

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 19.V.1966 (P 114 661)

Pierwszeństwo: 25.V.1965 dla zastrz. 1—5
12.V.1966 dla zastrz. 6—8
Francja

Opublikowano: 31.VIII.1970

Kl. 21 d¹, 5

MKP H 02 n, 4/02

Współtwórcy wynalazku: Bernard Bouillon, Antoine d'Albis, David
Yerouchalmi

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

Sposób wytwarzania elektrody do generatora magneto hydrodynamicznego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania do generatora magneto hydrodynamicznego elektrody, przeznaczonej szczególnie do zapewnienia połączenia elektrycznego między cieczą o wysokiej temperaturze a przewodnikiem o niskiej temperaturze.

Znane są sposoby wyrobu elektrod do generatora magneto hydrodynamicznego, w których stosuje się ogniotrwałe tlenki, na przykład tlenki cyrkonu lub toru, stabilizowane pewną ilością tlenku wapnia, tlenku itru lub tlenków pierwiastków ziem rzadkich. Te tlenki stabilizujące tworzą w sieciach krystalizacyjnych cyrkonu lub toru próżnie jonowe, w wyniku czego substancje te stają się przewodnikami w wysokiej temperaturze.

Elektroda do generatora magneto hydrodynamicznego nie może być wykonana jedynie z jednego tlenku ogniotrwałego nawet stabilizowanego, ponieważ począwszy od pewnej grubości tlenek nie jest dostatecznie ogrzany, aby stał się przewodnikiem. Wiadomo, że w kanale generatora magneto hydrodynamicznego elektrody, wykonane przeważnie w postaci płytek, są ogrzewane jedynie na powierzchni styku ze zjonizowanym gazem.

Celem wynalazku było opracowanie sposobu wykonania elektrody, która na całej swej grubości ma jednakowe przewodnictwo pomimo, że ma różną temperaturę na różnej swej grubości.

Według wynalazku istotą sposobu wykonania elektrody ze stabilizowanych tlenków ogniotrwa-

2

łych jest to, że wykonuje się ją z warstw, kolejno po sobie następujących z tego samego stabilizowanego tlenku ogniotrwałego, domieszkowanego dodatkowymi tlenkami ogniotrwałymi, w takich ilościach, aby przewodnictwo ostatniej jej warstwy w temperaturze roboczej było równe przewodnictwu warstwy pierwszej.

Tlenkami ogniotrwałymi stosowanymi w pierwszej warstwie są przeważnie tlenki cyrkonu lub toru, stabilizowane nieznaczną ilością tlenku itru, tlenku wapnia lub tlenków pierwiastków ziem rzadkich, na przykład tlenki ceru, gadolinu i samaru.

Tlenkami ogniotrwałymi, które są dodawane do tlenków ogniotrwałych warstw kolejnych elektrody są: tlenek chromu lub tlenek mieszany o wzorze ogólnym $(M_xCr_{2-x})O_3$, gdzie x jest bliskie 1, a M oznacza itr lub metal trójwartościowy z grupy lantanowców, o głównym przewodnictwie elektronowym.

Składniki poszczególnych warstw elektrody są przygotowywane oddzielnie przez mieszanie w odpowiednich proporcjach w stanie sproszkowanym tlenku ogniotrwałego z tlenkiem chromu lub z mieszanym tlenkiem ogniotrwałym, przy uziarnieniu 50—200 μ i przy użyciu spoiwa.

Powyższe składniki są układane warstwami w formie i prasowane pod ciśnieniem 2—5 t/cm². Uzyskaną kształtkę następnie spieka się w piecu w temperaturze 1600°C—1700°C lub 1800°C—

2000°C w atmosferze obojętnej, przy przyroście temperatury najlepiej 100°C/godz. i utrzymaniu temperatury spiekania w ciągu dwóch godzin. Ostatnia warstwa kształtki najdalej oddalona od powierzchni czołowej stykającej się z gorącymi gazami, zawierająca największą ilość dodatkowego tlenku ogniotrwałego jest pokryta powłoką metalową, która stanowi elektrodę zbiorczą prądu. Ta powłoka może być wykonana przez powlekanie warstwą niklu lub chromoniklu za pomocą pistoletu na plazmę, przez pokrywanie przewodzącymi lakierami srebrowymi lub platynowymi oraz przewodzącą emalię niklową.

Szczególnie ważnym zagadnieniem jest wykonanie w próżni metalizacji pierwszej warstwy, po jej uprzednim odgazowaniu w temperaturze 600–900°C. Odgazowanie umożliwia łatwiejsze przenikanie par metalicznych poprzez otwarte pory warstwy, co zwiększa przyczepność dalszej powłoki metalicznej.

Poniżej podano dwa nie zastrzeżone przykłady wykonania według wynalazku elektrody w postaci płytki warstwowej. W pierwszym przykładzie warstwy zostały wzbogacone dodatkami tlenku chromu, a w przykładzie drugim — dodatkami mieszaniny tlenku chromolantanowego.

