



(19) Országkód

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG**

**MAGYAR
SZABADALMI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(21) A bejelentés ügyszáma: P 94 02177
(22) A bejelentés napja: 1994. 07. 22.
(30) Elsőbbségi adatok:
P43 24 922.1-52 1993. 07. 24. DE

(40) A közzététel napja: 1995. 11. 28.
(45) A megadás meghirdetésének a dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 1999. 03. 01.

(11) Lajstromszám:

215 701 B

(51) Int. Cl.⁶

G 01 N 27/403
G 01 N 33/38
C 03 B 5/24

(72) Feltalálók:

dr. Baucke, Friedrich, Mainz (DE)
Biedenbender, Sylvia, Bingen (DE)
dr. Pfeiffer, Thomas, Ingelheim/Rhein (DE)
Röth, Gernot, Dalheim (DE)
Werner, Ralf-Dieter, Laufersweiler (DE)

(73) Szabadalmas:

Schott Glaswerke, Mainz (DE)

(74) Képviseelő:

S. B. G. & K. Budapesti Nemzetközi Szabadalmi
Iroda, Budapest

(54) **Referenciaelektrodok parciális oxigénnyomás elektrokémiai
meghatározására ionolvadékokban**

KIVONAT

A találmány referenciaelektrodra vonatkozik, amely parciális oxigénnyomás meghatározására szolgál oxidos ionolvadékokban, különösen üvegolvadékokban, a referenciaelektrod fém/fém-oxid elektrod, amelynek az

az előnye, hogy stabilabb mechanikai és termikus terheléssel szemben, mint a hagyományos cirkónium-dioxid-elektrodok, és ezenkívül az olvasztókádba sokoldalúan behelyezhető.

A találmány tárgya referenciaelektrod parciális oxigénnyomás elektrokémiai meghatározására ionolvadékokban, különösen üveglvadékokban.

Ismeretes üveglvadékok minőségének az ellenőrzése a parciális oxigénnyomás elektrokémiai meghatározása útján. Így a parciális oxigénnyomás felvilágosítást ad a redoxállapotról az üveglvadékokban. Ez másfelől befolyást gyakorol az üveglvadék minden olyan tulajdonságára, amelyek redoxrendszerek útján beállíthatók, például az olvadék tisztasági állapotára vagy a színére. Részletek erre vonatkozóan: többek között Baucke F. G. K. ad felvilágosítást a „High-Temperature Sensors for Oxidic Glass-Forming Melts” in *Sensors – A Comprehensive Survey*; Vol. 3; Chemical and Biochemical Sensors Part II; 1992, pp 1156–80 irodalomban.

A pO_2 parciális oxigénnyomás mérésére üveglvadékokban eddig ittriummal stabilizált cirkónium-dioxidból készült úgynevezett ZrO_2 -referenciaelektrodok kerültek alkalmazásra. Ezek az ismert elektrodok, amelyek az 1. igénypont tárgyi körének szolgálnak alapul, többszörösen le vannak írva, így például a fent említett Baucke-féle közleményben.

A parciális oxigénnyomás mérésére ezek egy

$Pt, O_2(1)/ZrO_2 + xY_2O_3/olvadék, O_2(2)/Pt$ izoterm elektrokémiai mérőlánc részei, amelynek EMK-jából (elektrokémiai erejéből) az olvadék $E_{pO_2(2)}$ parciális oxigénnyomása a

$pO_2(2) = pO_2(1) \cdot e^{-\frac{4F}{RT}}$ egyenlet szerint [1], ahol F =Faraday-állandó, R =gázállandó, T =hőmérséklet, számítható.

Lényeges a ZrO_2 -referenciaelektrod működése szempontjából az, hogy a $Pt(1), O_2(1)/ZrO_2 + xY_2O_3$ három fázishatáron egy meghatározott parciális oxigénnyomás legyen. Ez a legkényelmesebben meghatározott gázáramok /többnyire levegő vagy tiszta oxigén/ által vagy alkalmas fém/fém-oxid pufferral biztosítható.

A ZrO_2 -referenciaelektrodot szokásosan cirkónium-dioxidból álló félcsőként /hasított csőként/ vagy hengeres tömör csapként vitelezik ki, amelyet egy furat segítségével egy hengeres alumínium-oxid-csővön tartanak. Az oxigén, illetve levegő által körülnyaldosott, vagy a fent említett fém/fém-oxid puffertől által körülvett platinaelektrod a cirkónium-dioxid-cső belsejében helyezkedik el, illetve a hengeres, tömör csap felett az alumínium-oxid-csőben végződik, mimellett az érintkezést a platinaelektrod és a cirkónium-dioxid-cső, illetve a csap között szokásosan a platinaelektrodnak a cirkónium-dioxid-porba való beágyazása javítja meg.

Az ideális mérés úgy megy végbe, hogy $4F$ elektronoknak a mérőkészüléken az elektrodokhoz történő „végtelenül lassú” átmeneténél pontosan 1 mol O_2 alakul, és emellett reverzibilisen expandál a nagyobb nyomásról a kisebb nyomásra.

A cirkónium-dioxid-kerámia a mérőszondában ugyanakkor egy elválasztó és vezető feladatot tölt be. Egyrészt megakadályozza a semleges oxigén és az elektronok közvetlen cseréjét /cella-rövidrezárás/, másrészt lehetővé teszi majdnem tiszta oxigénvezetőként az ionok fent leírt szállítását /elektrolitkulcs/. Ezen túlme-

nően a cirkónium-dioxid általában nagyon ellenálló az üveglvadék által okozott korrózióval szemben.

A cirkónium-oxidnak ezek az előnyös tulajdonságai régóta ismertek és a szilárd oxidok nagyon elterjedten alkalmazásra kerültek szilárd oxidok termodinamikai vizsgálatainál. A hőmérsékletváltozás-állandósággal és a korrózióállósággal szembeni nagy követelmények sokáig megakadályozták a rutinszerű alkalmazást az üveglaboratóriumokban, a kádban való alkalmazásukról nem is beszélve. Csak az ittriummal stabilizált fémcsövek és pálcák kereskedelmi elterjedésével váltak lehetővé problémamentes mérések. Nem éppen egyszerűnek bizonyult az üveglvasztó kádakban történő alkalmazásuk, ahol az alkalmazási feltételek speciális elővigyázatossági szabályokat és szerkezeti megoldásokat kényszerítettek ki. Eközben ehhez is szabványosított oldatokat alakítottak ki. [Müller-Simon et al., *Glastech. Ber.* 64 /1991/, 49–51].

