

338246

PATENTE DE INVENCION

B.1727.3

=====



338246

Memoria Descriptiva

sobre:

"PROCEDIMIENTOS PARA LA PREPARACION DE CUERPOS
CERAMICOS CONDUCTORES".

Solicitante:

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

Este invento tiene por objeto un material
cerámico eléctricamente conductor, que puede servir
especialmente para la obtención de electrodos para
convertir magnetohidrodinámicos.

5. Los electrodos colocados en un canal de



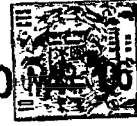
convertidor magnetohidrodinámico, se hallan sometidos, por su cara frontal, a la acción de gases oxidantes de temperatura elevada (2000 a 3000°K), que circulan a velocidades importantes cargados de "semens" alcalinos y por consiguien-

5. te ionizados. Estos gases llegan a ser el asiento de una fuerza electromotriz y de una corriente continua, cuando se aplica un campo magnético perpendicularmente a su recorrido y en una dirección paralela a las caras de los electrodos.

10. Estos, deben por lo tanto resistir a las condiciones severas de funcionamiento introducidas por el gas caliente sembrado, y al paso de una corriente continua intensa que provocan fenómenos de electrólisis en todo conductor del tipo iónico. Han de presentar, especialmente, una buena resistencia piros cópica, resistencias elevadas a la oxidación, a la corrosión química, a la erosión y a los esfuerzos físico-químicos.

20. Para la obtención de electrodos de esta naturaleza, se ha pensado en utilizar óxidos refractarios tales como la zircona o la torina estabilizadas con un cierto porcentaje de óxido de calcio, de óxido de itrio o de óxido de tierras raras. Estos óxidos estabilizadores crean, en las redes cristalinas de la zircona o de la torina, lagunas de iones que hacen estos óxidos conductores a temperatura elevada. Por esta razón, la zircona estabilizada con cal o con
25. óxido de itrio, conduce la electricidad desde 1500°K para proporciones de estabilizantes próximas a 10% molar.

30. Sin embargo, el carácter iónico de esta conductividad, somete mas o menos rápidamente un electrodo estabilizado a tensión continua, como es el caso en la conversión magnetohidrodinámica, a una electrólisis que modifica la



constitución química del conjunto, y por tanto su cohesión cerámica, lo cual implica su destrucción.

5. Por el contrario, la zircona pura presenta un mecanismo de conducción electrónico y sería ciertamente el material ideal para la obtención de electrodos para canal de conversión M.H.D., si no experimentará, alrededor de 1400°K, una transformación cristalina con una variación brusca del coeficiente de dilatación lineal, lo cual implica la fisuración de las piezas cerámicas constituidas por este óxido.
- 10.

Los Solicitantes han tratado de evitar los efectos destructores debidos a la transformación cristalina de la zircona, cuando ésta se eleva a alta temperatura.

15. Este invento tiene por objeto un nuevo material cerámico eléctricamente conductor, caracterizado por estar constituido por zircona monoclinica asociada a uno o varios cerámicos refractarios que tengan una conductividad electrónica.

20. La o las cerámicas refractarias, desempeñan el papel de diluyentes y permiten a la zircona dilatarse sin destrucción de los cuerpos cerámicos. Se dispone así de una cerámica cuya conductividad electronica, bajo una tensión continua de prolongada duración, queda sensiblmente inalterada.

25. Las cerámicas refractarias asociadas a la zircona monoclinica, están constituidas por los zirconatos tales como por ejemplo el zirconato de estroncio, o los zirconatos de calcio o de bario.

30. El zirconato de estroncio ofrece la ventaja de ser un compuesto muy estable y bien definido, buen aislante

338246



131

eléctrico hasta una temperatura del orden de 1900°K. Más allá de esta temperatura, su conductividad eléctrica aumenta, pero permanece electrónica, lo mismo ocurre para la zircona monoclinica que es sin embargo conductora a temperatura inferior.

5. Mezclando en proporciones convenientes zirconato de estroncio SrZrO_3 y zircona monoclinica ZrO_2 , se obtiene un fritado en la que las variaciones de volumen de la zircona monoclinica se transforman en cuadrática, y al contrario, se reducen por su asociación al zirconato de estroncio. Esta asociación zircona monoclinica-zirconato, conduce a piezas cerámicas homogéneas y perfectas, que presentan una conductividad electrónica ya apreciable a una temperatura de 1600°K (5 a 10 mho.m). A título de ejemplo, puede indicarse que han dado buenos resultados mezclas en las proporciones siguientes: 95, 90, 85, 80, 70, 60% molar de SrZrO_3 o de CaZrO_3 para 5, 10, 15, 20, 30 y 40 moles de ZrO_2 .

