

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo
con los datos que figuran en la pre-
sente descripción y según el D.O.P.
tenido de la memoria adjunta.

-5 OCT. 1978

(11) NUMERO	467.468	(19) A1
(22) FECHA DE PRESENTACION	1-3-78	

PATENTE DE INVENCION

(30) PRIORIDADES (31) NUMERO	(32) FECHA	(33) PAIS
658.975 parcial	18-2-76	EE.UU.
(47) FECHA DE PUBLICIDAD	(51) CLASIFICACION INTERNACIONAL	(52) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	H01M	Nº 456.015
(54) TITULO DE LA INVENCION		
"UN DISPOSITIVO DE CONVERSION ELECTRICA"		
(71) SOLICITANTE (S)		
FORD MOTOR COMPANY		US 658.975-Div. II
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
The American Road, Dearborn, Michigan, Estados Unidos de América		
(72) INVENTOR (ES)		
Owen W. Johnson, Gerald R. Miller y Paul S. Beutler		
(73) TITULAR (ES)		
(74) REPRESENTANTE		
D. FERNANDO DE ELZABURU MARQUEZ		(P.- 68.370)

1 Esta invención se refiere a un colector de corriente, eléctricamente conductor, mejorado, adecuado para usar en aplicaciones de temperatura elevada en presencia de medios corrosivos.

5 Mas particularmente esta invención se refiere a un colector de corriente electrónicamente conductor, o un colector de corriente/recipiente, para usar en dispositivos de conversión de energía tales como acumuladores de sodio-azufre.

10 Todavía más particularmente, esta invención se refiere a dos métodos para preparar dióxido de titanio rutilo electrónicamente conductor que es idealmente adecuado para usar en el colector de corriente de la invención.

FUNDAMENTO DE LA INVENCION

15 Existen ciertas aplicaciones eléctricas que implican diversos dispositivos de conversión de energía en los que el medio a que está expuesto el colector de corriente del dispositivo es sumamente corrosivo. Por ejemplo, en dispositivos de conversión de energía del tipo que comprenden un reactivo catódico fundido tal como polisulfuro de sodio, la selección de un colector de corriente adecuado así como también de un recipiente adecuado, ha sido origen de inquietud considerable.

25 Uno de los primeros candidatos hasta la fecha para usar como colector de corriente o colector de corriente/recipiente para tales dispositivos han sido cierto metales. Sin embargo, los sistemas de metales, tanto puros como aleados, presentan frecuentemente el fenómeno de deformación plástica grave bajo tensiones (externas y procedentes de su propio peso). Por esta razón y debido a problemas de corro-

30

1 sión graves, muchos metales no son prácticos para usar en
tales medios de alta temperatura o corrosivos (oxidantes).

Ya que la estabilidad termodinámica de materiales
cerámicos tales como óxidos y sulfuros en presencia de me-
5 dios corrosivos está bien establecida y dado que es conoci-
do también que la estabilidad termodinámica de tales mate-
riales se mantiene a temperaturas mucho más altas de lo que
es compatible para sistemas metálicos, se ha sugerido em-
plear un recubrimiento cerámico sobre un metal que se usa
10 como el elemento del colector de corriente o recipiente que
soporta la carga. Donde un sistema metálico actúa como el
elemento que soporta la carga e incluye una cubierta protec-
tora que separa el metal de la sustancia corrosiva, la se-
lección de una cubierta adecuada debe hacerse partiendo de
15 materiales que (1) no sean corrosivos y sean impermeables
para la sustancia corrosiva, (2) se adhieran bien bajo con-
diciones de ciclos térmicos, y (3) tengan suficiente conduc-
tividad electrónica. Con frecuencia sucede que una mala
adaptación de la expansión térmica entre el metal unido y
20 la cubierta cerámica da por resultado fracturas, grietas
microscópicas y cuarteado eventual del recubrimiento de la
superficie metálica. Además de la incompatibilidad mecáni-
ca, los métodos convencionales de aplicación del recubri-
miento cerámico tales como por anodización, dan como resul-
25 tado con frecuencia un recubrimiento aislante en vez de un
recubrimiento conductor. En resumen, el desarrollo concu-
rrente de los requisitos de carácter no corrosivo, buena ad-
herencia y conductividad adecuada en un recubrimiento que
sea mecánicamente compatible bajo ciclos periódicos de ex-
30 pansion térmica ha presentado durante largo tiempo un difi-

1 cil desafío en este campo de la técnica.

5 A la vista de las limitaciones intrínsecas antes discutidas de sistemas colectores de corriente que comprenden un elemento metálico que soporta la carga con un recubrimiento cerámico resistente a la corrosión, ha sido sugerido per se el uso de materiales cerámicos resistentes a la corrosión. No obstante, la inmensa mayoría de los materiales cerámicos útiles son aisladores eléctricos, haciéndoles por tanto inadecuados para los fines de toma de corriente.

10 Como es lógico, se sabe que algunos materiales cerámicos -- son conductores en el sentido metálico, pero no son económicamente interesantes.

Una gran clase de materiales cerámicos la constituyen materiales cerámicos que pueden ser moderadamente conductores, pero con conductividades que son mucho menores -- que las de los metales. Por consiguiente, un colector de corriente construido con un material cerámico electrónicamente conductor exhibirá una resistencia mucho más alta que la de un colector de corriente metálico configurado de modo semejante.

15

20

Por tanto, es un objeto de esta invención superar las deficiencias anteriores combinando las mejores características antes citadas de materiales cerámicos conductores y metales.

25

BREVE DESCRIPCION DE LA INVENCION

El objeto anterior se lleva a cabo mediante la invención descrita y reivindicada en esta Memoria, cuya invención es un colector de corriente eléctricamente conductor, mejorado, adecuado para usar en aplicaciones de temperatura elevada en presencia de medios corrosivos, que comprende:

30

1 (A) un miembro cerámico electrónicamente conductor, de alta resistencia, no corrosivo, que sirve como el miembro principal que soporta la carga para dicho colector de corriente; y

5 (B) un revestimiento metálico muy conductor electrónicamente, íntimamente unido a una porción substancial de una superficie de dicho miembro cerámico, teniendo dicho revestimiento metálico un espesor que preserva la función de dicho miembro cerámico como el elemento principal de dicho colector de corriente que soporta la carga y que está
10 basado en el módulo elástico relativo de dicho metal comparado con el del miembro cerámico, estando adaptado dicho revestimiento metálico a flujo de corriente continua a través de dicho miembro cerámico y para derivar dicha corriente en-
15 tre dicho miembro y un punto de contacto externo.

El objeto anterior se lleva a cabo todavía más, mediante los dos métodos de producción de miembros cerámicos de dióxido de titanio policristalino, electrónicamente conductor, de alta resistencia, no corrosivo, que exhibe alta
20 resistencia al choque térmico y un tamaño de grano uniforme con un tamaño medio de grano de menos de aproximadamente 25 micrometros y que consta de dióxido de titanio en la forma cristalográfica de rutilo, al que se ha añadido una especie iónica metálica distribuida homogéneamente, seleccionada en-
25 tre tántalo y niobio. El primero de estos métodos comprende en general:

(A) Disolver en un disolvente seleccionado entre agua y alcoholes alifáticos, la sal pentafluoruro de dicha especie metálica en una cantidad adaptada para proporcionar
30 entre aproximadamente 0,01 y aproximadamente 8 por ciento

1 en átomos de dicha especie metálica en dicho miembro cerámico;

(B) añadir polvo de dióxido de titanio bien en forma de rutilo o en forma de anatasa a la solución de (A)

5 para producir una suspensión mixta;

(C) Secar dicha suspensión para formar un polvo a una temperatura adaptada para evitar la evaporación de dicha especie metálica;

(D) configurar en crudo dicho polvo para obtener
10 la forma deseada;

(E) calentar el cuerpo crudo configurado hasta aproximadamente 350°C a una velocidad de al menos aproximadamente 10°C por minuto;

(F) sinterizar dicho cuerpo crudo configurado a
15 una temperatura de al menos aproximadamente 1330°C; y

(G) recocer dicho cuerpo configurado sinterizado en una atmósfera reductora que tiene una presión parcial de oxígeno entre aproximadamente 10^{-5} y aproximadamente 10^{-25} atmósferas a una temperatura comprendida entre aproximadamente
20 850°C y aproximadamente 1400°C para aumentar la conductividad de dicho miembro cerámico.

El segundo de tales métodos comprende:

(A) Disponer una mezcla de un complejo pentacloruro-eterato de dietilo de dicha especie metálica y polvo
25 de dióxido de titanio bien en forma de rutilo o de anatasa, para formar una suspensión, incluyéndose dichos componentes de la suspensión en cantidades adaptadas para proporcionar entre aproximadamente 0,01 y aproximadamente 8 por ciento en átomos de dicha especie metálica en dicho miembro cerámico;
30

(B) Secar dicha suspensión para formar un polvo, a una temperatura adaptada para evitar la evaporación de dicha especie metálica;

(C) configurar en crudo dicho polvo para obtener la forma deseada;

(D) calentar el cuerpo crudo configurado hasta aproximadamente 500°C a una velocidad de al menos aproximadamente 40°C por minuto;

(E) sinterizar dicho cuerpo crudo configurado a una temperatura de al menos aproximadamente 1330°C; y

(F) recocer dicho cuerpo configurado sinterizado en una atmósfera reductora que tiene una presión parcial de oxígeno comprendida entre aproximadamente 10^{-5} y aproximadamente 10^{-25} atmósferas a una temperatura comprendida entre aproximadamente 850°C y aproximadamente 1400°C, para aumentar la conductividad de dicho miembro cerámico.

La invención será entendida más completamente partiendo de la descripción detallada de la invención que figura seguidamente, tomada en asociación con los dibujos en que:

La Figura 1 muestra una realización del colector de corriente conforme a la invención;

la Figura 2 muestra un dispositivo de conversión de energía que incorpora el colector de corriente de la invención;

la Figura 3 muestra otro dispositivo de conversión de energía que incorpora un colector de corriente conforme a la invención;

la Figura 4 muestra el colector de corriente empleado en el dispositivo de la Figura 3; y

1 la Figura 5 muestra una gráfica que representa la reducción de resistividad conseguida en el dióxido de titanio rutilo por recocido.

5 En la Figura 1 : A = Revestimiento metálico; B = material corrosivo; C = contacto de superficie pequeña; D = las flechas indican el sentido de la corriente; E = material cerámico electrónicamente conductor resistente a la corrosión.

En la Figura 5.- En ordenadas se representa la resistividad
En abscisas " " " temperatura

10 (a) = enfriado con aire desde el cuerpo a 1400°C

(b) = recocido 3 horas a 1200°C con absorbedor de cobre

(c) = recocido 3 horas a 1200°C con absorbedor de titanio

La zona inferior derecha de la gráfica se refiere al interés de la célula Na-S.