Valójában az egyes szerkezeti formák összességükben sem változtatnak semmit a cirkónium-dioxid-szonda alapvető gyengeségén, így annak nagy mértékű érzékenységén a mechanikus és különösen a termikus terheléssel szemben. Ennek következtében a beépítési körzet kiválasztása korlátozott, a mérés az olvasztómedencében vagy a derítőtartományban gyakorlatilag ki van zárva; pozitív tapasztalatok csak adagolóvályúkra léteznek.

Különösen a forró olvasztókádba történő beépítés alatt, illetve az időközben lehűlt kádak ismét állandó hőmérsékleten tartásánál vagy hőmérsékletének a csökkentésénél előfordulhat a kerámia törése. Valamely eltört vagy elhasadt kerámia a szondát működésképtelenné teszi. A kerámia töredékeinek a képződése, a mechanikai zárlat a keverőtégelyben, az etetőaggregátorokban és hasonlóknak tartós termelés kiesésekhez vezethetnek.

Ezen túlmenően néhány üveglvadékokban a cirkónium-dioxid korróziója olyan erős, hogy a pO_2 reprodukálható mérése nem lehetséges.

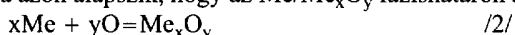
A találmány kidolgozásával az volt a célunk, hogy egy referenciaelektrodot alakítsunk ki a parciális oxigénnyomás elektrokémiai meghatározására ionolvadékokban, különösen oxidos üveglvadékokban magas hőmérsékleteken, amely elektrod mechanikus és termikus terhelésnél stabilis, és amelynek az alkalmazási helye az üveglvasztó kádban szabadon megválasztható.

A feladatot azzal oldottuk meg, hogy referenciaelektrodként fém/fém-oxid elektrodot alkalmazunk. Fém/fém-oxid elektrodok vizes oldatok elektrokémiájában úgynevezett másodjellegű elektrodokként ismertek. Ezek fém-ből, például fém-pálcából, készült elektrodtestből állnak, amely be van vonva legalább egy – ennek a fémnek valamely nehezen oldható oxidjából álló – réteggel. Munkánk során ugyanis felismertük, hogy ilyen elektrodok alkalmasak ionolvadékokban, különösen üveglvadékokban történő mérésekre is.

Ahogy a cirkónium-dioxid-referenciaelektrod esetében, a fém/fém-oxid elektrodnál is a parciális oxigénnyomás meghatározása az olvadékban az EMK elektrokémiai lánc E parciális oxigénnyomásának a mérése útján történik. Ez a következő módon írható le:

$Pt(1)/Me/O_2(1)Me\text{-oxid-ban}/olvadék, O_2(2)/Pt(2)$

A parciális oxigénnyomás ugyancsak az /1/ képlet szerint számítható, mivel a $p_{O_2}(1)$ parciális oxigénnyomás helyébe a Pt-elektrodon a cirkónium-oxid-csőben a $p_{O_2}(1)$ parciális oxigénnyomás a fém/fém-oxid fázishatáron lép. Abban az esetben ugyanis, ha egy Me-fémet egyensúlyba hozunk annak Me_xO_y oxidjával, akkor az Me_xO_y fázishatáron egy meghatározott oxigénpotenciál jelentkezik, amely még csak a hőmérséklettől függ. Ennek a jelenségnek a termodinamikai megközelítése azon alapszik, hogy az Me/Me_xO_y fázishatáron az



képződési reakció egyensúlyával és a hozzátartozó

$$K(T) = a(Me_xO_y) / (a(Me)^x \cdot a(O)^y) \quad /3/$$

tömeghatástörvénnyel már nem marad több kémiai szabadságfok: mivel a tiszta kondenzált fázis, azaz az a (Me) fém és a tiszta (Me_xO_y) fém-oxidé az /1/ egyenlet szerinti definíciójának megfelelően az oxigénaktivitást a fázishatáron már csak a $K(T)$ tömeghatás-állandó hőmérsékletmenete határozza meg. A termodinamika tantételeiből következik azután a következő összefüggés /a fizikai-kémiai tankönyvek szerint/:

$$\delta \log p_{O_2}(Me/Me_xO_y) / \delta (1/T) = -(2/y) \cdot \Delta H^\circ / (2 \cdot 303 \cdot R) \quad /4/$$

ahol R = gázállandó.

Eszerint az oxigénaktivitás az Me/Me_xO_y fázishatáron a hőmérséklettel annál erősebben változik, minél nagyobb a ΔH° reakcióentalpia. A ΔH° reakcióentalpia maga is /gyengén/ függ a hőmérséklettől, különösen természetesen jellemző a figyelembe veendő fém/fém-oxid pár számára.

Az egyszerűség kedvéért az Me/Me_xO_y fázishatáron a parciális oxigénnyomás számára a hőmérséklet függvényeként olyan kalibrációs görbét készítünk, amelyeket azután a fém/fém-oxid elektróddal való EMK-mérések kiértékelésére felhasználhatunk. Ezek a kalibrációs görbék akár a /4/ egyenlet szerint az ismert termodinamikai adatokból a vonatkozó fém/fém-oxid párra számíthatók, akár kísérleti úton az EMK fém/fém-oxid elektród ellenében, és a mérési eredmények kiértékelése az /1/ egyenlet szerint végezhető.

A kalibrációs görbék kísérleti meghatározásának az az előnye, hogy mindegyik olvadékra jellemző kalibrációs görbe készíthető. Valamely olvadék egyes speciális alkotói és az elektródanyag közötti kölcsönhatás útján a kalibrációs mérés eredményeinek a befolyásolása jöhet létre. Egy általános kalibrációs görbe alkalmazása a legkülönbözőbb olvadékok számára így sok esetben a mért parciális oxigénnyomások meghamisításához vezetne.

Ezzel szemben ezeket a zavaró befolyásokat egyszerű módon kiküszöbölhetjük úgy, hogy mindegyik olvadékra csak a hozzárendelt kalibrációs görbét alkalmazzuk.

