

P.- 37.464

350250

BA.. 2178-3 AT/MD

19 FEB. 1968

Memoria descriptiva



para solicitar PATENTE DE INVENCION en ESPAÑA por 20 años

a nombre de COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE

entidad / ~~nacionalidad~~ francesa

con domicilio en 29, rue de la Fédération, París, Francia

por: "MEJORAS INTRODUCIDAS EN LA FABRICACION DE PIEZAS
CERAMICAS PARA ELECTRODO" (Clase Internacional HO1b
HO2n)

19 FEB



5 La presente invención de Anne Marie Barbier de Anthony, Marc Foex y David Yerouchalmi se refiere a las piezas cerámicas utilizables para la fabricación de electrodos que funcionan a alta temperatura y particularmente de electrodos de convertidor magnetohidrodinámico (en abreviatura MHD).

10 Se refiere de manera más precisa a las piezas cerámicas para electrodos una parte al menos de las cuales contiene una cromita de tierras raras, de forma R_3CrO_3 , en la cual R designa el elemento de las tierras raras.

15 Estas piezas presentaban sobre las anteriormente utilizadas diversas ventajas, y particularmente la de conservar una conductividad relativamente elevada a temperaturas alejadas de su punto de fusión. Ahora bien, se sabe que en funcionamiento los electrodos MHD tienen una cara llevada a muy alta temperatura (la que está en contacto con los gases calientes ionizados) y, del lado opuesto, una cara a temperatura menos elevada, generalmente refrigerada por circulación de un agente refrigerante.

20 Las piezas constituidas en cromita presentan sin embargo un inconveniente, molesto en ciertos casos: las cromitas de tierras raras presentan, en las condiciones de empleo usuales en MHD, una velocidad de vaporización bastante elevada y, en particular, una separación preferente de óxido de cromo. Esta propiedad limita a menudo las temperaturas de utilización a un valor relativamente poco elevado o implica - si se opera a temperaturas más altas - duraciones de vida cortas, incompatibles



con el empleo de una central MHD prevista para un funcionamiento de 10000 horas.

La presente invención apunta especialmente a etenuar o a eliminar ese inconveniente y a realizar piezas para electrodos constituidas, al menos en su parte llevada a muy alta temperatura, por un producto cuya velocidad de vaporización es reducida, y esto conservando al propio tiempo una buena conductividad en la proximidad de la cara refrigerada.

Con este fin, la invención propone una pieza cerámica para electrodo, caracterizada porque está constituida al menos parcialmente por una solución sólida de dos óxidos mixtos, de estructura de perovskita, que responde a la fórmula ABO_3 en la cual A es un metal alcalino-térreo o un elemento de las tierras raras y B es un metal diferente de A, siendo uno de los óxidos mixtos una cromita de tierras raras de fórmula general $R CrO_3$, en la cual R designa un elemento perteneciente al grupo de las tierras raras.

Los óxidos mixtos que son añadidos a la cromita de tierras raras para disminuir su volatilidad, son compuestos refractarios no conductores, que presentan una estructura semejante a la de las cromitas $R CrO_3$: son susceptibles de disolver en estado sólido cantidades importantes de cromita de tierras raras. La presencia de las cromitas confiere a la pieza así formada una conductividad eléctrica elevada en las condiciones de empleo y el óxido de cromo, que ha penetrado en las piezas en forma diluida y fijado por algunos de los compuestos, se vaporiza mucho menos que a partir de la cromita pura.



10 A título de ejemplos de óxidos mixtos utiliza-
dos según la invención, en solución sólida con las cro-
mitas de tierras raras, y especialmente la cromita de lan-
tano, se pueden citar los circonatos alcalino-térreos y
5 los aluminatos de tierras raras. De manera más general,
se puede considerar especialmente el empleo de los com-
puestos siguientes en asociación con las cromitas de tie-
rras raras (no siendo esta lista evidentemente limitati-
va):

10 a) aluminatos de tierras raras $R Al O_3$ (en par-
ticular aluminato de lantano $La Al O_3$, que es el más re-
fractario de la serie y cuyo punto de fusión es de apro-
ximadamente $2100^{\circ}C$.