- De acuerdo con una disposición especial de este invento, se añade a la mezcla zircona monoclinica cerámica refractaria, pequeñas proporciones de metales suficientemente refractarios y relativamente poco sensibles a la oxidación, tales como el níquel, el cromo, el titanio. Esta adición tiene por efecto aumentar la conductividad eléctrica del material cerámico, dado el carácter de impurezas que tienen estas pequeñas adiciones. Facilita, además, el fritado y permite una mejor cohesión del conjunto. Estos metales han de añadirse a la mezcla zircona monoclinica-zirconato de estroncio, en proporciones generalmente comprendidas entre 0,5 y 2%. De modo preferencial, la zircona monoclinica, el zirconato de
- 20.
- 25.
- 30.



estroncio o el zirconato de calcio y el metal, se mezclan en proporciones de 40% molar para la zircona monoclinica, de 60% molar para el zirconato de estroncio o de calcio, y de 1% en peso del conjunto anterior, para el metal.

5. La preparación del material cerámico de acuerdo con este invento, puede hacerse de distintos modos.

Primero, y en cada uno de los casos, conviene machacar cada uno de los productos de partida en machacador de bolas de alúmina, a una granulometría inferior o igual a 5 micrones, y mezclar íntimamente en proporciones definidas los productos machacados, primero por un remachacado de la mezcla en el machacador de bolas, y luego en un malaxador de contracorriente.

10.

En un primer método de obtención, los polvos humedecidos con 4-5% de agua se adicionan a un aglomerante orgánico y se comprimen en un molde de acero, a las formas deseadas y bajo una presión de 1 a 5 toneladas/cm². Las piezas comprimidas se fritan inmediatamente en un horno de aire, hasta 1750°C.

15.

20.

En un segundo método de obtención, los mismos polvos se comprimen en la prensa isostática y luego se fritan como antes se indicó.

25.

En un tercer método de obtención, se procede a una fusión de los polvos en un horno de arco o de plasma a 2500-3000°C, con colada en molde de arena de fundición especial.

30.

En la figura adjunta se han representado las variaciones de los coeficientes de dilatación de la zircona pura y de materiales cerámicos de acuerdo con este invento. La curva I representa la variación del coeficiente de dila-

-6-
338246



tación de la zircona pura, la curva II la de un material cerámico constituido por 60% de zirconato de estroncio, 40% de zircona y 1% de níquel, y la curva III, la de un material cerámico constituido por 90% de zirconato de calcio y 10 % de zircona. La curva I muestra la variación brusca del coeficiente de dilatación lineal de la zircona pura para una temperatura superior a 1000°C, cuando los materiales cerámicos de acuerdo con este invento ofrecen una buena estabilidad dimensional.

5.

10.

N O T A

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 ha de señalarse que la presente invención corresponde a una solicitud de patente presentada en Francia, con fecha y número siguiente: 21 de marzo de 1.966, nº PV.54.359, acogándose por lo tanto a los beneficios establecidos en los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España sobre: Procedimientos para la preparación de cuerpos cerámicos conductores, caracterizándose por lo siguiente:

15.

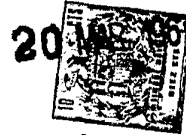
20.

25.

1.- Procedimiento para la preparación de cuerpos cerámicos conductores utilizables principalmente para la manufactura de electrodos destinados para servir en un canal de conversión magnetohidrodinámica, caracterizado porque comprende triturar zircona monoclinica, y una o varias cerámicas refractarias, que presentan una conductividad

30.

338246



- electrónica, por separado, a una granulometría inferior o igual a 5 micrones, mezclar intimamente y en proporciones definidas dichos polvos triturados, adicionar agua y un aglomerante orgánico, prensar en un molde a la forma deseada bajo una presión de 1 a 5 toneladas por cm² y fritar dichos cuerpos moldeados en un horno de arco hasta una temperatura del orden de 1750°C.
- 5.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque la cerámica refractaria se elige del grupo constituido por el zirconato de estroncio, calcio y bario.
- 10.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se adiciona al polvo triturado entre un 0,5 y un 2% de un metal refractario tal como níquel, cromo y titanio.
- 15.
- 4.- Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque las proporciones en que se mezclan dichos polvos triturados son del orden de 40% molar de zircona monoclinica, 60% molar de zirconato de estroncio o de calcio y un 1% en peso de un metal refractario.
- 20.
- 5.- Procedimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque la mezcla de polvos se prensa en la prensa isostática y se fritada al aire hasta una temperatura del orden de 1750°C.
- 25.
- 6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los polvos se funden en un horno de arco o de plasma a una temperatura comprendida entre 2500 y 3000°C, con colada en molde de arena de fundición.
- 30.
- 7.- Procedimiento para la preparación de cuerpos cerámicos conductores, tal y como quedan sustancialmente descritos en la presente Memoria, e ilustrados en

33824620



el adjunto dibujo.