Ez a probléma egy elméleti kalibrációs görbének a számításánál a /4/ egyenlet szerint nem szüntethető meg. Valamely fém/fém-oxid elektród EMK-mérésének a kiértékelését egy ilyen elméleti kalibrációs görbe segítségével csak azután végezhetjük, ha csupán a viszonylagos értékek tartanak számot érdeklődésre. Az

abszolút parciális oxigénnyomások megbízható kimutatása ezzel az eljárásmoddallal nem szavatolható.

A parciális oxigénnyomás üvegolvadékokban történő mérésére a találmány szerinti elektródnak olyan fém-ből kell állnia, amely az olvadékban uralkodó magas hőmérsékleteknél kielégítően hőmérsékletálló, azaz lehetőleg magas olvadásponttal rendelkezik. Másrészt a fémnek nem szabad túlságosan „nemesnek” lennie azért, hogy egy oxidréteg kialakuljon /az oxidképződés termodinamikai követelményei/, annak érdekében, hogy egy lehetőleg hosszú élettartamú mérőszondát készítsünk. Emellett más tényezőket, így a költségeket, a feldolgozhatóságot, a mérgezés lehetőségét és hasonlókat is figyelembe kell venni.

Az oxidnak ugyancsak magas olvadásponttal kell rendelkeznie, és az üvegolvadékban minden esetben nehezen oldhatónak kell lennie. Az oxidréteg vastagságának előnyösen legalább 10 nm-nek kell lennie, de már néhány atomhelyzet is kielégítő lehet.

Annak a helynek, amelyen a $p_{O_2}(1)$ parciális referencianyomást rögzítjük /itt az Me/Me_xO_y fázishatár/, az olvadéktól, amelynél a $p_{O_2}(2)$ parciális nyomást mérjük, elválasztva kell lennie. Az elektrolitikus vegyülettel szemben olyan követelmények állnak fenn a vezetőképeség tekintetében az ionokra és elektronokra, amelyeket az előzőekben már tárgyaltunk. Ezek a követelmények akkor teljesülnek, ha az Me_xO_y -oxid vagy a tiszta oxigénion-vezetőkhöz vagy a tiszta kationvezetőkhöz /Me számára/ tartozik. Abban az esetben, ha vegyes vezetés áll fenn, akkor zavaró diffúziópotenciálok alakulhatnak ki, amelyek abszolút csekély EMK-értékekhez vezetnek. Ez úgy alakulhat ki, hogy kielégítően hosszú idő után /például néhány óra elteltével/ állandó, azaz stabilis és reprodukálható állapotok állnak be a diffúziópotenciált illetően. Az EMK ugyancsak reprodukálható eltérését az elméleti értéktől a kalibrálásnál figyelembe kell venni.

Ezen túlmenően figyelembe kell venni azokat a zavaró befolyásokat is, amelyek azáltal keletkeznek, hogy az Me_xO_y -oxidréteg és az üvegolvadék között kémiai reakciók alakulnak ki. Reakciótermékeként számításba jönnek a vegyesoxid-képződés, továbbá szilárd oxidfázisok létrejötte, és az Me-fémnek az oxidolvadék fémalkotóival alkotott ötvözetei is. Ezek a zavaró befolyások, ahogy az előzőekben a vegyes vezetéssel összhangban leírtuk, megszüntethetők.

A találmány szerinti fém/fém-oxid elektród nagy előnyei a hagyományos ZrO_2 -szondával szemben az erőssége és hajlékonysága, mivel a mérőberendezésnek nincs szüksége semmiféle kerámia építőelemre. Részleteiben megnevezve, előnyei az egyszerű felépítés, a nagy mechanikus és termikus terhelhetőség, a könnyű és veszélytelen beépítés a kádba, valamint az a tény, hogy a találmány szerinti elektród mind tetőelektródként, mind oldal- vagy fenékelektródként kivitelezhető. Az elektród mind az olvasztókádba, mind a tisztítókádba behelyezhető. Ezzel például a kád tengelyének hosszában mérhető a parciális oxigénnyomás.

A találmány szerinti Me/Me_xO_y elektródnak a kádba történő beépítésénél ügyelni kell arra, hogy az ellen-

elektrodként szokásosan alkalmazott Pt-mérőelektrod betéti helyét a megoldandó probléma határozza meg. Csak egy homogén olvadt olvadékot kell feltételezni a vonatkoztatási és a mérőelektrod között. A hőmérséklet-különbségek által okozott befolyások az EMK-képződésre a két elektrod között az üvegolvadék Standard–Seebeck koefficiense segítségével kiigazíthatók, amely előzőleg a laboratóriumban kísérletileg meghatározható. Hasonlóan önmagában ismert módon a hő- és diffúziós potenciálok is kiigazíthatók. /Erre vonatkozó irodalmi hely például a következő: K. S. Goto, W. Pluschkell, „Oxygen Concentration Cells”; Physics of Electrolytes, Vol. II /Ed. Hladik/, London 1872/. A pO_2 -mérésnek az $Me/Me_xO_y/Pt$ mérőlánccal való kiértékeléséhez a három nagyságot, így az Me/Me_xO_y -elektrod hőmérsékletét, a Pt-elektrod hőmérsékletét és az EMK-t e két elektrod között folyamatosan fel kell venni és fel kell dolgozni.

Emellett elő van irányozva a nagyon kis hőfeszültségeknek az elektrodok közelében feszültség/áramváltóval áramjelekké való átalakítása, és ugyancsak az elektrodok közelében mért EMK-nak egy impedancia-áramváltóval és ezt követően egy feszültség/áramváltóval történő átalakítása áramjellé. Az így létesített 0–20 mA-es áramjelek ezután zavarmentesen további szakaszokon keresztül a kohószámológóhoz vagy egy pótlólag felállított PC-hez átvihetők, ahol azok ezután feldolgozhatók és tárolhatók.

A referenciaelektrod számára különösen a következő fémek bizonyultak alkalmasnak: Hf, Nb, Ta, Mo és W. Ezeknek magas az olvadáspontja, és mindegyikük szilárd oxidot képez valóban erősen különböző olvadáspontokkal:

A fémek és oxidok olvadáspontja °C-ban /The Oxide Handbook, Ed. G. V., Samsonov, New York 1982/:

	Hf	2150
	HfO ₂	2777
10	Nb	2468
	NbO	>1900
	NbO ₂	>1900
	Nb ₂ O ₅	1511
	Ta	2996
15	Ta ₂ O ₅	1877
	Mo	2610
	MoO ₂	1927
	MoO ₃	795
	W	3410
20	WO ₂	1570
	WO ₃	1270

Az említett fémekre és oxidjaikra termodinamikai adatok is rendelkezésre állnak, amelyek lehetővé teszik az elméleti parciális oxigénnyomásoknak az Me/Me_xO_y fázishatáron történő kiszámítását a /4/ egyenlet szerint.