15 DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

Como se ha discutido brevemente antes, el colector de corriente de esta invención comprende la combinación de un óxido cerámico electrónicamente conductor, que forma el elemento del colector de corriente que soporta la carga y que es resistente a la corrosión respecto a las sustancias a que el colector de corriente ha de estar expuesto a temperaturas elevadas, con un conductor metálico íntimamente unido al material cerámico con resistencia eléctrica despreciable en la interfase metal-material cerámico.

25 Debe concederse una importancia extrema al concepto de usar el material cerámico como el elemento que soporta la carga en esta construcción. Manteniendo un recubrimiento metálico relativamente delgado que habitualmente es plásticamente deformable comparado con el material cerámico.
30 la deformación del material cerámico como por ejemplo me-

1 diante expansión térmica, hace que el metal fluya. El di-
seño inverso en que el metal es grueso en comparación con
el material cerámico conductor requerirá el flujo plástico
del material cerámico con objeto de mantener la integridad
5 mecánica y eléctrica en su interfase, una condición difí-
cil de conseguir con el material cerámico normalmente que-
bradizo.

La utilidad del diseño se afirma sobre la exis-
tencia de materiales disponibles que pueden ser tratados
10 en concordancia estricta con los requisitos de diseño antes
citados y que son compatibles uno con otro en el sentido de
adherencia del metal al material cerámico electrónico y una
resistencia por contacto pequeña o despreciable entre el
metal y el material cerámico electrónico. Materiales cerá-
15 micos altamente conductores, adecuados, pueden ser prepara-
dos conforme a procedimientos de la técnica anterior.

La preparación de materiales cerámicos del tipo
de óxidos altamente corrosivos se efectúa en la técnica me-
diante cuatro métodos comúnmente aceptados: (1) alta con-
20 ductividad intrínseca, (2) reducción del material cerámico
de tipo óxido que ocasiona una deficiencia en iones oxígeno
y subsiguiente compensación eléctrica mediante la adi-
ción de electrones de conducción, (3) adición controlada de
una especie iónica que difiere de la especie catiónica di-
25 suelta tanto en constitución como en carga eléctrica, ocu-
pando la especie añadida un lugar intersticial en el cris-
tal, consideraciones de neutralidad de carga que crean elec-
tronos de conducción y una conductividad superior, y (4) ---
adición controlada de una especie iónica que difiere de la
30 especie catiónica disuelta tanto en constitución como en ---

1 carga eléctrica, ocupando la especie añadida por sustitución los lugares de la especie catiónica relacionada, con consideraciones de neutralidad de carga que producen electrones de conducción.

5 Una alta conductividad intrínseca es exhibida por el óxido de rutenio, un compuesto normalmente considerado como no económico debido a la escasa presencia del rutenio en la naturaleza. Los métodos (2) y (3) producen como resultado normalmente la creación de individualidades atómicas
10 cas cargadas, móviles, que pueden moverse con facilidad bajo la fuerza debida a un campo eléctrico. El método (4) ofrece la máxima esperanza de aptitud para aplicar en el colector de corriente descrito, puesto que la adición de iones de impureza de un modo substitucional produce habitualmente una impureza casi inmóvil excepto a temperaturas
15 muy elevadas.

Tres óxidos metálicos económicamente viables que pueden hacerse conductores y que son económicamente viables debido a su abundancia natural son el titanato de calcio
20 (CaTiO_3), el titanato de estroncio (SrTiO_3) y uno de los derivados de ambos titanatos, el dióxido de titanio (TiO_2) en la forma cristalográfica de rutilo. Los iones aditivos substituyentes comunes para todos estos óxidos incluyen el hierro en el estado de oxidación + 3 y el aluminio en el es-
25 tado de oxidación + 3. El mayor aumento de conductividad electrónica puede ser conseguido mediante la adición de una especie metálica iónica que tenga una valencia estable en dicho material cerámico de por lo menos +5. Son preferidos el tántalo en el estado de oxidación +5 o el niobio en el
30 estado de oxidación + 5 debido a la solubilidad de estos --

1 elementos y debido a que los portadores de carga creados
de las adiciones de impurezas de niobio o tántalo permanecen casi libres de flujo de corriente electrónica.

5 Con mucho, el método más común de la técnica anterior de añadir niobio o tántalo a estos óxidos metálicos, cuando el material cerámico que resulta ha de ser policristalino, es la simple mezcla de polvos finos de pentóxido de niobio (Nb_2O_5) ó pentóxido de tántalo (Ta_2O_5) con polvos finos de la sustancia disuelta $CaTiO_3$, $SrTiO_3$ ó TiO_2 . El tratamiento subsiguiente mediante técnicas, comúnmente conocidas, de compresión de los polvos mixtos en una forma cerámica cruda y sinterización a una temperatura adecuada que produce un material cerámico denso con conductividad espectacularmente aumentada sobre el material cerámico puro.

15 El tamaño de grano es, generalmente, muy desigual, coincidiendo con la distribución no homogénea de la impureza en el soluto. Es decir, el tántalo o el niobio no se distribuyen de modo homogéneo; los granos de material cerámico mayores contienen cantidades menores, los granos mas pequeños existen como tales debido a que el tántalo y el niobio sirven como inhibidores de crecimiento de granos. Un calentamiento excesivo a temperaturas muy altas puede emplearse para una homogeneización adicional pero a costa de un mayor crecimiento de los granos y de costos de tratamiento excesivos.

20 El titanato de bario, homólogo del titanato de calcio y del titanato de estroncio, puede formarse como un polvo y mezclarse íntimamente con óxido de tántalo u óxido de niobio, mediante un procedimiento de formación de gel --
30 descrito en la Patente de Estados Unidos 3.330.697. Incluso

1 si este método puede extenderse a CaTiO_3 , SrTiO_3 y TiO_2 ; existe la necesidad de simplificar el proceso de preparación de polvos por razones económicas cuando se requieren cantidades mayores de material cerámico conductor.

5 La abundancia relativa de CaTiO_3 , SrTiO_3 y TiO_2 hace que estos materiales sean interesantes para usar en colectores de corriente que conducen electrónicamente, resistentes a la corrosión, procurando que estos materiales puedan ser tratados a bajo coste, y mostrando conductividades electrónicas adecuadas para el uso ideado del colector de corriente. Es de especial interés el uso de CaTiO_3 , SrTiO_3 y TiO_2 electrónicamente conductores, como materiales para un colector de corriente o un colector de corriente/re-
10 cipiente para acumuladores de sodio-azufre, tal como se describe en las patentes de Estados Unidos 3.404.035 y
15 3.468.709.

Los óxidos cerámicos anteriores pueden hacerse no sólo electrónicamente conductores en el sentido de que las resistividades a temperatura ambiente son menores de 50 --
20 ohmios-centímetro, sino que también se sabe que son resistentes al ataque por corrosión por polisulfuros de sodio de grado comercial y/o electrolítico, a 400°C o inferior.

Se han formado muestras con la configuración de discos de aproximadamente 3,18 cm de diámetro y 3,18 mm de
25 espesor, y se han sinterizado, de las composiciones químicas siguientes y se han ensayado por su resistencia a la corrosión.

- 1) TiO_2 (rutilo) conteniendo 1% de tántalo
- 2) SrTiO_3 reducido en atmósfera de vapor de agua
- 3) CaTiO_3 conteniendo 3,0% de hierro

4) $\text{La}_{0,84}\text{Sr}_{0,16}\text{CrO}_3$ sin ningún otro aditivo.

Asimismo, una muestra de un monocristal de TiO_2 (rutilo) conteniendo 0,05 por ciento de tántalo, ha sido sometida a los ensayos de corrosión anteriores, que se efectúan mediante el método de registrar el peso inicial de la muestra, someter la muestra a los polisulfuros de sodio -- (tanto de grado comercial como de grado electrolítico) a 400°C por inmersión durante 14 días, y pesar subsiguientemente las muestras limpiadas después de la inmersión para detectar la pérdida de peso o la ganancia de peso debidas a reacciones corrosivas con los polisulfuros de sodio. La totalidad de las muestras antes citadas o no exhibían cambio de peso o exhibían un cambio pequeño después de los ensayos anteriores (véase tabla que figura a continuación), lo que indica buena resistencia a la corrosión para estos líquidos.

Material	Forma	Cambio de peso en sulfuro de sodio a 400°C (PCT) después de 14 días
$\text{CaTiO}_3 + 3,0\%$ de Fe	Sinterizada	-1,45
SrTiO_3 - reducido	Sinterizada	-0,141
SrTiO_3	Sinterizada	-6,0
$\text{TiO}_2 + 0,5\%$ Ta	Monocristal	0
$\text{TiO}_2 + 1,0\%$ Ta	Sinterizada	0

25

Los materiales cerámicos electrónicamente conductores ideales para usar en esta invención, son los dióxidos de titanio a los que se ha añadido tántalo o niobio, preparados conforme a los métodos de esta invención que se han descrito brevemente antes y que serán discutidos con mayor

30

1 amplitud más adelante en esta Memoria.

5 Como se ha indicado anteriormente, los criterios de construcción de un colector de corriente cerámico con un revestimiento metálico, electrónicamente conductor y resistente a la corrosión, requiere la adición de un revestimiento metálico delgado, íntimamente unido a la superficie del material cerámico eléctricamente conductor, resistente a la corrosión. El espesor y resistividad del material cerámico y el metal es ajustable para proporcionar una amplia
10 variedad de resistencia eléctrica del colector de corriente total. Extensamente, el material cerámico puede tener una resistividad eléctrica de menos de aproximadamente 1000 -- ohmios-cm pero preferiblemente la resistividad debe ser inferior a 50 ohmios-cm y lo más preferible, inferior a 10
15 ohmios-cm. Ampliamente, la resistividad del metal puede ser tan elevada como 0,001 ohmios-cm, pero preferiblemente es inferior a aproximadamente 0,0003 ohmios-cm y lo más preferible, inferior a aproximadamente 0,0001 ohmios-cm.

20 Las dimensiones geométricas de la composición de material cerámico y metal en particular su espesor, pueden variarse junto con las resistividades para producir un colector de corriente de resistencia total especificada, medida entre la superficie interior y una pequeña zona en contacto con una superficie metálica exterior.

25 En los usos proyectados de los colectores de corriente de esta invención la superficie cerámica es la única superficie para conducir sustancias corrosivas. Como resultado un metal colocado sobre una superficie no estará expuesta a los materiales corrosivos excepto en cuanto a las
30 condiciones ambientales exteriores tales como la presencia

1 de oxígeno, con tal que la temperatura de uso no llegue a ser excesiva. Tal metal colocado en íntimo contacto eléctrico y metálico con la superficie total de un material cerámico electrónicamente conductor, resistente a la corrosión, puede servir para derivar la corriente eléctrica a través de una región de conductividad metálica. En esencia, la corriente electrónica debe pasar, entonces, sólo perpendicular a las paredes del recipiente cerámico y a través de ellas hasta la derivación metálica, en vez de pasar a través del material cerámico paralela a las paredes del recipiente. Este concepto (Figura 1) puede servir para hacer disminuir espectacularmente la superficie interior total hasta una resistencia pequeña de la zona exterior de tal dispositivo de contención al tiempo que mantiene la resistencia a la corrosión del material cerámico. El metal colocado en contacto íntimo sobre la superficie exterior del material cerámico recibe el nombre de revestimiento metálico.