La presente Memoria consta de ocho hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

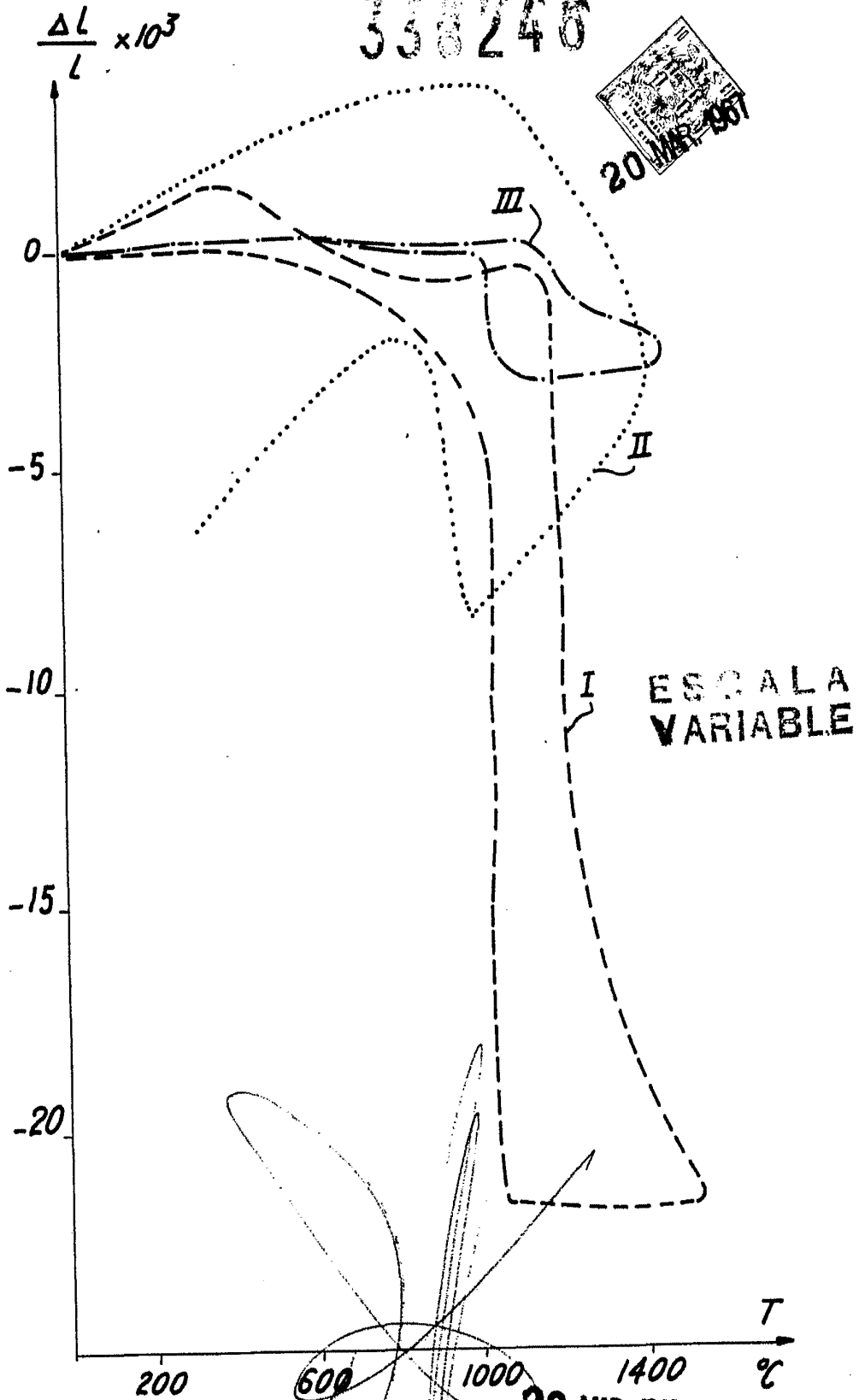
20 MAR. 1967

COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE,

J. GOMEZ ACEBO Y MODET
p. p. Firmado: F. Hernández Ruiz

338246

20 MAR. 1967



ESCALA VARIABLE

20 MAR. 1967

Madrid
J. GONZALEZ ACEBO Y MODET
F. p. Firmador: F. Hernández Ruiz