Az oxidok képződési energiái:

/– ΔG° kJ/mol-ban; forrás: the Oxide Handbook 1972 /hivatkozás az előzőekre//.

	1000K	1200K	1400K	1600K	1800K
HfO ₂	920	884	848	814	779
NbO	318	–	–	276	–
Ta ₂ O ₅	1607	1523	1443	1364	–
MoO ₂	389	–	–	318	–
WO ₂	401	366	333	–	–

A fent megnevezett fémek egymás közötti ötvözetei és /keverék/ oxidjai szintén alkalmazhatók. Ezen túlmenően olyan alkalmazási esetek is elképzelhetők, amelyeknél e fémek más nehézfémekkel való „szennyezése” /dotálása/ is előnyös lehet.

Emellett elvileg még a Ru-, Re-, Os-fémek is alkalmasak, használatuk azonban a nagy anyag- és feldolgozási költségek, az Os esetében ezenkívül a mérgező oxidok nagy gőznyomása miatt kevésbé előnyösek.

Az egyszerűség kedvéért az oxidréteg a fém-elektrodttesten csak az elektrodnak az olvadékba történő be merítésénél fejlődik ki. Ezáltal megtakarítunk egy munkamenetet. Ebben az esetben a mérés kezdete előtt csupán addig kell várnunk, amíg a rendszer egyensúlyba nem jön, azaz ameddig stabilis körülmények nem alakulnak ki.

Normális esetben az oxidréteg az olvadékba merített elektrodnál tovább a fém testbe bele fog nőni. Másrészt az oxidréteget magát, ha csak nehezen oldható oxidról van szó, az olvadékról lassanként kívülről le

hordjuk. Ezek a folyamatok korlátozzák valamely találmány szerinti elektrod élettartamát, ez azonban mégis csak azután vezet általában a mérés megzavarásához, ha a fém-mag majdnem egészen eltűnik. A fémréteg és a fém-oxid-réteg vastagságának a változása magában még nem vezet a méréseredményeknek a befolyásolásához. A biztonság kedvéért azonban mégis ajánlatos valamely fém/fém-oxid elektrod élettartamának a vége felé annak működésbiztonságát ismételt kalibrációs mérésekkel átvizsgálni.

Előnyösen Mo-referenciaelektrodok kerülnek alkalmazásra. A molibdén-elektrod hatása azon nyugszik, hogy a szokásos üvegolvadékokban körülbelül 1900 °C hőmérsékletekig vékony, erősen tapadó MoO₂-réteg képződik. A réteg azonnal passzíválóan hat, és megakadályozza a viszonylag kevésbé nemes molibdén gyors korrózióját az üvegolvadékokban. Ez azért is a tulajdonképpeni alapállás, hogy a molibdén-elektrodok fűtő-elektrodokként kerülhetnek felhasználásra. Ahogy a következőkben a kiviteli példákban közelebbről megvilá

gítjuk, az Mo elektródanyagként kitűnően bevált a legkülönbözőbb üvegolvadékokban.

Az Mo-pálcákat a fűtőelektródok építésére szokásos minőségben alkalmazzuk. A referenciaelektród különösen egy, a fűtőkörrel lekapcsolt, azaz leállított fűtőelektród lehet, vagy olyan pótlólagosan szerelt elektród, amelynek a hőmérsékletét előnyösebben egy, az elektród belsejében elhelyezett hőelemmel vagy pótlólagosan elhelyezett hőelemmel megmértük. Az olvadéka merülő Mo-elektrodrészek hőmérsékletének lehetőleg homogénnek kell lennie. Az alkalmazott Mo-elektrodnál továbbá biztosítani kell azt, hogy az kifogástalanul földelésmentes legyen a kádba beszerelve. A földelésmentes beszerelés a kád minden elektromosan vezető részétől való elszigetelést is jelent.

Az elektród előnyösen pálcaként vagy féloldalian zárt csőként van kialakítva, mivel ebben az esetben egyszerűbben tartható és szükség esetén kicserélhető.

A találmányt a következőkben ábrák és kiviteli példák segítségével közelebbről is bemutatjuk.

A rajzok közül az

1. ábra egy lehetséges mérőelrendezést mutat be a kalibrációs görbék elkészítésére valamely találmány szerinti fém/fém-oxid elektród számára, a
2. ábra egy lehetséges mérőelrendezést szemléltet valamely találmány szerinti elektród fém-elektrodként történő használatára, a
- 3–7. ábrák az 1. ábra szerinti mérőelrendezésen végzett mérések mérési eredményeit adják meg, amelyeket Mo-ból, W-ból és tantálból készített elektródokkal végeztünk különböző üvegolvadékokban, mégpedig a
3. ábra példa olyan jellegzetes mérőgörbékre, amelyeket egy fém-elektroddal /Me/ kaptunk valamely üvegolvadékaiban, a
4. ábra olyan mérőgörbét szemléltet, amelyeket egy Mo/MoO₂ elektróddal kaptunk Na–Ca-szilikát üvegolvadékaiban, az
5. ábra olyan mérőgörbét mutat be, amelyeket Mo/MoO₂ elektróddal kaptunk boroszilikátüveg 3.3 olvadákaiban /mérés Mo-val ZrO₂ ellenében/, a
6. ábra olyan mérőgörbét ábrázol, amelyeket W/WO₂-elektroddal kaptunk azonos boroszilikát-üvegolvadékaiban, ahogy az 5. ábra szerint meghatároztuk /mérés W-val ZrO₂ ellenében/ és a
7. ábra olyan mérési eredményeket szemléltet, amelyeket egy Ta-Ta₂O₅ elektróddal kaptunk azonos boroszilikát-üvegolvadékaiban, ahogy az 5. és 6. ábrák szerint határoztuk meg /mérés Ta-val ZrO₂ ellenében/.