20 Para un recipiente de 23 centímetros de longitud, espesor de la pared del material cerámico de 0,2 centímetros, diámetro de 4,0 centímetros, espesor del revestimiento metálico de 0,02 centímetros, resistividad del material cerámico de 0,2 ohmios-centímetro y resistividad del metal de 10^{-5} ohmios-centímetro, la resistencia total de la configuración dada es inferior a 0,6 miliohmios. Un recipiente con las mismas dimensiones que no tenga el revestimiento metálico unido poseerá una resistencia de aproximadamente 1 ohmio, 1500 veces mayor que el mismo recipiente con el revestimiento metálico.

30 La combinación metal-material cerámico debe poseer

1 las características de resistencia a la corrosión, alta con-
ductividad electrónica para el material cerámico y la apti-
tud del recubrimiento metálico para colocarse íntimamente
sobre el exterior del material cerámico, con una resisten-
5 cia de contacto despreciable entre el material cerámico --
electrónico y el metal. Además, los sistemas metálicos no
deben oxidarse con facilidad por debajo de 400°C, ocasio-
nando con ello la degradación eléctrica subsiguiente de la
interfase metal-material cerámico.

10 Los materiales satisfactorios para tal revesti-
miento incluyen, pero no se limitan a ellos, aluminio, ní-
quel, cromo y silicio y combinaciones de estas sustancias.
Una característica común principal de tales materiales que
tiende a preservar una buena conductividad en la interfase,
15 es la tendencia a formar óxidos delgados sobre la superfi-
cie exterior del revestimiento metálico. La resistencia
de contacto elevada entre los materiales de revestimiento
metálicos o semiconductores que resulta de una mala prepa-
ración de la superficie, puede ser eliminada por precalen-
20 tamiento del material cerámico en vacío o en atmósferas re-
ductores antes de aplicar convencionalmente el recubrimien-
to metálico.

Las siguientes combinaciones de metal-material
cerámico han demostrado poseer las características neces-
25 rias:

1) Rutilo (TiO_2) impurificado con tántalo, cubier-
to con un revestimiento metálico de níquel (depositado por
pulverización iónica, o electrolítica o químicamente).

2) Rutilo (TiO_2) impurificado con tántalo, cubier-
30 to con un revestimiento metálico de aluminio.

1 3) Rutilo (TiO_2) impurificado con tántalo, cubier
to con un revestimiento metálico de cromo.

 4) Rutilo (TiO_2) impurificado con tántalo, cubier
to con un revestimiento delgado de silicio (recubierto con
5 platino metálico).

 5) Rutilo impurificado con niobio, cubierto con
un revestimiento metálico de platino.

 6) Titanato de calcio impurificado con hierro,
cubierto con una capa de oro.

10 7) Titanato de estroncio reducido, cubierto con
una capa de oro.

 8) Cromito de estroncio y lantano ($\text{La}_{0,84}\text{Sr}_{0,16}\text{CrO}_3$)
cubierto con un revestimiento metálico de platino.

 Se prepararon y ensayaron muestras de varios de
15 los materiales anteriores. Para TiO_2 , níquel depositado
por pulverización iónica, aluminio depositado por pulveri-
zación iónica y silicio depositado por pulverización iónica
recubierto con platino, no exhiben aumento o degradación
aparente de resistencia eléctrica cuando se aplican con un
20 espesor de aproximadamente 2000 \AA y son sometidos a un ci-
clo de 500°C durante 10 horas. El dióxido de titanio en la
forma cristalográfica de rutilo y que contiene o bien tán-
talo electrolíticamente recubierto con níquel, o cromo, tam-
poco exhibe degradación medida por cambios en la resisten-
25 cia eléctrica aparente después de someter a un ciclo de --
 500°C durante 10 horas y volver a medir la conductancia de
la composición a temperatura ambiente, condición de tempe-
ratura en que la resistencia de contacto es mayor que a las
temperaturas superiores de aplicación esperadas. Un compor-
30 tamiento semejante se aprecia para oro depositado en estado

1 de vapor sobre la superficie de rutilo impurificado con nio
bio, oro depositado en estado de vapor sobre la superficie
de titanato de calcio, platino depositado en estado de va-
por sobre la superficie de cromito de estroncio y lantano
5 ($\text{La}_{0,84}\text{Cr}_{0,16}\text{CrO}_3$). El cambio de resistencia eléctrica
es comprobado mediante el método de medida de dos pruebas,
común.

Cada uno de los materiales antes citados en for-
ma casi pura es tratado con facilidad mediante las técnicas
10 comunes de los materiales cerámicos, en las que se densifi-
can polvos para dar lugar a una forma cruda y se sinteri-
zan a temperaturas elevadas donde tiene lugar densificación.
Se obtienen con facilidad para la totalidad de los materia-
les densidades superiores al 98 por ciento de los valores
15 teóricos. El tiempo total durante el que la muestra se man-
tiene a la temperatura de sinterización así como la tempe-
ratura de sinterización, pueden variarse para acomodarse a
las necesidades del fabricante y para variar las propieda-
des subsiguientes del material. La adición de impurezas
20 a los materiales casi puros ocasiona normalmente los cam-
bios necesarios en la técnica de tratamiento, en especial
en cuanto se desea la distribución homogénea de impurezas.

Como se ha indicado anteriormente el material ce-
rámico policristalino, electrónicamente conductor, no co-
25 rrosivo, de alta resistencia, ideal para usar en la prepa-
ración de los colectores de corriente de la invención, se
preparan conforme a uno cualquiera de los dos métodos nue-
vos y no evidentes. Los materiales cerámicos son dióxido
de titanio en la forma cristalográfica de rutilo impurifi-
30 cado con una especie metálica iónica homogéneamente distri-

1 buida seleccionada entre tántalo y niobio. Esta distribu-
ción homogénea de agente impurificante es resultado de los
procedimientos empleados y proporciona materiales cerámicos
que tiene propiedades excelentes incluyendo alta resisten-
5 cia al choque térmico, tamaño de grano uniforme y un tama-
ño de grano medio de menos de aproximadamente 25 microme-
tros.

El primero de los dos procedimientos comprende:

A) La formación de una suspensión de dióxido de
10 titanio en cualquiera de las dos formas cristalográficas
rutilo o anatasa, en solución en agua (o una solución de
un alcohol alifático) de pentafluoruro de tántalo o niobio.
Los pesos de titanio y la sal pentafluoruro constituyentes
serán determinados mediante la concentración final deseada
15 de aditivo en el dióxido de titanio. En general, es desea-
ble proporcionar entre aproximadamente 0,01 y aproximada-
mente 8 por ciento en átomos de la especie iónica metálica
en el material cerámico sinterizado. Se apreciará que la
cantidad de aditivo que puede añadirse con mejora continua
20 de las propiedades eléctricas del TiO_2 debida a la distri-
bución homogénea de tántalo o niobio, está limitada en úl-
timo lugar por la solubilidad del tántalo o el niobio en el
 TiO_2 , pero, ciertamente, son posibles cantidades de hasta
3 por ciento de Ta ó Nb sobre la base de iones titanio. Pa-
25 ra ningún porcentaje de tántalo o niobio la suma de todos
los porcentajes de impurezas catiónicas de carga iónica nor-
mal menores de +4 o mayores de +5, debe ser mayor de apro-
ximadamente 0,10 por ciento, y conforme a esta restricción,
la suma de todos los porcentajes de impurezas catiónicas de
30 carga iónica menores de +4 ó mayores de +5 no debe exceder

1 de 10 por ciento de la concentración de tántalo añadido.
Los niveles de impurezas mayores de los mencionados sirven
para limitar espectacularmente la conductividad alcanzable,
dando por resultado un uso altamente ineficaz de las adi-
5 ciones de pentafluoruro de tántalo.

B) Seguidamente se seca la suspensión a una tem-
peratura adaptada para evitar la evaporación de la especie
metálica. La desecación de la suspensión se lleva a cabo
por lo general calentando lentamente a una temperatura no
10 superior a 110°C y debe efectuarse en un tiempo no superior
a 10 horas. La agitación de la suspensión mejora el grado
de secado. Durante este proceso puede llevarse a cabo la
adición de un aglutinante adecuado útil para la formación
en crudo del cuerpo cerámico. La sal pentafluoruro del ión
15 metálico que permanece después de secar, funde a temperatu-
ras inferiores a 100°C y la presión de vapor de la sustan-
cia se eleva hasta un valor irrazonablemente alto antes de
que la suspensión que se está secando alcance 130°C. Un
calentamiento a largo plazo a temperaturas superiores a
20 120°C da como resultado la pérdida por evaporación del pen-
tafluoruro cuando las condiciones experimentales son equi-
valentes a las del calentamiento de un recipiente abierto.

C) El polvo con agua separado se comprime en la
forma adecuada o deseada y se sinteriza a temperaturas ele-
25 vadas en aire u oxígeno con una velocidad de calentamiento
crítica de por lo menos 10°C por minuto, mantenida entre la
temperatura ambiente y 350°C para evitar la pérdida de tán-
talo o niobio mediante un proceso de vaporización. Por en-
cima de 350°C tiene lugar la oxidación del tántalo o el nio-
30 bio y el flúor a óxidos sucesivamente más estables, siendo

1 cada forma sucesiva menos susceptible de pérdida por vaporización hasta alcanzar la forma final de pentóxido de tántalo o niobio, y que es estable a la pérdida por vaporización a todo lo largo de los intervalos de temperaturas de
5 sinterización comunes. Un amplio intervalo de temperaturas de sinterización finales y de tiempos de permanencia a la temperatura de sinterización, puede ser útil para los expertos en la técnica de tratamiento de materiales cerámicos. Puede usarse una temperatura de por lo menos aproximadamente 1330°C y más preferiblemente un intervalo comprendido entre aproximadamente 1380°C y aproximadamente
10 1440°C. Sin embargo, las condiciones preferidas para una densificación óptima, homogeneización de los iones tántalo o niobio por difusión en los polvos de rutilo y reducción al mínimo del tamaño uniforme del grano, son aproximadamente
15 1400°C durante aproximadamente 3 horas. Se requiere -- una temperatura mínima de 1330°C para obtener grados de homogeneización razonables. Estas condiciones antes establecidas se aplican al tratamiento con independencia de la --
20 cantidad de fluoruro de tántalo o niobio añadido al rutilo. El material denso que resulta puede enfriarse a temperatura ambiente desde 1400°C en un periodo de tiempo tan pequeño como 10 minutos para muestras que contienen 1 por ciento de tántalo o niobio. Los grados de enfriamiento pueden disminuirse para muestras con porcentajes decrecientes de aditivo de tántalo.

