



P-32.171

B. 2052-3

327091

327091

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud
de

PATENTE DE INVENCION

formulada el 24 de mayo de 1.966 con el núm. 327.091

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de COMMISSARIAT A L' ENERGIE ATOMIQUE, entidad
francesa, establecida en 29, rue de la Fédération, Paris,
Francia, por:

"PROCEDIMIENTO DE FABRICACION DE UN ELECTRODO DESTINA-
DO A FUNCIONAR EN UN CANAL DE CONVERTIDOR MAGNETOHIDO-
DINAMICO".

=====

El presente invento tiene por objeto un electrodo
más particularmente destinado a establecer una unión eléc-
trica entre un fluido llevado a alta temperatura y un con-
ductor a baja temperatura, por ejemplo en un canal de con-
vertidor magnetohidrodinámico. Concierne igualmente a su
procedimiento de fabricación.

5

327091

13.00



5 Para la realización de electrodos destinados a servir en un generador magnetohidrodinámico, se ha pensado utilizar óxidos refractários tales como la circona o la torina, estabilizados con un cierto porcentaje de óxido de calcio, de óxido de itrio o de óxidos de tierras raras. Estos óxidos estabilizantes crean en las redes cristalinas de la circona o de la torina lagunas de iones que hacen estos óxidos conductores a alta temperatura.

10 Un electrodo para generador magnetohidrodinámico no puede, sin embargo, estar constituido únicamente por un óxido refractáριο, incluso estabilizado, por que a partir de un cierto espesor, el óxido no está ya bastante caliente para ser conductor. Se sabe, en efecto, que en un canal de convertidor magnetohidrodinámico, los electrodos
15 que tienen generalmente la forma de una plaquita, son calentados únicamente por una cara, a uella que está en contacto con el gas iozinado.

20 El electrodo conforme el invento palia estos inconvenientes. Dicho electrodo está constituido por una plaquita cerámica estratificada cuya primera capa, la que está en contacto con los gases calientes ionizados, está hecho de un primer óxido refractáριο estabilizado y conductor en caliente y, cuyas caras sucesivas siguientes están realizadas por una capa del mismo óxido refractáριο en proporciones
25 tales que la conductibilidad de la última capa a su temperatura de utilización tiene una conductibilidad igual a la de la primera capa.

30 El primer óxido refractáριο está constituido generalmente por circona o torina estabilizadas con un cierto porcentaje de óxido de itrio, de óxido de calcio o de óxidos



de tierras raras tales como los óxidos de cerio, de gadolino y de samario.

El segundo óxido refractario está constituido por el óxido de cromo (III) o por un óxido mixto de fórmula
5 general $(M_x Cr_{2-x}) O_3$, donde x es muy próximo a 1 y M es el itrio o un metal trivalente de la serie de los lantánidos y cuya conducción eléctrica es de predominio electrónico.

Las composiciones que corresponden a cada una de
10 las capas del electrodo se preparan separadamente por mezcla de un polvo de óxido refractario y un polvo de óxido de cromo o un óxido refractario mixto en proporciones apropiadas, de granulometría comprendida entre 50 y 200 μ en presencia de un ligante.

15 Estas composiciones se depositan por superposición en un molde y se comprimen bajo una presión comprendida entre 2 y 5 toneladas por cm^2 . La pieza así obtenida es fritada luego a una temperatura comprendida entre 1500 y 2000°C en un horno bajo atmósfera neutra con un ciclo de
20 aumento de temperatura que será ventajosamente de 100°C/h, seguido de una plataforma de 2 h a la temperatura de fritado.

La última capa del electrodo, es decir, la que contiene la mayor proporción del segundo óxido refractario,
25 está revestida de un depósito metálico que sirve para recoger la corriente. Este depósito puede ser realizado por el depósito a pistola de plasma de una capa de níquel o de níquel-cromo, por barnices conductores de plata o de platino o por un esmalte conductor de níquel.

30 Una solución particularmente apropiada consiste

327091



5 en efectuar bajo vacio una primera metalización de dicha capa que habrá sido previamente desgasificada entre 600 y 900 ° C. La desgasificación tiene por objeto permitir que los vapores metálicos penetren más fácilmente en la pieza por la porosidad abierta de esta última lo que favorece la adherencia del depósito metálico ulterior.

10 Se darán a título ilustrativo dos ejemplos de realización de un electrodo conformé al invento, hecho de una plaquita estratificada cuyas capas estaban enriquecidas en el primer ejemplo con óxido de cromo y en el segundo ejemplo con un óxido mixto cromo/lantano.

EJEMPLO I:

15 Se ha preparado un electrodo que estaba constituido por cinco capas superpuestas cuyas composiciones se dan en la tabla siguiente.

Los porcentajes se indican en peso

20

Capas	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	0,	46,39
5	32,99	0	67,01

25 Cada una de estas composiciones ha sido preparada separadamente por mezcla de un polvo de circonia estabilizado con un polvo de óxido de cromo en las proporciones que

3270913



se indican (a excepción de la primera capa constituida únicamente por el circonio estabilizado de 150, μ de granulometría aproximadamente d incorporación de 3 % en peso de resina acrílica que servía de ligante.