Przykład I. Wykonano elektrodę złożoną z pięciu warstw, których procentowy skład chemiczny wagowo podano w poniższej tablicy:

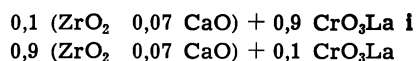
Warstwa	ZrO ₂	Y ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃
1	97,94	2,06	0
2	87,64	2,06	10,30
3	67,01	2,06	30,93
4	53,61	—	46,39
5	32,99	—	67,01

Poszczególne składniki były przygotowywane oddzielnie przez mieszanie sproszkowanego cyrkonu stabilizowanego ze sproszkowanym tlenkiem chromu w wyżej podanym stosunku (z wyjątkiem pierwszej warstwy wykonanej wyłącznie ze stabilizowanego cyrkonu) przy uziarnieniu około 150 μ, z dodatkiem 3% wagowo żywicy akrylowej, jako spoiwa. Powyższe składniki były umieszczane kolejno do odpowiedniej formy i prasowane pod ciśnieniem 8 t/cm². Uzyskane kształtki były spiekane w piecu w temperaturze 1800°C w atmosferze argonu. Przyrost temperatury wynosił 100°C/godz, ogrzewanie w temperaturze 1800°C trwało 2 godz. Potem następowało chłodzenie w atmosferze argonu aż do temperatury otoczenia.

Dla określenia oporności właściwej każdej warstwy badano oddzielnie każdy składnik w takich samych warunkach jak gotową elektrodę. Pomiar oporności właściwej przeprowadzono za pomocą mostka różnicowego, którym mierzono napięcie między dwoma punktami próbki zasilanej prądem stałym. Wyniki uzyskane dla każdego ze składników przedstawiono w postaci wykresu na rysunku. Na osi odciętych naniesiono temperaturę w stopniach Celsjusza, na osi rzędnych logarytmy

oporności właściwej. Stwierdzono, że w temperaturze powyżej 1300°C pierwsza warstwa wykonana wyłącznie z cyrkonu odpowiada ustalonym wymaganiom, natomiast w temperaturze poniżej 1300°C lepiej odpowiadają tym wymaganiom warstwy wzbogacone w tlenek chromu.

Przykład II. Wykonano elektrodę złożoną z dziesięciu warstw. Warstwy skrajne miały następujące składniki stechiometryczne:



Składniki warstw pośrednich zmieniają się stopniowo od pierwszej wartości do drugiej. Każda warstwa była wykonywana oddzielnie przez mieszanie sproszkowanego cyrkonu stabilizowanego tlenkiem wapnia ze sproszkowanym tlenkiem mieszanym chromolantanowym, przy uziarnieniu ok. 150 μ z dodatkiem 2% wagowo żywicy akrylowej służącej jako spoiwo. Powyższe składniki były następnie wkładane kolejno do odpowiedniej formy i poddawane prasowaniu hydrostatycznemu pod ciśnieniem 3 t/cm². Uzyskane elementy były spiekane w piecu w temperaturze 1650°C w próżni w ciągu 2 godzin. Określano w różnych temperaturach oporności właściwe warstwy o następującym składzie:



Uzyskane wyniki przedstawiono w poniższej tablicy:

T°C	Oporność właściwa Ω cm	Przewodność właściwa $\frac{1}{\Omega \text{ cm}}$
1100	3,2	0,31
1200	2,5	0,4
1300	2,0	0,5
1400	1,4	0,71
1500	1,0	1,00

Z tabeli wynika, że przy temperaturze 1100°C przewodność właściwa badanej warstwy jest lepsza niż przewodność właściwa cyrkonu stabilizowanego 0,07% mol CaO, która w tej temperaturze wynosi $7,5 \cdot 10^{-2} \frac{1}{\Omega \text{ cm}}$.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania elektrody do generatora magnetohydrodynamicznego ze stabilizowanych tlenków ogniotrwałych będących przewodnikami przy ogrzaniu, **znamienny tym**, że elektrodę wykonuje się z warstw kolejno po sobie następujących z tego samego stabilizowanego tlenku ogniotrwałego domieszkowanego dodatkowymi tlenkami ogniotrwałymi w takich ilościach, aby przewodnictwo ostatniej warstwy w jej temperaturze roboczej było równe przewodnictwu warstwy pierwszej.

5

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że każdą warstwę elektrody przygotowuje się oddzielnie przez mieszanie sproszkowanego stabilizowanego tlenku ogniotrwałego ze sproszkowanym innym tlenkiem ogniotrwałym, następnie poszczególne warstwy umieszcza się w odpowiedniej formie, prasuje i spieka, po czym ostatnią warstwę pokrywa się powłoką metaliczną, stanowiącą elektrodę zbierającą prąd.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że stosuje się materiały o uziarnieniu wynoszącym 50—200 μ .

4. Sposób według zastrz. 2 i 3, **znamienny tym**, że jako tlenek ogniotrwały do wyrobu pierwszej warstwy stosuje się stabilizowany cyrkon.

5

5. Sposób według zastrz. 2 i 3, **znamienny tym**, że jako dodawany tlenek ogniotrwały stosuje się tlenek chromu.

6. Sposób według zastrz. 2 i 3, **znamienny tym**, że jako dodawany tlenek ogniotrwały stosuje się tlenek mieszany o wzorze ogólnym $(M_xCr_{2-x})O_3$, w którym x jest bliskie 1, a M oznacza itr lub metal trójwartościowy z grupy lantanowców.

10

7. Sposób według zastrz. 2—4, **znamienny tym**, że poszczególne warstwy kształtki prasuje się pod ciśnieniem 2—5 t/cm².

15

8. Sposób według zastrz. 2—4, **znamienny tym**, że kształtki spieka się w temperaturze 1500—2000°C.