15 b) circonatos alcalino-térreos, $A Zr O_3$, tales
como $Ca Zr O_3$, $Sr Zr O_3$ y $Ba Zr O_3$. En este grupo el
circonato de estroncio $Sr Zr O_3$ es particularmente ven-
tajoso pues su punto de fusión en estado puro alcanza
o sobrepasa $2750^{\circ}C$ y disuelve en estado sólido fuertes
20 contenidos de cromita de lantano, sin que haya aparición
notable de otras fases.

c) hafnatos alcalino-térreos $A Hf O_3$

d) titanatos alcalino-térreos $A Ti O_3$

e) estannatos alcalino-térreos $A Sn O_3$

25 f) diversos compuestos formados por el dióxido
de cerio y los óxidos alcalinos-térreos.

Es evidentemente posible y algunas veces prefe-
rible bien asociar varios de los compuestos anteriores
en el producto constitutivo de la pieza, bien no utilizar
los compuestos añadidos a la cromita de tierras raras
30 bajo su forma estequiométrica. Si por ejemplo se utiliza



el circonato de estroncio (uno de los más refractarios entre los compuestos utilizables), se puede prever un exceso de circona con relación al óxido de estroncio o inversamente.

5 Los productos constituidos por las soluciones sólidas definidas antes son en frío mucho menos conductores de la electricidad que la cromita de lantano pura, pero su conductividad aumenta rápidamente con la temperatura y se han observado a alta temperatura valores elevados, Los efectos de vaporización son, a temperatura igual
10 mucho más pequeños que con la cromita de lantano pura, debido no solamente a la dilución de esta última, sino también al frenado de la volatilización y de la separación de óxido de cromo, provocado por la adición del compuesto.
15

A título de ejemplos de productos para electrodos según la invención, se puede citar la solución sólida saturada constituida por circonato de estroncio Sr Zr O_3 y por cromita de lantano Zr Cr O_3 : en la solución
20 sólida el circonato de estroncio Sr Zr O_3 está presente en gran proporción y rebaja a un valor reducido la volatilidad del óxido de cromo.

Un ensayo comparativo de velocidad de evaporación efectuado a 2300°C en una atmósfera compuesta por
25 mitad de argón y por mitad de aire ha mostrado que la cromita de lantano Cr La O_3 era 14 veces más volátil que la solución sólida realizada a partir de la mezcla que comprende 90 moléculas de circonato de estroncio (Zr Sr O_3) por 10 moléculas de cromita de lantano (Cr La O_3). La
30 mayor parte del producto volatilizado era óxido de cromo.



A título de comparación, es preciso aún notar que Cr_2O_3 es en las mismas condiciones 12 veces más volátil que Cr_3LaO_3 .

Resultados similares se han obtenido con piezas cerámicas constituidas:

- a) de 50% mol. Cr_2O_3 La por 50% mol. ZrO_2 Sr.
- b) de 20% mol. Cr_2O_3 La por 80% mol. ZrO_2 Sr.
- c) o de 33% mol. Cr_2O_3 La por 66% mol. ZrO_2 Sr.

Las características de conductividad de una mezcla equimolecular de cromita de lantano y de circonato de estroncio son indicadas a continuación y comparadas con las de la cromita de lantano sola y del circonato de estroncio solo.

	Cr_2O_3 La	ZrO_2 Sr	Mezcla
- <u>conductividad eléctrica</u> -			
mho.m			
a 1000° K	60	0,005	1
a 1500° K	80	0,2	8
- <u>proporción de conducción iónica</u> -			
a 1200° K	1%	50%	1%

Se observa que a pesar de la presencia de 50% mol. de circonato de estroncio, la mezcla conserva el carácter de la conductividad de la cromita de lantano, del tipo electrónico, como conviene para evitar los fenómenos de electrólisis en un convertidor MHD de corriente continua.