El método antes establecido lleva a la fabricación de rutilo impurificado con tántalo o niobio, altamente conductor, en un modo de sinterización por tandas y puede someterse a muchas pequeñas modificaciones para acoplar
30

1 los aparatos de tratamiento disponibles. Pueden tratarse
muestras de polvos de TiO_2 secos tanto en forma de rutilo
como en forma de anatasa y bajo condiciones de formación
rigurosas, con el método descrito, incluyendo aproximada-
5 mente 1 por ciento en átomos de Ta, produciéndose valores
casi idénticos para las propiedades de conductividad eléc-
trica (es decir, aproximadamente 1 mho/cm), un tamaño uni-
forme de grano inferior a 25 micrometros, una resistencia
a la fractura de 1.265 kg/cm^2 o mayor y una densidad supe-
10 rior al 98 por ciento de la densidad teórica del TiO_2 en la
forma de rutilo. Algunas variaciones de los métodos de --
tratamiento, polvos de TiO_2 de partida y métodos de forma-
ción de cuerpos crudos, se discuten en ejemplos específicos
que harán más claro este punto.

15 El segundo método de tratamiento del TiO_2 y los
pequeños porcentajes de aditivo de tántalo o niobio para
obtener un material cerámico térmicamente resistente al --
choque y altamente conductor, con tamaño de grano uniforme
inferior a 5 micrometros y resistencia a la fractura de --
20 1.265 kg/cm^2 o mayor, comprende:

A) La adición de pentacloruro de tántalo o niobio
a éter dietílico para formar el complejo molecular eterato
de dietilo pentacloruro de tántalo o niobio, sirviendo el
exceso de éter como líquido en el que puede agitarse polvo
25 de TiO_2 tanto en forma de rutilo como en forma de anatasa,
para dar lugar a una suspensión. La agitación constante
hace que el éter se evapore rápidamente a temperatura am-
biente quedando esencialmente polvos mixtos, secos, a los
que puede añadirse un aglutinante. Este método sencillo es
30 adecuado idealmente para la preparación rápida y continua

1 de materia prima. En esta etapa de tratamiento, la concen-
tración de tántalo o niobio se ajusta variando la cantidad
de pentacloruro de tántalo o niobio usada para reaccionar
con el éter dietílico. Como en el primer método se apre-
5 ciará que la cantidad de tántalo o niobio que puede añadir-
se con mejora continua de la conductividad eléctrica del
rutilo debida al tántalo o niobio distribuidos homogénea-
mente, viene limitada en último lugar por la solubilidad
de la especie metálica en el TiO_2 pero ciertamente, son po-
10 sibles cantidades de hasta 3 por ciento atómico. Para nin-
gún porcentaje de tántalo o niobio la suma de todos los --
porcentajes de impurezas catiónicas de carga iónica normal
menores de +4 o mayores de + 5 debe exceder de 10 por cien-
to de la concentración añadida de tántalo o niobio. Los
15 niveles de impurezas mayores de los mencionados sirven pa-
ra limitar drásticamente la conductividad que puede obte-
nerse dando como resultado un uso altamente ineficaz de las
adiciones de pentacloruro de tántalo o niobio. Los polvos
mixtos que resultan no pueden ser secados a temperaturas
20 que excedan de 65°C durante tiempos que excedan de algunos
minutos debido a la pérdida de tántalo o niobio por vaporizi-
ción del $TaOCl_3$, un producto de la descomposición de ete-
rato de dietilo cloruro de tántalo a 65°C o el compuesto de
niobio comparable.

25 B) El polvo, con un aglutinante adecuado, se com-
prime en una forma adecuada y se sinteriza a temperaturas
elevadas en aire u oxígeno con una velocidad crítica de ca-
lentamiento de al menos 40°C por minuto, mantenida entre la
temperatura ambiente y 500°C para evitar la pérdida de tán-
30 talo o niobio mediante procesos de vaporización. Por enci-

ma. de 500°C se forman óxidos más estables de tántalo o niobio y cloro y son menos susceptibles de vaporización, siendo la forma final pentóxido de tántalo o niobio que es estable a la pérdida por vaporización a lo largo de los intervalos de temperatura de sinterización comunes. Los métodos, intervalos de condiciones de sinterización, velocidades de enfriamiento y propiedades son muy similares a los del primer método de preparación excepto que el tamaño de grano es uniforme en 5 micrometros o menos y tiene resistencia a la fractura superior a 1.265 kg/cm^2 .

Para cualquiera de los métodos anteriores, con objeto de producir rutilo al que se ha añadido tántalo o niobio de características eléctricas repetibles, es útil un recocido del material cerámico en un medio con presión de oxígeno relativamente baja. Tal tratamiento de reducción sirve para aumentar la conductividad de la muestra -- hasta valores tan elevados como $5 \text{ (ohmios-cm)}^{-1}$ a temperatura ambiente para materiales que contienen aproximadamente 0,5% de tántalo y $9 \text{ (ohmios-cm)}^{-1}$ a temperatura ambiente para materiales que contienen 1 por ciento en átomos de tántalo. El intervalo aproximado de presiones parciales de oxígeno útil está comprendido entre 10^{-5} y 10^{-25} atmósferas (estando comprendido el óptimo entre 10^{-10} y 10^{-20} atmósferas) con la temperatura de recocido comprendida entre aproximadamente 850°C y aproximadamente 1400°C. A la temperatura inferior de 850°C el recocido debe llevarse a cabo durante 3 horas aproximadamente mientras que a 1400°C sería adecuado aproximadamente 1/2 hora. Los expertos en la técnica pueden determinar con facilidad los tiempos óptimos para efectuar el recocido llevado a cabo en la mitad

1 del intervalo de temperaturas anterior. Después de tal re-
cocido, la conductividad del material cerámico que contie-
ne entre 0,1 y 3,0 por ciento en átomos de tántalo o nio-
bio en el intervalo de temperaturas comprendido entre la
5 ambiente y 350°C, es relativamente independiente de la tem-
peratura. La Figura 5 es una gráfica que muestra la rela-
ción existente entre la resistividad del material cerámico
y la etapa de recocido.

Según se ha mencionado antes, los colectores de
10 corriente preparados conforme a esta invención son útiles
como colectores de corriente o como colectores de corrien-
te/recipientes en dispositivos de conversión de energía --
del tipo que comprende: (1) una zona de reacción anódica
que contiene un ánodo reactivo de metal alcalino fundido
15 en contacto eléctrico con un circuito externo; (2) una zo-
na de reacción catódica que contiene un cátodo reactivo --
que comprende un electrólito líquido fundido que reacciona
electroquímicamente con dicho reactivo anódico y un colec-
tor de corriente una de cuyas superficies por lo menos es-
20 tá expuesta a dicho reactivo catódico; y (3) una barrera
permeable a los cationes para concentrar la transferencia
de líquido interpuesto entre y en contacto con dichas zonas
de reacción anódica y catódica, estando dicho colector de
corriente en contacto eléctrico con dicha barrera permeable
25 a los cationes y dicho circuito externo. Tales dispositi-
vos, el más común de los cuales es el acumulador eléctrico
de sodio/azufre, son bien conocidos por los expertos en la
técnica y están descritos en las siguientes Patentes de los
Estados Unidos: 3.404.055; 3.404.036; 3.413.150; 3.446.677;
30 3.458.356; 3.468.709; 3.468.719; 3.475.220; 3.475.223; - -

1 3.475.225; 3.535.163 y 3.719.531.

La Figura 2 muestra un dispositivo de conversión eléctrica característico del tipo anterior en el que el colector de corriente de esta invención sirve también como
5 recipiente para el reactivo catódico y, en efecto, para toda la célula. En la Figura una célula se indica en general en 14. Tal célula puede ser, como es lógico, una unidad o una pluralidad de células en serie y/o en paralelo formando un acumulador. En la realización se muestra sodio, 16,
10 en el interior de una barrera tubular permeable a los cationes, 20. En contacto con el exterior del tubo 20 está un conductor poroso 22 sumergido en el electrólito reactivo catódico fundido. Encerrando a 20 y 22 está un recipiente cilíndrico metálico de revestimiento, electrónicamente
15 conductor, 24, que está formado por el material colector de corriente de esta invención, de tal modo que la superficie interior del mismo es un material cerámico conductor y la superficie exterior es un revestimiento metálico. En contacto con el sodio fundido 16, está un conductor 26, por
20 ejemplo alambre de platino, que sirve como conductor negativo a un circuito externo, no mostrado, que incluye una resistencia, por ejemplo, una lámpara, un motor de corriente continua, etc., y está en conexión eléctrica con un conductor positivo, 30. El conductor 30 está en contacto eléctrico con el colector de corriente/recipiente. Los átomos
25 de sodio del reactivo-ánodo 16, producen electrones al conductor 26 y los iones atraviesan el tubo 20 hasta el reactivo catódico. Los átomos de azufre en el interior 22 aceptan electrones procedentes del circuito externo por el cátodo 24 y el conductor poroso 22. En esta realización par-

30

1 ticular, el conductor poroso se muestra como un material laminar fibroso fabricado de grafito o fibras de carbón.

5 En otra configuración del tipo de dispositivo de conversión de energía anterior, el colector de corriente de la invención podría tener una configuración tubular o cilíndrica comprendiendo el exterior de dichos tubos o cilindro el miembro cerámico y soportando el interior del tubo o cilindro el revestimiento metálico. Tal colector de corriente se sumerge después en el reactivo catódico de tal modo que dicho miembro cerámico, pero no el revestimiento metálico, está expuesto al reactivo catódico. El diseño mostrado en la Figura 2 puede ser modificado a este tipo de diseño insertando tal colector de corriente directamente en el reactivo catódico fundido en el interior de la zona de reacción catódica y empleando un recipiente que no sea un colector de corriente. Tal diseño de colector de corriente como sería adecuado para tal uso se muestra en la Figura 4, en la que 2 es el elemento principal que soporta la carga, cerámico, tubular, electrónicamente conductor, y 4 es una capa delgada de revestimiento metálico que cubre substancialmente el interior del tubo cerámico. El colector de corriente se muestra adaptado para hacer un contacto eléctrico con un circuito externo. Una barra metálica conductora 6 (por ejemplo de aluminio o cobre) está dispuesta en el interior de dicho tubo y se extiende a través del extremo abierto del mismo en estado herméticamente cerrado por el cierre 8. El contacto se hace completo entre el colector de corriente y la barra 6 mediante un polvo conductor 10 que llena el espacio entre la barra 6 y el revestimiento metálico 4.

