a muy alta temperatura que contienen una simiente alcalina y un conductor a baja temperatura. Los electrodos deben pues ser capaces de soportar temperaturas muy elevadas (del orden de $2000^\circ K$), ser químicamente inertes y presentar una conductividad eléctrica superior a la del plasma formado por los gases de combustión y la simiente alcalina, siendo la conductividad de este última del orden de 10 mho/cm .
- 15.
- 20.

25. La buena conductividad eléctrica del material cerámico objeto del invento constituye una ventaja primordial en esta aplicación. En efecto, siendo esta conductividad importante hasta la temperatura ambiente, permanece, en la superficie fría del electrodo, suficiente para evitar el empleo de los relés eléctricos previstos en los electrodos clásicos: estos relés debían fabricarse de metales nobles, costosos, por ejemplo de platino, siendo su misión la de conducir la
- 30.



electricidad desde la superficie caliente del electrodo en contacto con el plasma hasta la caja soporte, enfriada por circulación de agua, que sirve de traída de corriente.

5. Otra ventaja del material objeto del invento, con respecto particularmente a las cromitas de tierras raras solas, reside en el aumento de la conductividad (de 50 a 100 mho/m aproximadamente) entre 1550° K y 2000° K. Esta propiedad permite realizar, en la superficie frontal caliente del electrodo, excelentes contactos eléctricos con los gases ionizados, lo cual conduce a una importante reducción de la caída de tensión al nivel de estos contactos.

Sin embargo, las ventajas del material cerámico según el invento no se refiere tan sólo a su buena conductividad.

15. Además, el material según el invento permite alcanzar temperaturas de funcionamiento más elevadas que los materiales anteriores, sin tener que temer fenómenos de electrólisis: la conductividad del material, constituido por cromitas de tierras raras, circona (monoclínica ó cuadrática pero no cúbica y eventualmente por óxidos de tierras raras, en particular Sm_2O_3 , Gd_2O_3 , Nd_2O_3) es de tipo electrónico y no se produce ningún fenómeno de polarización que podría conducir a la destrucción de los electrodos en las condiciones normales de funcionamiento de un convertidor magnetohidrodinámico, en generación de corriente continua.

20. La ausencia de disociación del material según el invento permite hacer funcionar los electrodos a temperaturas de superficie caliente superior de 2000° K si bien ésta temperatura debe limitarse a 1800° K aproximadamente cuando se utiliza cromitas de tierras raras solas.
- 25.
- 30.



Por último, la presencia de circona facilita la calcinación de las cromitas de tierras raras. Esta calcinación puede pues efectuarse a temperatura más baja para una misma porosidad del material finalmente obtenido.

5. Otra aplicación particularmente interesante del material cerámico objeto del invento se refiere a la fabricación de elementos de caldeo eléctrico capaces de funcionar a temperaturas muy elevadas, incluso en atmósfera oxidante. Estas temperaturas, que estaban limitadas a 1700°C para las resistencias de platino ó de platino rodado, puede alcanzar 2200°C ó incluso valores superiores. Por otra parte, no es necesario calentar el elemento conductor antes de su puesta bajo tensión, como es el caso por ejemplo cuando se utilizan elementos a base de circona estabilizada a la cal o al magnesio, no siendo estos últimos conductores a la temperatura ordinaria.
- 10.
- 15.

- Se indican a continuación dos formas de realización particulares de elementos de calefacción eléctrica según el invento. Debe quedar bien entendido sin embargo que se trata de ejemplos facilitados a título indicativo y en absoluto limitativo.
- 20.

- En un primer caso, un tubo de material cerámico constituido de cromita de lantano en mezcla con 30 a 50 % de circona monoclinica, eventualmente adicionada con óxidos de tierras raras, se utiliza como suscepter en el interior de una espiral de cobre enfriado por circulación de agua y sometida a la influencia de un generador eléctrico de alta frecuencia. Se prevé un aislamiento térmico conveniente en el espacio anular entre la espiral de cobre y el tubo cerámico. Se constituye de este modo un horno de
- 25.
- 30.



inducción de alta frecuencia que funciona a elevada temperatura en una atmósfera de aire. La temperatura del tubo cerámico puede alcanzar valores superiores a 2200°C.

5. En el segundo ejemplo considerado, el material cerámico se utiliza en forma de elementos de caldeo por efecto Joule en recintos cerrados, ó simplemente como elemento radiante, en presencia de aire. Se constituye por ejemplo con el material cerámico un vástago cilíndrico macizo, de un diámetro mayor en ambos extremos, y se fijan los inducidos metálicos de corriente en estas zonas menos calientes.
10. Los inducidos de corriente pueden eventualmente estar enfriados por circulación interna de agua ó por cualquier medio conocido.

