

BIBLIOTEKA
2
Zbiór Patentowy
Ludowy

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

58081

Patent dodatkowy
do patentu: _____

Kl. 80 b, 8/13

Zgłoszono: 16. V. 1966 (P 114 603)

Pierwszeństwo: 25. V. 1965 Francja

MKP C 04 b 35/50

Opublikowano: 25. IX. 1969

UKD

Właściciel patentu: Commissariat a l'Energie Atomique, Paryż (Francja)

Sposób wytwarzania elektrod pracujących w wysokiej temperaturze

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania elektrod pracujących w wysokiej temperaturze zwłaszcza elektrod do generatora magnetohydrodynamicznego. Elektrody stosowane w urządzeniach elektrycznych np. w generatorze magnetohydrodynamicznym narażone są na działanie wysokiej temperatury. Znane sposoby wytwarzania tych elektrod polegają na formowaniu ich z mas na bazie ogniotrwałych tlenków takich jak tlenek cyrkonu, lub na bazie torytu, po czym uformowane kształtki wypala się.

Do mas tych wprowadza się również niewielkie ilości tlenku wapnia, tlenku itru lub tlenku pierwiastka ziem rzadkich, których zadaniem jest zwiększenie przewodnictwa elektrycznego elektrod w wysokiej temperaturze. Zasadniczą wadą elektrod wytwarzanych tymi sposobami jest mała ich przewodność elektryczna w niskich temperaturach. Z tego względu na pewnej grubości elektrody gdzie nie jest ona ogrzana do dostatecznie wysokiej temperatury — materiał elektrody nie jest dość dobrym przewodnikiem.

Celem wynalazku jest znalezienie takiego materiału do wytwarzania elektrod pracujących w wysokich temperaturach, który posiada wysokie przewodnictwo elektryczne zarówno w wysokich jak i w niskich temperaturach.

Stwierdzono, że materiałem spełniającym te warunki są chromity pierwiastków ziem rzadkich o wzorze ogólnym RCrO_3 , w którym R oznacza

2

pierwiastek ziem rzadkich np. lantan, prazeodym, neodym itd. Materiał ten jest dobrym przewodnikiem elektrycznym począwszy od temperatury otoczenia aż do temperatury topnienia. Na przykład dla chromitu lantanu przewodność właściwa w temperaturze 2100°K wynosi $53 \frac{1}{\Omega}$ a w temperaturze 1500°K wynosi jeszcze $40 \frac{1}{\Omega}$.

Sposób wytwarzania elektrod według wynalazku polega na rozdrabnianiu spieczonych lub stopionych uprzednio brył chromitów pierwiastków ziem rzadkich do uziarnienia poniżej 100 mikronów. Rozdrobniony materiał miesza się z lepiszczem organicznym i formuje elektrody pod ciśnieniem co najmniej 2 t/cm^2 , które wypala się w temperaturze powyżej 2000°C .

Do wytwarzania elektrod sposobem według wynalazku stosuje się bądź naturalne chromity pierwiastków ziem rzadkich, bądź też chromity otrzymane w sposób sztuczny na drodze chemicznej. W tym ostatnim przypadku tlenek chromu i tlenek pierwiastka ziem rzadkich miesza się w stosunku stechiometrycznym i topi się w temperaturze ponad 2500°C . Stopienie składników może być wykonane w piecu słonecznym, w piecu plazmowym, lub w piecu łukowym lub też za pomocą prądu indukcyjnego o wielkiej częstotliwości. Korzystnie jest stosować większą niż stechiometryczną ilość tlenku chromu w celu uzys-

kania produktu końcowego nie zawierającego wolnego tlenku lantanu. Na jedną część La_2O_3 najkorzystniej jest używać 1,02 do 1,05 części Cr_2O_3 .

Odmiana sposobu według wynalazku polega na wprowadzaniu do zmielonych chromitów pierwiastków ziem rzadkich mieszaniny tlenku chromu i tlenku pierwiastka ziem rzadkich w ilości 5—25% wagowych. Tlenki te należy mieszać dokładnie w stosunku stechiometrycznym. Mieszanina ta dodana do zmielonych chromitów spełnia rolę spoiwa masy przeznaczonej do formowania i ułatwia spiekanie masy. Dzięki wprowadzeniu tego spoiwa do masy, temperatura wypalania elektrod wynosi około 1500°C . Mieszaninę Cr_2O_3 i R_2O_3 uzyskuje się przez łączne strącanie amoniakiem wodorotlenków Cr i pierwiastka ziem rzadkich z wodnego roztworu chlorków lub azotanów pierwiastka ziem rzadkich i chromu. Wodorotlenki poddaje się działaniu temperatury powyżej 300°C uzyskując w wyniku odpowiednie tlenki.