Por otra parte, gracias a la cromita de lantano, la mezcla es conductora incluso a baja temperatura,



contrariamente al circonato de estroncio.

5 Las piezas cerámicas según la invención son
pués ventajosamente utilizadas para constituir electrodos
de convertidor MHD cuya cara, en contacto con los gases
ionizados, queda llevada a muy alta temperatura, mientras
que la cara opuesta es refrigerada a una temperatura me -
nos elevada.

10 Al variar con la temperatura las propiedades
de las cerámicas, es a menudo interesante constituir los
electrodos MHD con varias capas de naturaleza diferente,
solidarias unas de otras.

15 Sin embargo, es preciso entonces que las capas
superpuestas no sean susceptibles de conducir a alta tem-
peratura a la formación de eutécticos de punto de fusión
netamente inferior al de los materiales iniciales. Es pre-
ciso así mismo evitar que una contaminación recíproca de
capas sucesivas provoque importantes modificaciones de
sus propiedades. Estos imperativos son respetados en las
piezas cerámicas según la invención constituyendo las di-
20 ferentes capas con una solución sólida de dos óxidos mix-
tos de estructura de perovskita, de composición variable
de una capa a la otra.

25 Los óxidos utilizados en este caso, pertenecien-
tes todos a una misma familia cristalina, son suscepti-
bles de dar soluciones sólidas unos con otros en amplios
dominios, lo que permite evitar la formación de eutécti-
cos molestos.

30 Una ligera difusión puede producirse sin que l
el carácter refractario de la cerámica sea demasiado afec-
tado por ello y además estos efectos de difusión quedan



limitados durante los tratamientos prolongados.

A título de ejemplo, una cerámica según la invención, que constituye un electrodo de convertidor MHD, tiene varias capas solidarias unas de las otras, constituidas por una solución sólida de cromita de lantano con un óxido mixto de tipo perovskita ABO_3 , con una proporción de cromita de tierras raras cada vez más importante al alejarse de la cara del electrodo a muy alta temperatura y al aproximarse a la cara refrigerada, hasta estar constituidas por cromita de tierras raras puras.

Se aprovecha así la buena conductividad de la cromita de lantano a la temperatura de la cara refrigerada, siendo entonces despreciable la volatilización del óxido de cromo.

Se puede igualmente evitar el empleo de las cromitas de tierras raras en las zonas más calientes, constituyendo estas con soluciones sólidas de óxidos mixto con estructura de tipo perovskita conductoras en caliente. Así, las capas situadas en la proximidad de la cara del electrodo llevada a muy alta temperatura, están ventajosamente constituidas:

a) por una solución sólida de un circonato alcalino-térreo y especialmente circonato de estroncio, con un aluminato de tierras raras, tal como $AlLaO_3$, b) o por una solución sólida de circonato alcalino-térreo especialmente de estroncio y de un óxido de dos elementos diferentes del grupo de las tierras raras (por ejemplo óxido de lantano La_2O_3 y óxido de iterbio Yb_2O_3).

Las piezas según la invención pueden ser preparadas por cualquier procedimiento conocido. Se puede en



particular fundir el conjunto de los constituyentes en las proporciones deseadas, triturar los bloques obtenidos después de enfriamiento y efectuar una sinterización de las piezas previamente formadas por compresión o mantenidas en compresión, por cocción a una temperatura conveniente. Se puede igualmente considerar el empleo, como aglomerante de los productos precedentes, del producto dividido obtenido por evaporación rápida de una mezcla de sales solubles (nitratos, por ejemplo, en proporciones convenientes).