1 La Figura 3 muestra todavía otro diseño del tipo
del dispositivo de conversión eléctrica antes descrito y
que emplea el colector de corriente del diseño mostrado en
la Figura 4 y discutido antes. En el dibujo mostrado un
5 recipiente cilíndrico o tubular 32 tiene una barrera tubu-
lar permeable a los cationes, 34, dispuesta en el interior
del mismo de tal modo que, como era el caso del diseño de
la Figura 2, una primera zona de reacción está situada en
el interior de la barrera permeable a los cationes, 34, y
10 una segunda zona de reacción está situada entre el recipien-
te 32 y la barrera permeable a los cationes, 34. No obs-
tante, en contraste con la célula de la Figura 2, en la cé-
lula de la Figura 3 la primera zona de reacción es la zona
de reacción catódica, no la zona de reacción anódica, y --
15 contiene el reactivo catiónico 36 en vez de metal alcalino.
El metal alcalino, 38, está contenido en la segunda zona de
reacción que es la zona de reacción anódica en vez de la
catódica como en la Figura 2.

Los ejemplos específicos siguientes ilustrarán
20 más completamente los detalles del diseño y los métodos de
construcción de esta invención.

EJEMPLO 1

Con objeto de producir 102,28 gramos de polvo de
TiO₂ conteniendo 1 por ciento de cationes Ta, se disuelven
25 3,49 gramos de pentafluoruro de tántalo de más de 99% de --
pureza sobre la base de los metales, en 20 ml de agua a --
aproximadamente 25°C en un vaso de precipitados de polieti-
leno. La solución se añade a una suspensión de alcohol etí-
lico que contiene 100,0 gramos de polvo de TiO₂ de calidad
30 reactivo en forma anatasa, mientras se agita constantemente

1 hasta que la suspensión se hace muy viscosa y está casi se-
ca. El polvo, todavía ligeramente húmedo, se coloca en una
estufa a 100°C para secar durante la noche.

5 A los polvos secos se añade 1 ml de un aglutinan-
te compuesto por una solución de poli(alcohol vinílico) --
(PAV) en agua. La combinación de PAV-polvo se tritura en un
mortero con su mano hasta que aparentemente está bien mez-
clado. La combinación se tamiza entonces formando aglomera-
dos casi esféricos, forzando la combinación de polvo-aglu-
10 tinante a través de un tamiz de 0,841 mm de abertura. Se-
guidamente, los polvos se vierten en moldes y se comprimen
a aproximadamente 1.400 kg/cm² después de lo cual se pre-
calientan a una temperatura de 950°C. Durante el precalen-
tamiento el tiempo transcurrido entre la temperatura ambien-
15 te y 350°C es inferior a 35 minutos aproximadamente. La
velocidad de calentamiento en este intervalo de temperatu-
ra es aproximadamente constante; la velocidad de calenta-
miento promedia es aproximadamente de 10°C por minuto. Los
cuerpos cerámicos crudos se mantienen a 950°C durante 3 ho-
20 ras aproximadamente y después se enfrían en 4 horas aproxi-
madamente a la temperatura ambiente.

Los cuerpos cerámicos precalentados se colocan
sobre una losa de ladrillo, pequeña, que ha sido recubier-
ta con polvos sin comprimir de la composición del cuerpo
25 cerámico, y se coloca en un horno de sinterización a 1000°C.
El horno de sinterización está compuesto de un tubo de óxi-
do de aluminio no poroso, y un estante plano de óxido de
aluminio, y se calienta eléctricamente mediante barras de
carburo de silicio. La muestra se introduce en la zona de
30 máxima temperatura del horno a lo largo de un periodo de 5

1 a 10 minutos, después de lo cual el horno se calienta has-
ta una temperatura de sinterización de 1400°C en aproxima-
damente 2 a 3 horas en aire. El cuerpo cerámico se mantie-
ne en la temperatura de sinterización durante 3 horas y se
5 retira inmediatamente empujando la losa de ladrillo con la
muestra al extremo del tubo de horno y colocando en aire a
temperatura ambiente para enfriar.

Los cuerpos cerámicos se colocan sobre polvos de
rutilo impurificados con Ta dentro de un horno tubular, cu-
10 yos extremos están herméticamente cerrados con anillos de
goma enfriados por agua. En el horno se hace vacío con una
bomba mecánica después de lo cual se hace pasar gas nitró-
geno con menos de 8 ppm de oxígeno, sobre polvo de titanio
metálico y a través del horno. La temperatura del horno
15 se eleva a 1200°C en el punto de colocación del cuerpo ce-
rámico y a 1050°C en el punto de colocación del polvo de
titanio metálico. Las temperaturas se mantienen durante 3
horas aproximadamente antes de enfriar lentamente durante
8 horas a temperatura ambiente.

20 El cuerpo cerámico se secciona para medir la den-
sidad mediante pesadas hidrostáticas y se separa una sec-
ción para la adición de electrodos metálicos requeridos pa-
ra una determinación de resistividad eléctrica y degrada-
ción de la interfase metal-material cerámico por exposición
25 a oxígeno a diversas temperaturas (superiores a la tempera-
tura ambiente).

La conductividad de una muestra tratada por este
método será aproximadamente de 9 mho por centímetro a tem-
peratura ambiente, aumentando hasta 16 mho por centímetro o
30 más por encima de 300°C. La resistencia a la fractura de

1 los materiales cerámicos preparados de este modo, medida
mediante el ensayo de plegado en 4 puntos, es superior a
1.625 kg/cm².

5 Se considera que el tamaño uniforme de grano y
la elevada conductividad eléctrica se deben en gran manera
a la distribución homogénea de tántalo en la fase de ruti-
lo del TiO₂. Aparentemente la etapa más crítica es la adi-
ción de un fluoruro volátil y el precalentamiento rápido
para evitar su pérdida por vaporización.

10 EJEMPLO II

Con objeto de producir 102,29 gramos de polvo de
TiO₂ que contenga

se disuelven 4,5284 gramos de pentacloruro
de tántalo (TaCl₅) de pureza superior a 99,5% sobre la ba-
15 se del metal, en 20 ml de éter dietílico en un vaso de pre-
cipitados "Pyrex". Esta solución se añade a una suspensión
en éter dietílico de 100,0 gramos de TiO₂ de calidad reac-
tivo en forma anatasa. La suspensión en combinación se agi-
ta después durante varios minutos para asegurar la mezcla.

20 Seguidamente la suspensión se vierte en vidrios de reloj de
12,5 cm de diámetro de los que se deja evaporar el exceso
de éter dietílico. En ningún momento se eleva la tempera-
tura del sistema químico por encima de la temperatura am-
biente.

25 A los polvos secos se añaden aproximadamente 2 ml
de polvo fino de carbono que se mezclan con un mortero y su
mano. Después de ésto se añaden y mezclan con una cuchara
de plástico aproximadamente 2 ml de alcohol etílico. Los
polvos con el carbono y el aglutinante de alcohol etílico
30 se tamizan obteniéndose aglomerados de forma casi esférica

1 haciendo pasar la combinación de polvo y aglutinante a través de un tamiz de 0,841 mm de abertura. Los polvos se --
vierten entonces en moldes y se comprimen a presiones de
aproximadamente 1.400 kg/cm^2 después de lo cual son precalen-
5 lentados a una temperatura de 950°C . Durante el precalentamiento el tiempo transcurrido entre la temperatura ambiente y los 950°C es inferior a 25 minutos aproximadamente. La velocidad media de calentamiento en este intervalo de temperatura es aproximadamente de 38°C por minuto y mayor
10 de 40°C por minuto entre la temperatura ambiente y 500°C . Los cuerpos cerámicos crudos se mantienen a 950°C durante 3 horas aproximadamente y después se enfrían en aproximadamente 4 horas a temperatura ambiente.

Los cuerpos cerámicos precalentados se colocan
15 en una pequeña losa de ladrillo que ha sido recubierta con polvos sin comprimir de la composición del cuerpo cerámico y se colocan en un horno de sinterización a 1000°C . El horno de sinterización está constituido por un tubo de óxido de aluminio no poroso, tubular, y un estante plano de óxido
20 de aluminio, y se calienta eléctricamente mediante barras de carburo de silicio. La muestra se introduce en la zona de máxima temperatura del horno durante un periodo de 5 a 10 minutos, después de lo cual el horno se calienta a la temperatura de sinterización de 1400°C en aproximadamente
25 2 a 3 horas, en aire. El cuerpo cerámico se mantiene a la temperatura de sinterización durante 3 horas y se retira inmediatamente empujando la losa de ladrillo con la muestra hasta el extremo del tubo del horno y colocando en aire a temperatura ambiente para enfriar.

30 Los cuerpos cerámicos se colocan sobre polvo de

1 rutilo al que se ha añadido Ta, en el interior de un horno
tubular, cuyos extremos están herméticamente cerrados con
anillos de goma enfriados por agua. En el horno se hace
vacío con una bomba mecánica después de lo cual se hace pa-
5 sar gas nitrógeno con menos de 8 ppm de oxígeno sobre pol-
vo de titanio metálico y a través del horno. La temperatu-
ra del horno se eleva a 1200°C en el punto de colocación
del cuerpo cerámico y a 1050°C en el punto de colocación
del polvo de titanio metálico. Las temperaturas se mantie-
10 nen durante 3 horas aproximadamente antes de enfriar lenta-
mente a lo largo de 8 horas a temperatura ambiente.

El cuerpo cerámico se secciona para efectuar me-
didas de densidad mediante pesadas hidrostáticas y para --
examen microscópico, y se separa una sección para la adi-
15 ción de electrodos metálicos necesarios para una determina-
ción de conductividad eléctrica.

La densidad del cuerpo cerámico preparado de este
modo es superior a 4,10 gramos por centímetro cúbico, la
conductividad electrónica es superior a aproximadamente 9
20 mho por centímetro a 25°C. El tamaño de grano, muy unifor-
me, en un material cerámico preparado de este modo es infe-
rior a aproximadamente 5 micrometros y la resistencia a la
fractura correspondiente medida mediante un método de ple-
gado en 4 puntos es superior a 1.265 kg/cm².

25 Se considera que el tamaño pequeño, uniforme, del
grano y la conductividad eléctrica relativamente alta, se
deben en gran parte a la distribución homogénea de tántalo
en la fase de rutilo del TiO₂. Aparentemente la etapa más
crítica del tratamiento es la formación de TaOCl₃ por des-
30 composición del dietil-pentacloruro de tántalo que ocurre

1 a 65°C y al precalentamiento muy rápido para evitar su pérdida por vaporización.