5 Estas composiciones se han dispuesto sucesivamente en un molde de forma apropiada y se han comprimido bajo una presión de 5 t/cm². Las piezas así obtenidas han sido fritadas a 1800°C en un horno bajo argón. El aumento de temperatura fué de 100°C/h y el caldeo se ha proseguido durante 2 h a 1800°C. Se ha dejado enfriar luego hasta la temperatura ambiente bajo atmósfera de argón.

10 Con el fin de determinar la resistividad eléctrica de cada una de las capas que constituyen el electrodo, se ha realizado separadamente cada una de las composiciones precedentes en las mismas condiciones que un electrodo completo.

15 Las mediciones de resistividad eléctrica han sido hechas con ayuda de un puente de oposición con el cual se medía la tensión entre dos puntos de una probeta recorrida por una corriente continua.

20 Los resultados obtenidos para cada composición se representan en la figura 1. Se han llevado a las abscisas las temperaturas en grados C calculadas a partir de la inversa de la temperaturas absolutas y a las ordenadas los logaritmos de las resistividades.

25 Se comprueba ciertamente que por encima de 1300°C la primera capa únicamente constituida por circona responde a las condiciones fijadas. Por debajo de 1300°C son las capas enriquecidas en óxido de cromo las que responden mejor a estas condiciones.

30 EJEMPLO II :

327091

13 JUN 1964



Se ha realizado un electrodo que estaba constituido por una plaquita estratificada que comprende diez capas superpuestas. Las capas extremas tenia las composiciones este - quiométricas siguientes:

5 0,1 (ZrO₂ 0,07 CaO) ± 0,9 CrO₃ La y
 0,9 (ZrO₂ 0,7CaO) ± 0,1 CrO₃ La

y las composiciones de las capas intermedias variaban progresivamente del primero al segundo valor.

10 Cada una de las capas que constituyen el electrodo se ha preparado separadamente por mezcla de un polvo de circo - na estabilizado con óxido de calcio y un polvo de óxido mix - to cromo/ lentado en las proporciones apropiadas, de aproxí - madamente 150/μ de granulometria y con incorporación de 2% en peso de resina crflica que servía de ligante.

15 Estas composiciones se han dispuesto luego sucesiva - mente en un molde de forma apropiada y se han comprimido después por prensado hidrostático bajo 3 t/cm. Las piezas así obtenidas se han fritado a 165°C en un horno bajo va - cío durante dos horas.

20 Se ha determinado a diferentes temperaturas las con - ductividades eléctricas de una capa que presenta la compo - sición siguiente: 0,7 (ZrO₂ 0.07 CaO) ± 0,3 CrO₃ La₂

Los resultados obtenidos se consignan en la tabla que sigue:

327091



T ° C	Resistividad (ohmio-cm)	Conductividad Mho/cm
1.100	3,2	0,31
1.200	2,5	0,4
1.300	2,0	0,5
1.400	1,4	0,71
1.500	1,0	1

5

10

Se vé que a 1100°C la conductividad de esta capa es todavía buena si se compara con la de la circona estabilizada con 0,07 % mol CaO a la misma temperatura, que es de $7,5 \cdot 10^{-2}$ Mho/cm.

Esta solicitud que corresponde a la presentada en Francia el 25 de mayo de 1.965 N° PV 18237 y 12 de Mayo de 1.966 N° PV 61379, se acoge a los beneficios del art° 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

15

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:

20 1.- Electrodo destinado a funcionar en un canal de convertidor magnetohidrodinámico caracterizado porque está constituido por una plaquita cerámica estratificada, cuya primera capa está hecha de un primer óxido refractario estabilizado, y cuyas capas sucesivas siguientes están constituidas por una

327091,3 JUL



capa del mismo óxido refractario estabilizado, progresivamente enriquecido en un segundo óxido refractario en proporciones tales que la conductibilidad de la última capa a su temperatura de utilización tenga un valor igual al de la primera capa.

5

2.- Procedimiento de fabricación de un electrodo según la reivindicación 1, caracterizado porque consiste en preparar separadamente cada una de las capas que constituyen el electrodo por mezcla de un polvo de un primer óxido refractario estabilizado y un polvo de un segundo óxido refractario en proporciones adecuadas en superponer dichas capas en un molde de forma apropiada, comprimirlas y fritarlas, y en revestir la última capa de un depósito metálico destinado a recoger la corriente.

10

15

3.-Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado porque la granulometría de los polvos utilizados está comprendida entre 50 y 200 micras.

20

4.-Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 2 y 3 caracterizado porque el primer óxido refractario está constituido por circona estabilizada.

5.-Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 2 y 3 caracterizado porque el segundo óxido refractario está constituido por óxido de cromo. (III).

25

6.-Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 2 y 3 caracterizado porque el segundo óxido refractario está constituido por un óxido mixto de fórmula general $(M_x Cr_{2-x}) O_3$, donde x es muy próximo a 1 y M es itrio o un metal trivalente de la serie de los lantánidos.

30

7.-Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 2, 3 y 4 caracterizado porque las capas están compri-

327091



midas a una presión comprendida entre 2 y 5 Toneladas por centímetro cuadrado.

8.-Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 2, 3 y 4 caracterizado porque el fritado se efectúa a una temperatura comprendida entre 1.500 y 2.000 C.

9.-Procedimiento de fabricación de un electrodo destinado a funcionar en un canal de convertidor magnetohidrodinámico.

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

Esta Memoria consta de nueve hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

13 JUL 1966

P. A.

Alberto de Elizaburu
Por Poderes

JMS/.