Para solidarizar varias capas de composiciones diferentes, se puede utilizar en particular el procedimiento siguiente: pastillas que tienen diferentes contenidos en cromita de lantano son clasificadas por orden de contenido creciente en Cr La O de manera que dos pastillas próximas tengan composiciones relativamente próximas. El conjunto de las pastillas así clasificadas y apiladas es sometido a una compresión, después llevado a una temperatura suficiente para realizar un bloque bien soldado. Si las pastillas han sido ya cocidas separadamente, se puede introducir entre dos pastillas próximas una pequeña cantidad de producto crudo, de composición comprendida entre las de estas pastillas, antes de proceder ya sea a una compresión seguida de una cocción, bien sea a una cocción bajo presión.

Las piezas cerámicas para electrodo de acuerdo con la invención conservan a alta temperatura buenas características: excelente conductividad eléctrica: pequeña conductividad térmica, muy inferior a la de los metales y aleaciones metálicas (lo que permite mantener a tempe-



5 ratura elevada la cara frontal de los electrodos en contacto con los gases calientes); ausencia de transformaciones alotrópicas susceptibles de provocar, por bruscos cambios de volumen, la rotura de las piezas; conductividad de naturaleza electrónica.

La presente solicitud que corresponde a la presentada en Francia el día 8 de Febrero de 1.967, bajo el núm. P.V. 94.180, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10 N O T A

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

15 1.- Mejoras introducidas en la fabricación de piezas cerámicas para electrodo, caracterizadas porque dichas piezas están constituidas al menos parcialmente por una solución sólida de dos óxidos mixtos, de estructura de perovskita, que responde a la fórmula ABO_3 en la cual A es un metal alcalino-térreo o un elemento de las tierras raras y B es un metal diferente de A, siendo

14.2.68



uno de los óxidos mixtos una cromita de tierras raras de formula general $R Cr O_3$, en la cual R designa un elemento perteneciente al grupo de las tierras raras.

5 2.- Mejoras según la reivindicación 1, según las cuales el otro de dichos óxidos mixtos está elegido en el grupo constituido por los aluminatos de tierras raras, los circonatos alcalino-térreos, los afniatos alcalino-térreos, los estannatos alcalino-térreos y los diversos compuestos formados por el bióxido de cerio y los
10 óxidos alcalino-térreos.

3.- Mejoras según la reivindicación 1, según las cuales el otro de dichos óxidos mixtos es el circonato de estroncio $Sr Zr O_3$.

15 4.- Mejoras según una cualquiera de las reivindicaciones 1, 2 ó 3, según las cuales dicha solución sólida contiene de 10 a 60 % en moles de cromita de tierras raras.

20 5.- Mejoras según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que constituye un electrodo de convertidor MHD, caracterizadas porque dichas piezas comprenden varias capas solidarias unas de las otras, constituidas cada una por una solución sólida de dos óxidos mixtos de estructura de perovskita, de composición variable de una capa a la otra.

25 6.- Mejoras según la reivindicación 5, según las cuales algunas al menos de dichas capas contienen una proporción de cromita de tierras raras cada vez más importante al alejarse de la cara del electrodo a muy alta temperatura y al acercarse a la cara refrigerada,
30 hasta estar constituidas por cromita pura.



7.- Mejoras según las reivindicaciones 5 o 6,
según las cuales las capas situadas en la proximidad de
la cara del electrodo llevado a muy alta temperatura es-
tán constituidas por una solución sólida de un circonato
5 alcalino-térreo, especialmente de estroncio, y por un alu-
minato de tierras raras.

8.- Mejoras según las reivindicaciones 5 o 6
según las cuales las capas situadas en la proximidad
de la cara del electrodo llevada a muy alta temperatura
10 están constituidas por una solución sólida de circonato
alcalino-térreo, especialmente de estroncio, y por un -
óxido mixto de dos elementos diferentes del grupo de -
las tierras raras.

9.- Mejoras introducidas en la fabricación
15 de piezas cerámicas para electrodo.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que
antecede y con los fines que se han especificado.

La presente Memoria consta de doce hojas escri-
tas a máquina por una sola cara.

Madrid, 19 FEB. 1968

P.A.

Alberto de Elzaburu
F. de Elzaburu