EJEMPLO III

5 Una pequeña muestra en forma de barra de un material cerámico eléctricamente conductor, preparado según se ha descrito en los Ejemplos I ó II, se recubre con aluminio mediante técnicas convencionales de pulverización iónica -- r. f., usando gas argón a una presión comprendida entre -- 13,6 y 27,2 miligramos/cm² como agente de pulverización iónica. A un nivel de energía de 100 vatios, con un cátodo de aluminio de 5 centímetros de diámetro, y una separación de cátodo a anticátodo de 2,5 a 5 centímetros, la pulverización iónica se continúa durante 5 a 10 minutos, produciendo una capa adherente uniforme de aluminio de aproximadamente 2000 Å de espesor. Todo el aluminio sobre la muestra excepto para cuatro surcos paralelos sobre una superficie, se separa mecánicamente de la muestra. Se establece entonces contacto eléctrico con cada uno de estos surcos recubiertos de aluminio con cuatro pruebas de conducción. Después se lleva a cabo una medida normal de resistencia de cuatro terminales que permite una determinación exacta de la parte de la resistencia entre los dos terminales medios que se debe sólo a la resistencia aparente del material cerámico conductor, R_B . Después se efectúa la medida normal de resistencia de dos terminales entre los dos terminales medios. Esta resistencia, R_T , (después de correcciones geométricas bien conocidas) se compara entonces con la resistencia de cuatro terminales, R_B , determinada anteriormente. La diferencia entre estos dos valores de resistencia es la resistencia de contacto total de los dos terminales medios.

1 Con una muestra preparada según se ha descrito esta resis-
tencia de contacto será despreciable (inferior al 10% de
R_p). La muestra puede ser calentada a 500°C en aire duran-
te periodos de al menos 10 horas sin cambio medible en la
5 resistencia de contacto determinada según se ha descrito
antes.

Este experimento, ha de apreciarse, se efectúa
bajo condiciones en las que los aumentos de la resistencia
de contacto se observan con la mayor facilidad. Aplicando
10 sólo un revestimiento metálico delgado de 2000 angstroms
en lugar del recubrimiento relativamente grueso requerido
por el diseño, se mejora el transporte de masa de material
que degrada el contacto en la interfase de metal-material
cerámico. Además, sometiendo las muestras a ciclos de tem-
15 peraturas altas y midiendo la resistencia de contacto a --
temperatura ambiente, se observa el efecto de degradación
en el caso más desfavorable. Se sabe, en general, que las
resistencias de contacto disminuyen a medida que aumenta la
temperatura del contacto. Así pues, un recipiente que ac-
20 túe a temperaturas superiores a la temperatura ambiente ex-
hibirá un comportamiento mejorado sobre el observado en el
modo de este experimento.

EJEMPLO IV

Se prepara una muestra de un material cerámico
25 eléctricamente conductor y se trata según se ha descrito en
el Ejemplo III, (excepto que la capa depositada por pulve-
rización iónica es silicio en vez de aluminio). La resis-
tencia de contacto, como se ha descrito en el Ejemplo III,
es despreciable tanto antes como después del tratamiento
30 térmico en aire a 500°C durante periodos de hasta 10 horas

1 por lo menos.

EJEMPLO V

5 Se prepara una muestra de material cerámico eléctricamente conductor y se trata como se ha descrito en el Ejemplo III, excepto que el material de recubrimiento es níquel, depositado electrolíticamente según procedimientos normales de recubrimientos electrolíticos. La resistencia de contacto, según se ha descrito en el Ejemplo III, es --
10 despreciable tanto antes como después de tratamiento térmico en aire a 500°C durante periodos hasta de 10 horas por lo menos.

EJEMPLO VI

15 Una pequeña muestra en forma de barra de dimensiones aproximadas de 1,5 mm por 3,0 mm x 20 mm preparada como en el Ejemplo 1, se recubre electrolíticamente a temperatura ambiente mediante métodos normales, a una densidad de corriente de 50 miliamperios por centímetro cuadrado, con níquel, hasta un espesor de aproximadamente 1000 Å en los extremos y en dos tiras paralelas sobre un lado de la
20 muestra. Las dos tiras metálicas tienen una anchura de -- aproximadamente 0,5 mm y se sitúan para que estén aproximadamente a 5 mm de cada uno de los dos extremos. Se efectúan medidas normales de resistencia a corriente continua de dos y cuatro terminales, a temperatura ambiente. La me-
25 dida de resistencia de cuatro pruebas permite la determinación exacta de la contribución de la resistividad aparente a la resistencia de la muestra entre las dos tiras metálicas. La medida de la resistencia de dos pruebas permite la determinación exacta de la contribución de la resistivi-
30 dad aparente a la resistencia de la muestra entre los extre-

1 mos y la contribución de la resistencia de contacto metal-
material cerámico a la resistencia total de la muestra. La
diferencia entre la resistividad aparente medida con el mé-
todo de dos terminales y el de una medida con el método de
5 cuatro terminales es la resistencia de contacto total de
los contactos en los extremos de 1,5 mm por 3,0 mm de la
muestra. Tal muestra se prepara según se ha descrito y se
encuentra que la resistencia de contacto es despreciable
(menor de 10% de la resistividad aparente de la muestra).
10 La muestra con electrodos se calienta en aire a 400°C du-
rante 15 horas y se enfría a temperatura ambiente después
de lo cual se lleva a cabo una segunda medida de la resis-
tencia de contacto, encontrándose de nuevo que es despre-
ciable. El recalentamiento de la muestra y de los electro-
15 dos a 500°C durante 15 horas volviendo a medir después la
resistencia de contacto a temperatura ambiente, muestra una
contribución despreciable. Un tercer tratamiento térmico
en aire a 600°C durante 15 horas volviendo a medir después
la resistencia de contacto a temperatura ambiente, muestra
20 una resistencia de contacto que puede medirse, pero todavía
despreciable, de aproximadamente 0,02 (ohm-cm²).

EJEMPLO VII

Se prepara una muestra de material cerámico eléc-
tricamente conductor y se trata como se ha descrito en el
25 Ejemplo VI excepto que el material de contacto de electrodo
es cromo, depositado electrolíticamente conforme a procedi-
mientos normales de recubrimiento electrolítico. La resis-
tencia de contacto, según se ha descrito en el Ejemplo VI,
es despreciable tanto antes como después del tratamiento --
30 térmico en aire a 500°C durante periodos superiores a 10 --

1 horas.

EJEMPLO VIII

5 Se prepara una muestra de material cerámico eléctricamente conductor y se trata como se ha descrito en el Ejemplo III, excepto que la muestra se calienta en aire a 600°C durante 1 hora antes de la deposición del material de revestimiento, y que el material de revestimiento es oro, depositado mediante evaporación en vacío, conforme a técnicas normales de deposición en vacío. La resistencia de contacto, determinada según se ha descrito en el Ejemplo III, no es despreciable, sino que es por lo menos de 10 Ω . La muestra se calienta ahora a una temperatura de 700°C durante 10 minutos en una atmósfera que consta de 1,36 g/cm² de H₂ anhidro, y la resistencia de contacto al enfriar se reduce a valores despreciables, (inferiores al 10% de R_p, como se ha definido en el Ejemplo III).

EJEMPLO IX

20 Se preparan polvos secos de TiO₂ que contienen 1 por ciento de cationes Ta, como se ha descrito en cualquiera de los Ejemplos I ó II y se añaden aglutinantes como se ha descrito en el Ejemplo I ó II, respectivamente, y se tamiza por un tamiz normal de 0,841 mm de abertura, en forma de aglomerados casi esféricos.

25 Las mezclas de polvo-aglutinante aglomeradas se vierten en un molde constituido por un mandril de acero inoxidable recubierto de Hysol y una envoltura exterior de poliuretano colado, de dureza 90 en el medidor de dureza. Manteniendo la envoltura de poliuretano en una posición rígida con respecto al mandril, se encuentra una pieza colada exterior de acero inoxidable con perforaciones a través de

30

1 las cuales pueden circular los fluidos. Se añade polvo su-
ficiente sobre el extremo del mandril expuesto para produ-
cir un extremo cerrado y se coloca un recipiente cerámico
y un tapón de caucho con un núcleo de acero inoxidable so-
5 bre el conjunto para hacer el cierre hermético.

El polvo se comprime a una presión de 2.109 kg/
cm² en una prensa isostática comercial. Después de reti-
rar el conjunto el cuerpo crudo tubular con extremo cerra-
do formado, se precalienta del modo descrito en los Ejem-
10 plos I y II respectivamente y se sinteriza a 1400°C duran-
te 3 horas.

Seguidamente se añade un recubrimiento de níquel
de 200 micrometros de espesor mediante deposición electro-
lítica según se ha descrito en el Ejemplo V, produciendo
15 un recipiente de resistencia total inferior a 1 miliohmio
a 350°C, medida entre la zona superficial interna total y
un contacto rayado en el centro del revestimiento metálico
exterior.

EJEMPLO X

20 Un material cerámico preparado como en el Ejem-
plo I ó II comprimido en una forma tubular con extremo ce-
rrado como en el Ejemplo VII, pero de dimensiones después
de sinterizar, de 1 cm de diámetro exterior, 0,1 cm de es-
pesor de pared y 20 cm de longitud, se recubre con níquel
25 mediante el método de deposición electrolítica sobre la su-
perficie interior del tubo, como se indica en el Ejemplo V.
El tubo con extremo cerrado recubierto de níquel se pone
en contacto mediante una barra metálica de conductividad
alta para producir un electrodo de contacto para un dispositi-
30 tivo, un ejemplo del cual se muestra en la Figura 3.

1

REIVINDICACIONES

5

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 que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10

15

20

25

30

1ª.- Un dispositivo de conversión eléctrica del tipo que comprende: (1) una zona de reacción anódica que contiene un reactivo de metal alcalino fundido - ánodo en contacto eléctrico con un circuito externo; (2) una zona de reacción catódica que contiene un reactivo catódico que comprende un electrólito líquido fundido que es electroquímicamente reactivo con dicho reactivo anódico y un colector de corriente, al menos una superficie del cual está expuesta a dicho reactivo catódico; y (3) una barrera permeable a los cationes para concentrar la transferencia de líquido interpuesto entre dichas zonas de reacción anódica y catódica y en contacto con ellas, estando dicho colector de corriente en contacto eléctrico con dicha barrera permeable a los cationes y dicho circuito externo, caracterizado porque se emplea como dicho colector de corriente en dicho dispositivo un colector de corriente que comprende: (A) un miembro cerámico electrónicamente conductor, no corrosivo, de alta resistencia, que sirve como el miembro principal que soporta la carga de dicho colector de corriente; y (B) un revestimiento metálico altamente conductor desde el punto de vista electrónico íntimamente unido a una porción substancial de una superficie de dicho miembro cerámico,

1 -teniendo dicho revestimiento metálico un espesor que preser
va la función de dicho miembro cerámico como elemento prin-
cipal de dicho colector de corriente que soporta la carga
y estando basado en el módulo elástico relativo de dicho
5 metal comparado con el del miembro cerámico, estando adapta
do dicho revestimiento metálico a la circulación de corrien
te continua a través de dicho miembro cerámico y para deri
var dicha corriente entre dicho miembro y un contacto ex-
terno, estando dispuesto dicho colector de corriente dentro
10 de dichas zonas de reacción catódicas de tal modo que di-
cho miembro cerámico pero no dicho revestimiento metálico
está expuesto a dicho reactivo catódico fundido.