Mérőelrendezés

Az alternatív referenciaelektródok működését egy sor technikai üvegolvadékaiban vizsgáltuk. Emellett be-

állítottuk a kalibrációs görbéket a hőmérséklet függvényeként különösen a fém/fém-oxid elektród EMK mérése útján cirkónium-dioxid-elektroddal szemben. Ezeket a kalibrációs görbéket, illetve a belőlük kiértékelt termodinamikai adatokat a vonatkozó fém/fém-oxid párra az alternatív referenciaelektródok használhatóságának a bizonyítására az elméleti adatokkal, illetve a számított görbékkel egybevetettük.

- A kísérleti elrendezést az 1. ábrán mutatjuk be. Valamely 1 indukciós tekercs segítségével egy 2 platinatégelyben elhelyezve egy 3 fűthető üvegolvadékaiba 4, 6, 7 három elektródot vezetünk be: egy 4 hagyományos ZrO₂-elektrodot 5 Pt belső levezetéssel és belső oxigén-öblítéssel /1 bar/ ellátva, valamint egy 6 tiszta platina-elektrodot, továbbá egy 7 fém-elektrodot /a kiviteli példákban: Mo-, Ta- vagy W-pálcák, amelyek mindegyikének az átmérője 4 mm és hossza 400 mm/, és ezeknek nem az olvadéka merülő részét előnyösen egy közömbös gázzal, például Ar-gázzal töltött 8 hüvely, különösen Pt-ből készült hüvely segítségével védjük.

Az alkalmazott fémek a következő tisztaságúak voltak:

- Mo: 99,95 tömeg% 0,03 tömeg% W /Metallwerk Plansee, Reutte /I/
- 25 Ta: 99,90 tömeg% 0,04 tömeg% Nb /Metallwerk Plansee, Reutte /I/
- W: 99,96 tömeg% 0,01 tömeg% Mo /Metallwerk Plansee, Reutte /I/

- A 4, 6, 7 elektródok között mértük a feszültségeket. Az olvadék hőmérsékletét egy 10 hőelem segítségével állapítottuk meg. Az EMK 1-ből kapjuk szokásos módon, /1/ egyenlet, az üvegolvadékaiban uralkodó parciális oxigénnyomást. Az EMK 2-vel számítjuk a parciális oxigénnyomást a fém-elektrodon /1/ egyenlet segítségével.

- 35 A kísérlet lefolytatása úgy történik, hogy a 4, 6, 7 elektródokkal ellátott 3 üvegolvadékok meghatározott hőmérsékletprogramoknak, rendszerint hőmérséklet-ciklusoknak vetettük alá. Emellett a hőmérsékleteket 40 K/h és 400 K/h között néhány száz fokos hőmérséklet-tartományon keresztül variáltuk. Néhány ciklusnál az olvadékokat még mechanikusan is kevertük /a keverő itt nincs berajzolva/.

A mérések kiértékelése

- Az 1. ábrán felvázolt mérőelrendezés szolgáltatja az EMK (Pt/ZrO₂)=EMK 1 és EMK (Me/ZrO₂)=EMK 2 mérési nagyságokat Me=Mo, W- és Ta-fémekre a hőmérséklet függvényeként.

- A 3. ábrákon jellegzetes mérési eredmények és azok kiértékelése van feltüntetve egy olvadéka. Az ugyan-csak ábrázolt EMK (Me/Pt)=EMK 3-at, mint EMK 3=EMK 2–EMK 1 különbséget számítjuk. A fordított út a gyakorlatban az Me/Me-oxid/olvadék, pO₂Pt-mérőlánc volna kádas alkalmazásnál választható. Alapként az EMK 3–EMK 1–pO₂/olvadék/ átszámításra azután az Me-fémnek az egyedi, a mindenkor olvadáka jellemző EMK 2=f(T) „kalibrációs görbéi” szolgálnak. Kézenfekvő, hogy mind az EMK 2=f(T), mind a pO₂ (Me/Me_xO_y)=f(T) alkalmazható kalibrációs görbeként. Ehhez csupán a probléma matematikai megformálására van szükség.

Ugyanúgy, ahogy az EMK 1-ből az olvadéknak egy pillanatnyi és helyi parciális oxigénnyomása számítható /lásd az 1. egyenletet és a grafikont balra a 3. ábrán példaként egy pO_2 -meghatározás kiértékelésére az üveg-olvadékban a hagyományos „ZrO₂-szondával”/, így formálisan az 1. egyenlettel egy számértéket kapunk a parciális oxigénnyomásra az Me/Me-oxid fázishatáron.

Kétfunkciós ábrázolás van a 3. ábrán egymással szembeállítva: $\log pO_2=f(T)$ a grafikonban középen balra és $\log pO_2=f(1/T)$ a grafikonban balra fent. Ezekből kiolvashatjuk az oxidációs reakció termodinamikai adatait az Me/Me_xO_y fázishatáron. A 4. egyenlettel kiszámítjuk a reakcióentalpiát.

$$\Delta H^\circ = (\delta \log pO_2(\text{Me/Me}_x\text{O}_y) / \delta (1/T)) \cdot (2 \cdot 303 \cdot R \cdot y/2) \quad /5/$$

A reakcióentalpia kiértékelése ezzel szemben a legkényelmesebben a következő egyenlettel végezhető:

$$\Delta S^\circ = (\delta \text{EMK}(\text{Me/ZrO}_2) / \delta T) (4 \cdot F) \quad /6/$$

A görbéknek ugyanúgy, mint a termodinamikai nagyságoknak jellemzőknek kell lenniük a fémre, különben egyébként függetlenek az üvegolvadéktól. A tényleges eltéréseket felismerjük a mérőgörbének egy elméleti görbével való összehasonlításánál, amely egyedül a tiszta komponensek közötti megfelelő oxidációs reakció termodinamikai adatain nyugszik. Az elméleti görbék a következő képeknél vonalkázva a mindenkor első diagramba együtt be vannak rajzolva.

Ameddig az elméleti görbétől való eltérések /elhajlások/ mindegyik üvegfajtára reprodukálhatók maradnak, akkor – ahogy fent már említettük – egy tapasztalati kalibrációs görbe felállításának semmi sem áll útjában.