N O T A

15. 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
20. que el invento se refiere a una solicitud de patente presentada en Francia, con fecha 3 de noviembre de 1965, nº PV. 37.150, acogándose, 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
25. solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: "PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION DE UN MATERIAL CERAMICO CONDUCTOR DE LA ELECTRICIDAD"; caracterizándose por lo siguiente:
30. 1.- Procedimiento para la fabricación de un material cerámico conductor de la electricidad, caracterizado



- porque comprende la trituración de cromitas de tierras raras y de circonita en proporción superior a 5 % moles con una granulometría inferior a 100 micras, la conformación de los productos triturados bajo una presión mecánica de al menos 2 t/cm², y la calcinación de la mezcla de los productos triturados a una temperatura al menos igual a 2000°C.
5. 2.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende además la adición a la circonita de 5 a 25 % moles de óxidos de tierras raras.
10. 3.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende la adición a los productos triturados de una proporción comprendida entre 5 y 25% moles de una mezcla de óxido crómico y de óxido de tierras raras en proporciones sensiblemente estequiométricas, obteniéndose dicha mezcla por coprecipitación por amoníaco de los hidróxidos a partir de una mezcla en proporciones sensiblemente estequiométricas de soluciones acuosas de sales solubles, y calcinación de los hidróxidos a una temperatura superior a 300°C
15. 4.- Procedimiento, según la reivindicación 3, caracterizado porque la mezcla de hidróxidos ó de óxidos de cromo y de tierras raras se calcina a una temperatura comprendida entre 600 y 1200°C antes de añadirsele a los productos triturados.
20. 5.- Procedimiento para la fabricación de un material cerámico conductor de la electricidad, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.
25. Esta Memoria consta de once hojas escritas a máquina por una sola cara.
- 30.

Madrid,

3 NOV. 1966

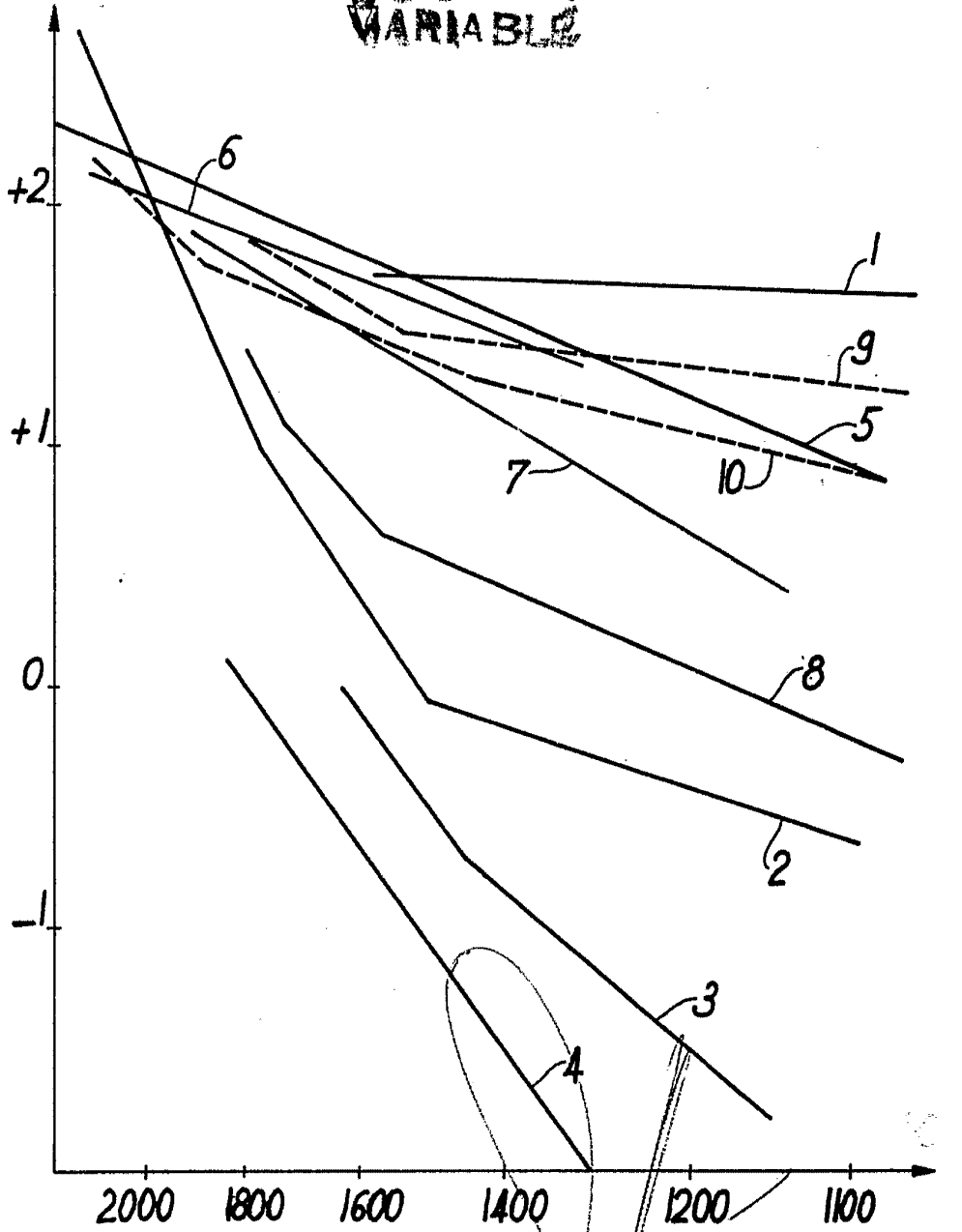
COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE,

J. GOMEZ ACEDO Y MODER

p. p. Firmado: F. Hernández Roldán



LOCALA VARIABLE



Madrid 3 NOV. 1966

A. GOMEZ ACERO Y NODET
D. P. FERRER