2ª.- Un dispositivo según la reivindicación 1ª,
en el que dicho colector de corriente sirve también como
15 recipiente para dicho reactivo catódico.

3ª.- Un dispositivo según la reivindicación 2ª,
en el que dicho recipiente es un cilindro, cuya superficie
interior es dicho miembro cerámico y cuya superficie exte-
rior lleva dicho revestimiento metálico.

20 4ª.- Un dispositivo según la reivindicación 1ª,
en el que dicho colector de corriente tiene una configura-
ción tubular o cilíndrica comprendiendo el exterior de di-
cho tubo o cilindro dicho miembro cerámico y llevando el
interior de dicho tubo o cilindro dicho revestimiento metá
25 lico, estando sumergido dicho colector de corriente en di-
cho reactivo catódico de tal modo que dicho miembro cerámi
co pero no dicho revestimiento metálico está expuesto a di
cho reactivo catódico.

30 5ª.- Un dispositivo según la reivindicación 1ª,
en el que un recipiente cilíndrico o tubular tiene dispues

1 -ta en el interior del mismo una barrera permeable a los
cationes, tubular o cilíndrica, de tal modo que se sitúa
una primera zona de reacción en el interior de dicha barre
ra permeable a los cationes y la segunda zona de reacción
5 se sitúa entre la pared interior de dicho recipiente cilín
drico o tubular y la pared exterior de dicha barrera per-
meable a los cationes, tubular o cilíndrica.

6ª.- Un dispositivo según la reivindicación 5ª,
en el que dicha primera zona de reacción es la zona de reac
10 ción anódica, la segunda zona de reacción es la zona de
reacción catódica y dicho recipiente es dicho colector de
corriente.

7ª.- Un dispositivo según la reivindicación 5ª,
en el que dicha primera zona de reacción es dicha zona de
15 reacción catódica, dicha segunda zona de reacción es dicha
zona de reacción anódica y dicho colector de corriente tie
ne una configuración tubular o cilíndrica comprendiendo
el exterior de dicho tubo o cilindro dicho miembro cerámico
y llevando el interior de dicho tubo o cilindro dicho re-
20 vestimiento metálico, estando sumergido dicho colector de
corriente en dicho reactivo catódico de tal modo que dicho
miembro cerámico pero no dicho revestimiento metálico, es-
tá expuesto a dicho reactivo catódico.

8ª.- Un dispositivo según la reivindicación 1ª,
25 en el que dicho colector de corriente es uno en el que a la
temperatura del medio en que se emplea dicho colector de
corriente, dicho miembro cerámico tiene una resistividad
eléctrica inferior a aproximadamente 1000 ohmios-cm y di-
cho metal tiene una resistividad eléctrica inferior a apro
30 ximadamente 0,001 ohmios-cm.

1 9ª.- Un dispositivo según la reivindicación 1ª,
en el que dicho colector de corriente es uno en el que a la
temperatura del medio en que se emplea dicho colector de co
rriente, dicho miembro cerámico tiene una resistividad eléc
5 trica inferior a aproximadamente 50 ohmios-cm y dicho metal
tiene una resistividad eléctrica inferior a aproximadamente
0,0003 ohmios-cm.

10 10ª.- Un dispositivo según la reivindicación 1ª,
en el que dicho colector de corriente es uno en el que a la
temperatura del medio en que se emplea dicho colector de co
rriente, dicho miembro cerámico tiene una resistividad eléc
trica inferior a aproximadamente 10 ohmios-cm y dicho metal
tiene una resistividad eléctrica inferior a aproximadamente
0,0001 ohmios-cm.

15 11ª.- Un dispositivo según la reivindicación 1ª,
en el que dicho colector de corriente es uno en el que dicho
miembro cerámico se selecciona entre el grupo que consta
de formas policristalinas, electrónicamente conductoras,
de materiales cerámicos seleccionados entre el grupo que
20 consta de titanato de calcio, titanato de estroncio, cromi
to de lantano y estroncio, y dióxido de titanio.

25 12ª.- Un dispositivo según la reivindicación
11ª, en el que dicho dióxido de titanio está en la forma
cristalográfica de rutilo impurificado con una especie
iónica metálica que tiene una valencia estable en dicho
material cerámico policristalino de +5 por lo menos.

 13ª.- Un dispositivo según la reivindicación
12ª, en el que el agente impurificante se selecciona entre
tántalo y niobio.

30 14ª.- Un dispositivo según la reivindicación 1ª,

1 en el que dicho colector de corriente es uno en el que di-
cho revestimiento metálico tiene las propiedades químicas
adicionales de adherencia fuerte a dicho miembro cerámico y
resistencia a la degradación de conductancia eléctrica en
5 la interfase cerámica-metal.

15 15ª.- Un dispositivo según la reivindicación 14ª,
en el que dicho revestimiento metálico se selecciona entre
la clase de metales altamente conductores que son impermea-
bles a especies oxidantes en el medio en que dicho colector
10 de corriente ha de ser empleado.

15 16ª.- Un dispositivo según la reivindicación 15ª,
en el que dicho revestimiento metálico se selecciona entre
la clase de metales altamente conductores que forman un
recubrimiento superficial protector partiendo de dichas es-
15 pecies oxidantes.

17ª.- Un dispositivo según la reivindicación
16ª, en el que dicho revestimiento metálico se selecciona
entre el grupo que consta de aluminio, níquel y cromo.

20 18ª.- Un dispositivo según la reivindicación
15ª, en el que dicho revestimiento metálico es un metal
doble que consta de una primera capa de silicio recubierta
con una segunda capa de platino.

25 19ª.- Un dispositivo según la reivindicación
1ª, en el que dicho colector de corriente es uno en el que
el material que constituye el recipiente cerámico está im-
purificado con una especie iónica adecuada para mejorar
la conductividad eléctrica de dicho recipiente cerámico.

30 20ª.- Un dispositivo según la reivindicación
19ª, en el que la conductancia incrementada se debe a la
situación intersticial de la especie iónica.

27028

**POOR
QUALITY**

1 21ª.- Un dispositivo según la reivindicación 1ª,
en el que dicho colector de corriente es uno en el que el
recipiente cerámico es de una estructura de tamaño de grano
pequeño esencialmente uniforme.

5 22ª.- Un dispositivo según la reivindicación 1ª,
en el que dicho colector de corriente es uno en el que el
revestimiento metálico es de un material que tiene las pro-
piedades químicas adicionales de fuerte adherencia al reci-
piente cerámico y resistencia a la degradación de la conduc-
10 tancia eléctrica en la interfase cerámica-metal.

 23ª.- Un dispositivo según la reivindicación 22ª,
en el que el revestimiento metálico se selecciona entre la
clase de metales altamente conductores que tienden a formar
un recubrimiento de óxido protector por exposición a un am-
15 biente de oxígeno.

 24ª.- Un dispositivo según la reivindicación 23ª,
en el que el revestimiento metálico se selecciona entre uno
o más del grupo que consta de aluminio, níquel y silicio.

20 25ª.- Un dispositivo según la reivindicación 23ª,
en el que el revestimiento metálico se selecciona entre el
grupo que consta de oro y platino.

 26ª.- Un dispositivo según la reivindicación 1ª,
en el que dicho colector de corriente es uno en el que el
dióxido de titanio está en forma de rutilo y se hace conduc-
25 tor por la adición de material impurificante seleccionado en
tre el grupo que consta de tántalo, niobio y hierro.

 27ª.- Un dispositivo de conversión eléctrica.

 Tal y como se ha descrito en la Memoria que ante-
cede, representado en los dibujos que se acompañan y para los
30 fines que se han especificado.

1

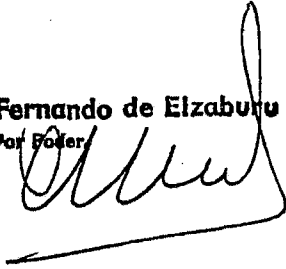
Esta Memoria consta de cuarenta y seis hojas es-
critas a máquina por una sola cara.

5

Madrid, 01.MAR.1978

P.A.

Fernando de Elizaburu
Por Poder



27028

JL

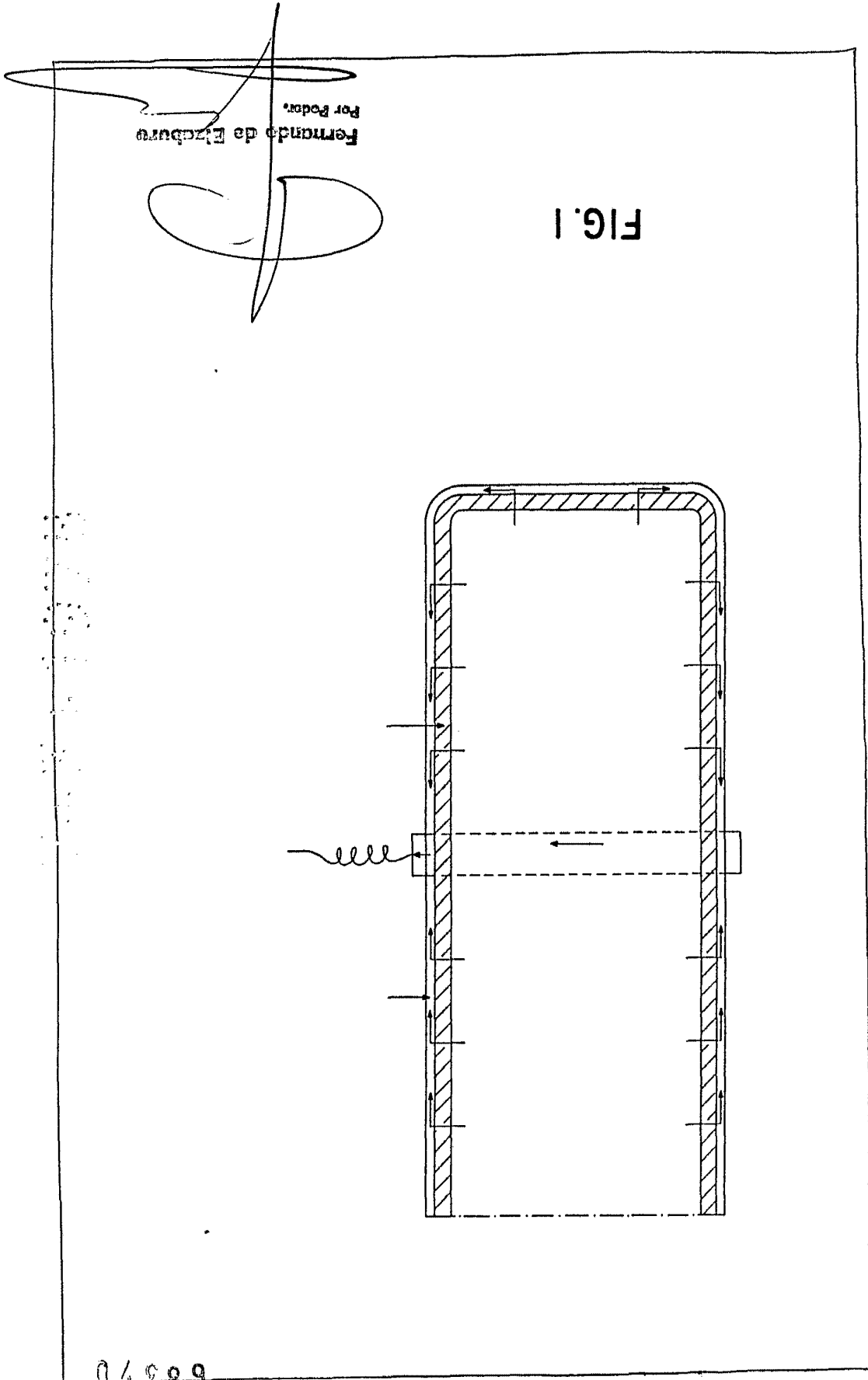


FIG. 1

Ferrando de Eizobure
Por Rodar.