Vonatkoztatási elektród Mo/MoO₂-ből technikai üvegolvadékokban

A 4. és 5. ábrák olyan eredményeket foglalnak össze, amelyeket különböző technikai üvegek olvadékaiban a molibdén vizsgálatánál kaptunk. A grafikus ábrázolások mindenkor bemutató jellegűek egy sor kísérletnél, ahol különböző felmelegedési, illetve lehűlési sebességgel rendelkező hőmérsékletciklusokat vittünk végbe részben egy keverő egyidejű alkalmazása közben. Mindenkor olyan tiszta fémpálcákat alkalmaztunk, amelyeknek az oxidrétege csak az üvegolvadékba történő bemerítésnél képződött.

Minden kísérletnél a kísérleti és elméleti értékek jó–nagyon jó egyezését kapjuk. Emellett ügyelni kell arra is, hogy a kiértékelések alapjául szolgáló hőmérsékletek legfeljebb 10 °C-ra pontosan meg legyenek határozva. Az egyénileg különböző eltérések ezenkívül különbözőképpen „dotált” MoO₂-rétegeknek és különböző diffúziópotenciáloknak a rétegekben és az olvadékokban való kialakítása útján megindokolhatók.

10 Valamennyi Mo-pálca az üvegfajtától függetlenül a kísérlet végén ezüstösen, részben sárgásan csillogó szilárd futtatási réteget mutatott. A futtatási rétegek vastagsága mindenkor legalább egyhetes bemerítés után μm nagyságrendben volt.

15 Mindegyik üvegolvadékra jól reprodukálható kalibrációs görbék készíthetők. Kalibrációs görbeként itt az általánosság korlátozása nélkül az EMK $2=f(T)$ függőséget választottuk. A szondák előszori beállítási idejei néhány órai üveggel való érintkezésnél voltak. 20 Magasabb hőmérsékletek meggyorsították stabilis EMK kialakulását. Ezután a szondák használatra készre váltak.

Részletekben:

25 Nátronmészüveg /Összetétel: SiO₂ 74 tömeg%, CaO 10 tömeg%, Na₂O 16 tömeg%, Sb₂O₃ 0,2 tömeg%. A szonda többhetes alkalmazása után sem jelentkeztek problémák. Az üveg tartalmazott Sb-t, de ennek nem voltak negatív kihatásai.

Boroszilikátüveg 3.3 /ISO 3585 91.07-től/:

30 Az NaCl-lel derített boroszilikátolvadékban a molibdénpálca a legcsekélyebb korróziónyomokat mutatatta. Az olvadék pO_2 -a az elvártak szerint csak nagyon kevésbé változott a hőmérséklettel.

35 A kísérleti termodinamikai adatokat, valamint a mérésekből kapott „kalibrációs görbék” a és b koefficienseit a következő táblázatban szembeállítjuk az Mo+O₂=MoO₂ szilárdanyag-reakciók elméleti értékeivel /a The Oxide Handbookból, lásd fent/. Az adatok összehasonlítása alátámasztja azt a feltevést, hogy az itt vizsgált üvegolvadékokban egy MoO₂ futtatási réteg képződik. 40 Az eredmény egybevág a korábbi, az irodalomban alátámasztott megfigyelésekkel.

A kísérleti és elméleti adatok szembeállítása Mo/MoO₂-re:

	ΔH° kísérleti kJ/mol	ΔH° kísérleti kJ/mol	ΔS° kísérleti J/K	ΔS° kísérleti J/K	-a mV/K	b mV
NaKa-üveg	-525	-553	-140	-140	0,35	1268
Boroszilikátüveg 3.3	-545	-553	-152	-140	0,36	1308

Vonatkoztatási elektródok W/WO₂-ből és Ta/Ta₂O₅-ből valamely boroszilikátolvadékból /Boroszilikát 3.3/:

Alternatívakként a molibdénhez a volfrám- és a tantálfémeket is vizsgáltuk arra nézve, hogy alkalmasak-e referenciaelektrodoknak. Az első tájékozódó vizsgálatokat a fent említett boroszilikát-üvegolvadékban vég-

bemenő reakcióra korlátoztuk. A mérések eredménye, ahogy a 6. és 7. ábrák mutatják, elvileg ezekre a fémekre is pozitívnak bizonyult /ezeknél a kiviteli példánál az áttekinthetőség kedvéért csupán az EMK $2=f(T)$ -t ábrázoltuk; a 3. és 4. ábrákon bemutatott kiegészítő görbék ebből az EMK 1-mérés segítségével, ahogy fent leírtuk, könnyen kiszámíthatók/. Emellett szólnak az

analóg, a Mo-vonatkoztatási elektródhoz rendelt elméleti görbék, amelyek az ábrában összehasonlítási célból szaggatottan vannak berajzolva, valamint az az /5/ és /6/ egyenletek szerinti mérésekből kapott kísérleti termodi-

namikai adatok szembeállítása a megfelelő elméleti értékekkel:

A kísérleti és elméleti adatok /a The Oxide Handbookból/ szembeállítása W/WO₂ és Ta/Ta₂O₅-re:

Elektród	ΔH° kísérleti kJ/mol	ΔH° kísérleti kJ/mol	ΔS° kísérleti J/K	ΔS° kísérleti J/K	-a mV/K	b mV
W/WO ₂	-570	-572	-160	-170	0,40	1377
Ta/Ta ₂ O ₅	-1795	-2027	-400	-420	0,40	1777

A 2. ábrán egy Me/Me_xO_y elektród fenékelektrodként van kialakítva. Az ábrán bemutatott elrendezés egy 7 Me/Me_xO_y pálcából és egy egyoldalúan zárt csőként kialakított 6 Pt-elektrodból áll, amelyek mindegyike alulról a 11 kádfenekén keresztül az üvegolvasztó kádba benyúlik. Mindkét 6, 7 elektród a 12, 13 nyílásban a tűzálló anyagból álló 11 kádfenekben rögzítve, és tömítve van. A 7 Me/Me_xO_y elektród számára szolgáló 14 tartó hűtőfolyadékkal hűthető. Azért, hogy a referenciaelektrodot a folyamatosan üzemelő kádban ki lehessen cserélni, egy 10 hőelem van elhelyezve a 6 platinaelektrod belsejében. A 6, 7 elektrodok és a hőelem elektromos csatlakozásai az üvegolvasztó kádon kívül a 11 kádfenek alatt vannak elhelyezve.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Referenciaelektrod parciális oxigénnyomás elektrokémiai meghatározására oxidos ionolvadékokban, *azzal jellemezve*, hogy a referenciaelektrod egy fém/fém-

oxid elektród, amelynél a fémes elektródttest legalább egy, ennek a fémnek valamely nehezen oldható oxidjából álló réteggel be van vonva.