Elektrody wytworzone sposobem według wynalazku charakteryzują się dobrą przewodnością elektryczną w temperaturze otoczenia aż do temperatury topnienia, co umożliwia stosowanie ich szczególnie do połączeń elektrycznych między cieczą o wysokiej temperaturze i przewodnikiem o niskiej temperaturze, co ma miejsce np. w generatorze magneto-hydrodynamicznym.

Z drugiej strony kształtki te wykazują słabą przewodność cieplną, znacznie niższą niż przewodność cieplna metali i stopów metalowych; właściwość ta jest korzystna dla utrzymania podwyższonej temperatury powierzchni czołowej elektrody stykającej się z gorącym gazem. Jednocześnie elektrody wykazują dobrą ogniotrwałość, oraz w warunkach wysoko-temperaturowych w tworzywie nie zachodzą przemiany alotropowe mogące spowodować pęknięcia elektrod. Na rysunku, fig. 1 przedstawiono przebieg ochładzania kształtki, a na fig. 2 — wartość temperatur krzepnięcia.

Krzywa ochładzania przedstawiona na fig. 1 dotyczy chromitu lantanu, przy czym wykres zaczęto tworzyć od momentu schładzania stopionego chromitu. Na osi odciętych odłożono czas w sekundach, a na osi rzędnych temperatury w stopniach Celsjusza. Z wykresu wynika, że oba tlenki (Cr_2O_3 i La_2O_3) tworzą połączenie, które nie ulega rozkładowi przy temperaturze topnienia chromitu.

Odcinek poziomy przebiegu krzepnięcia jest wyraźnie zaznaczony, co pozwala określić ciepło krzepnięcia lub topnienia. Na fig. 2 pokazano war-

tości temperatur krzepnięcia różnych chromitów pierwiastków ziem rzadkich, rozmieszczonych według kolejności liczby atomowej dla rzędnych temperatury krzepnięcia w stopniach Celsjusza. Stwierdzono bardzo znaczną ogniotrwałość chromitu lantanu, który krzepnie w temperaturze około 2500°C , tj. w temperaturach znacznie wyższych od temperatury topnienia tlenków składowych Cr_2O_3 i La_2O_3 (temperatura krzepnięcia około 2300°C w każdym przypadku).

Poniżej opisano dwa przykłady wyrobu elektrod sposobem według wynalazku.

Przykład I. Przygotowano mieszaninę zawierającą 1 część tlenku lantanu i 1,02 części tlenku chromu. Mieszaninę stopiono w temperaturze 2550°C w piecu słonecznym, a bryły chromitu lantanu po ochłodzeniu zostały zmielone do uziarnienia poniżej 100 mikronów. Po dodaniu 1% lepiszcza organicznego mieszanina została umieszczona w formie i prasowana izostatycznie pod ciśnieniem 2 t/cm². Uzyskane kształtki poddano następnie spiekaniu w temperaturze 2200°C .

Przykład II. Przygotowano mieszaninę opisaną w przykładzie I. Topienie mieszaniny i mielenie brył wykonano jak poprzednio. Do proszku chromitu lantanu dodano 15% tlenków Cr i La, zmieszanych w stosunku stechiometrycznym. Całość umieszczono w formie i prasowano izostatycznie pod ciśnieniem 2 t/cm². Uzyskane kształtki poddano następnie spiekaniu w temperaturze 1600°C .

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania elektrod pracujących w wysokiej temperaturze, zwłaszcza elektrod do generatorów magnetohydrodynamicznych, **znamienny tym**, że zmielony do uziarnienia poniżej 100 mikronów chromit pierwiastka ziem rzadkich o wzorze ogólnym RCrO_3 , w którym R oznacza pierwiastek ziem rzadkich, z dodatkiem lepiszcza organicznego formuje się pod ciśnieniem co najmniej 2 t/cm² i wypala w temperaturze powyżej 2000°C .
2. Odmiana sposobu według zastrz. 1, **znamienna tym**, że do zmielonych chromitów pierwiastków ziem rzadkich dodaje się 5—25% wagowych mieszaniny tlenku chromu i tlenku pierwiastka ziem rzadkich, zmieszanych w stosunku stechiometrycznym, formuje z tak przygotowanej masy elektrody i wypala w temperaturze rzędu 1600°C .



Dokonano jednej poprawki