68370

I/V

Spain

BOIRD HIGHER COMPANY

68570

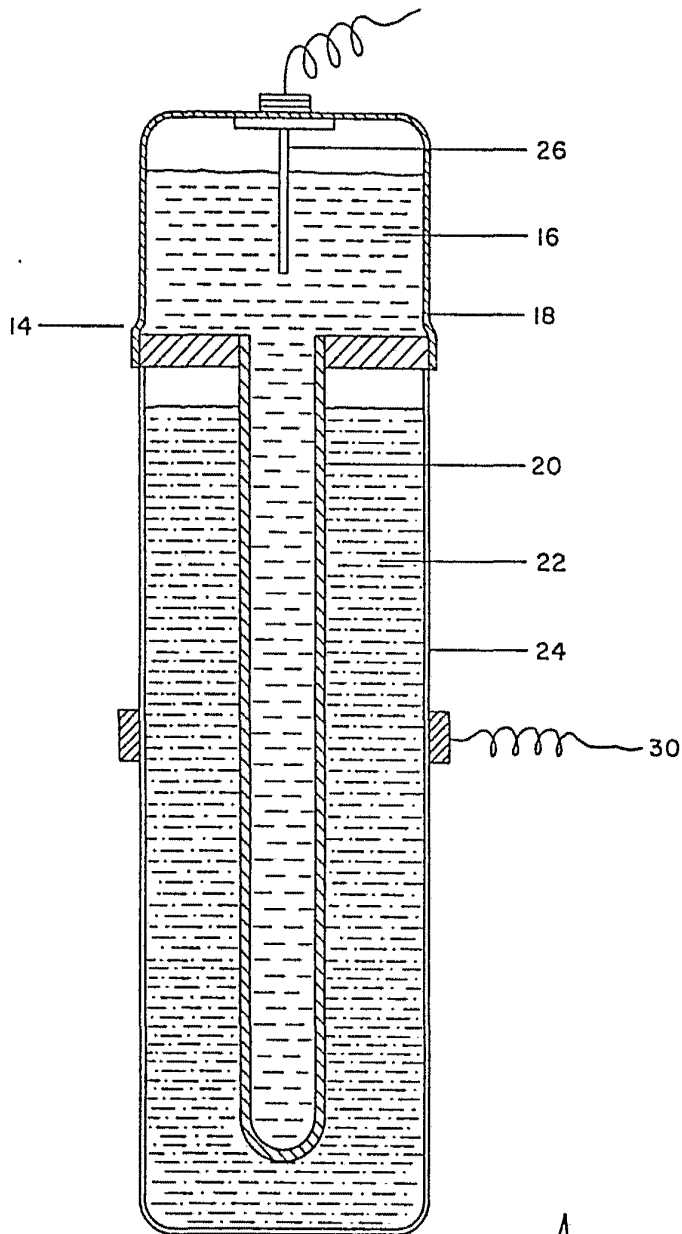


FIG. 2

Fernando de Elizaburu
Por Poder.

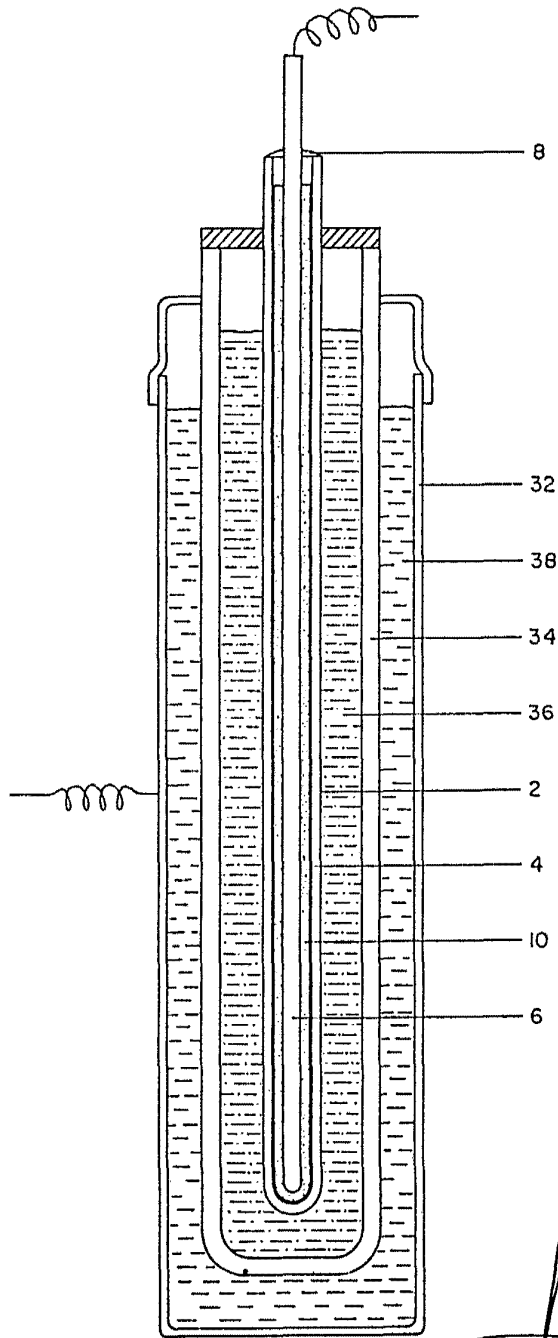


FIG. 3

Fernando de Elizaburu
Por Poder.

FORD MOTOR COMPANY

IVZV

68370

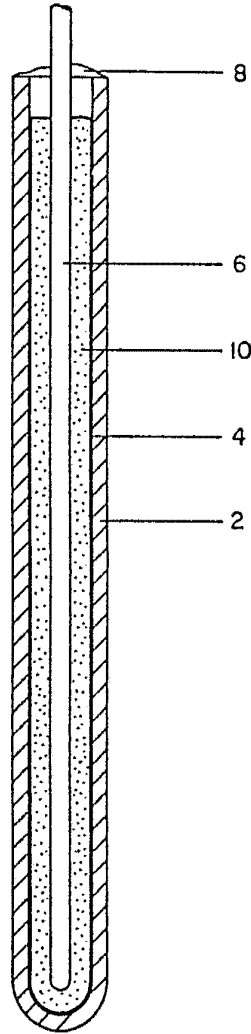


FIG. 4

Fernando de Elizaburo
Por Ford.

FORD MOTOR COMPANY

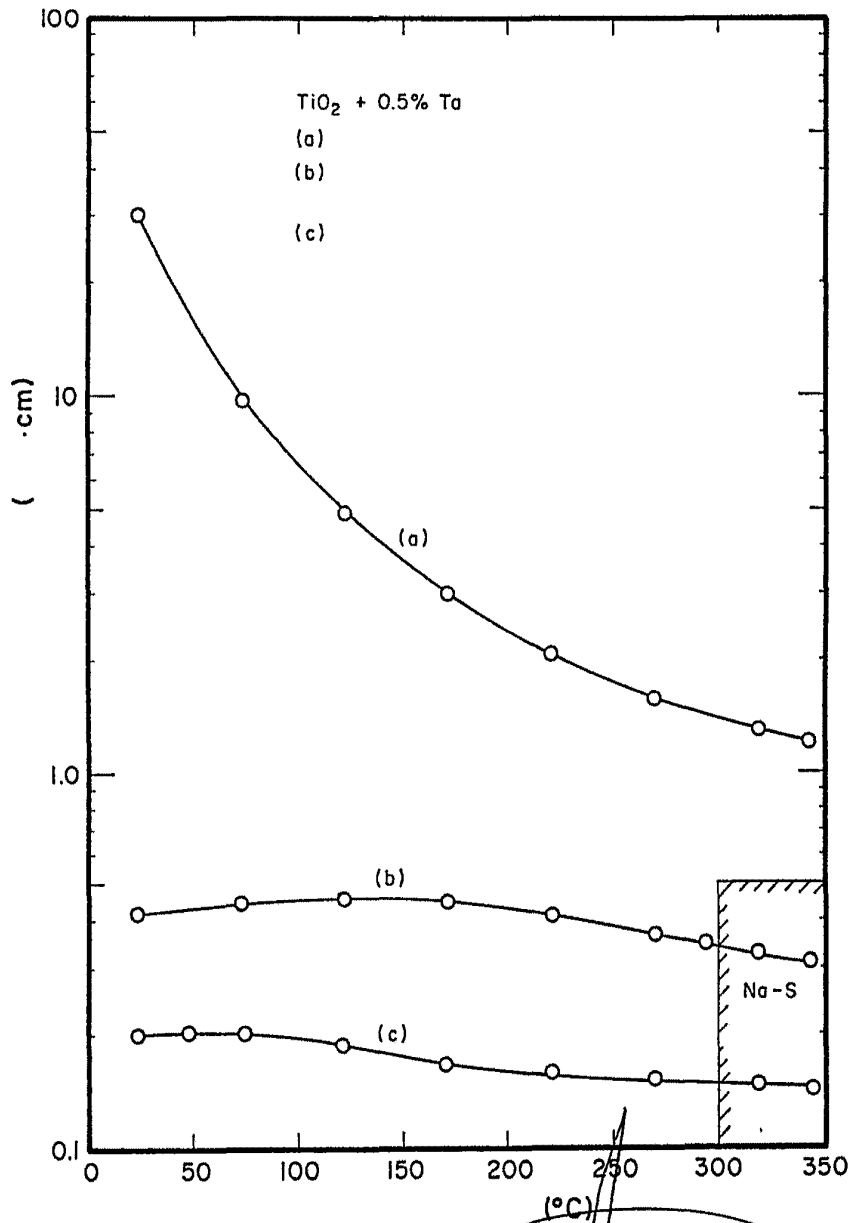


FIG. 5

Fernando de Elizaburu
Por Ford.