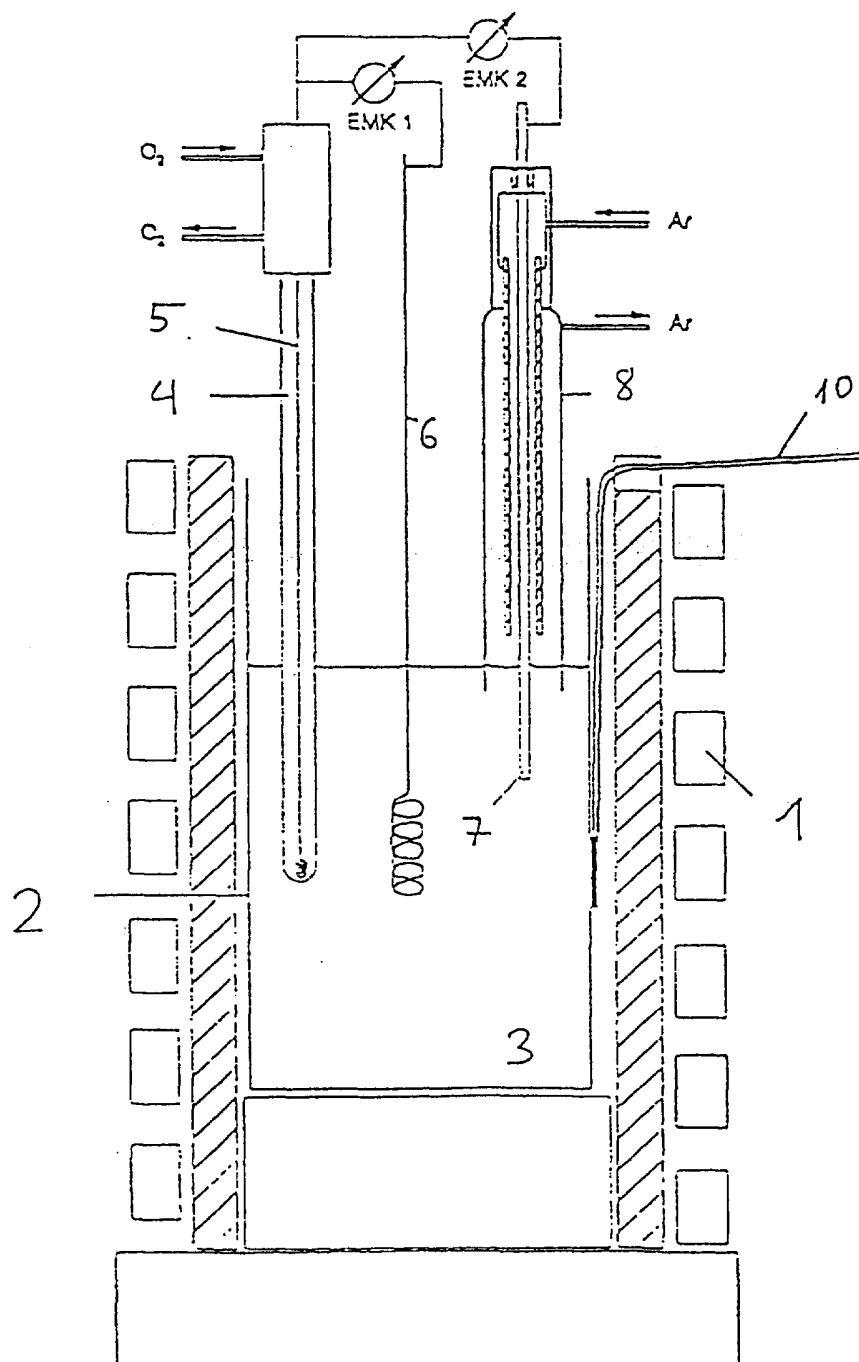
2. Az 1. igénypont szerinti referenciaelektrod, *azzal jellemezve*, hogy az oxidréteg az elektródttesten csak az elektródnak az olvadékba történő bemerítésénél képződik.

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti referenciaelektrod, *azzal jellemezve*, hogy az elektród Mo/MO₂, W/WO₂, Hf/HfO₂, Nb/NbO vagy Ta/Ta₂O₅ párból vagy az említett fémek egymás közötti ötvözetéből és ezek keveréke oxidjaiból áll.

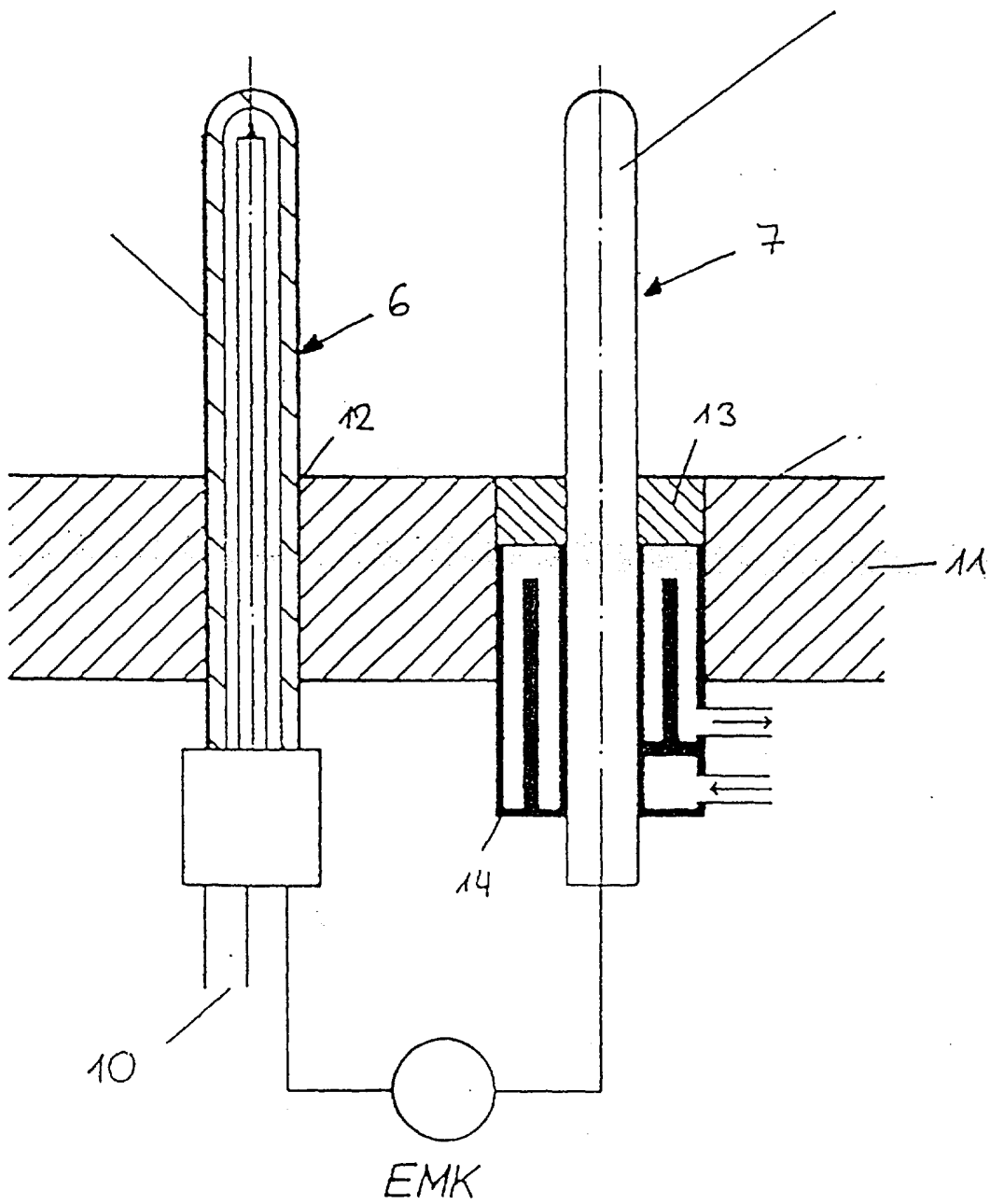
4. Az 1–3. igénypontok bármelyike szerinti referenciaelektrod, *azzal jellemezve*, hogy az elektród pálcaként vagy egyoldalasan zárt csőként van kialakítva.

5. Az 1–4. igénypontok bármelyike szerinti referenciaelektrod, *azzal jellemezve*, hogy az elektród belsejében egy hőelem van elrendezve.

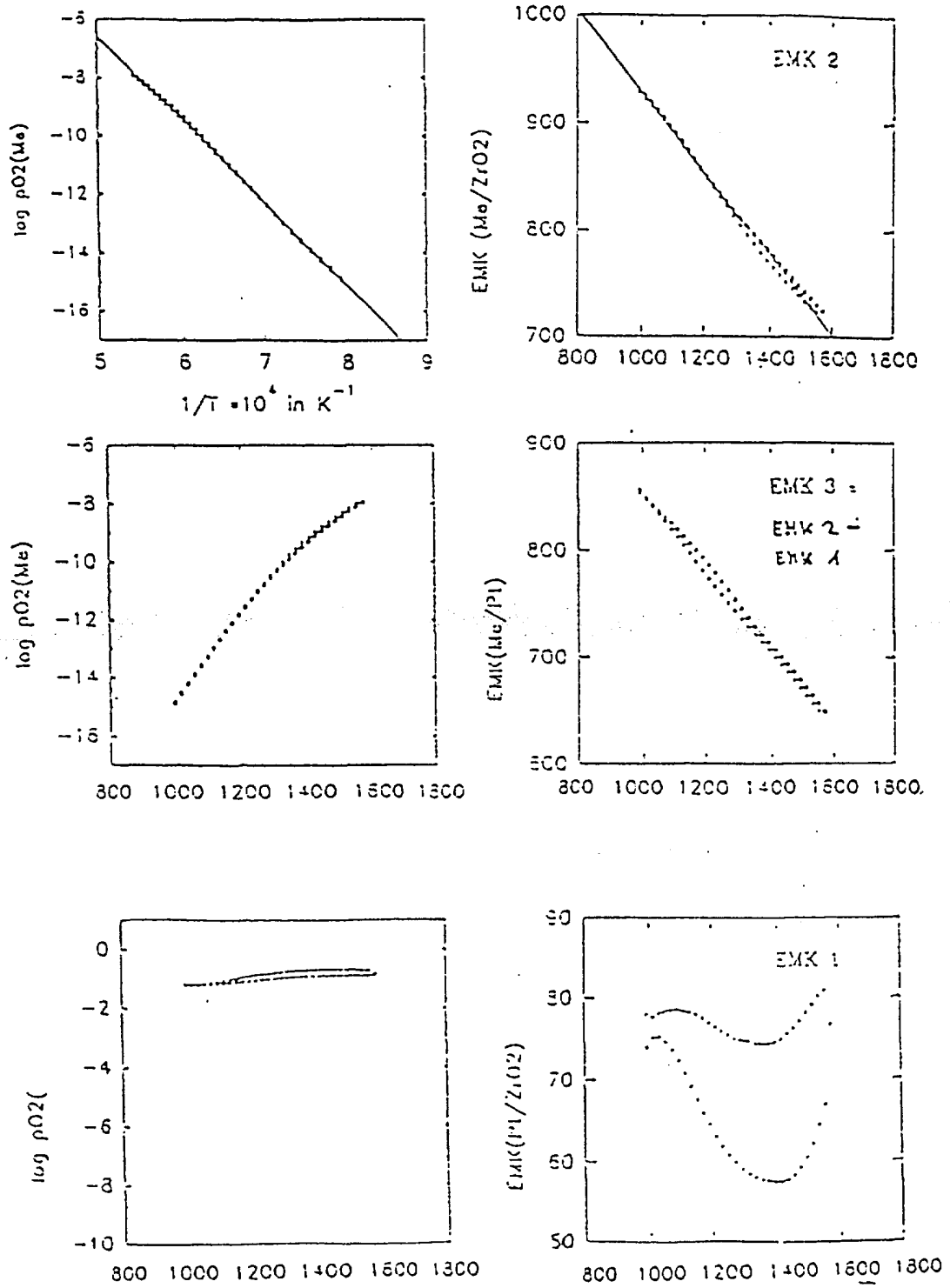
6. Az 1–5. igénypontok bármelyike szerinti referenciaelektrod, *azzal jellemezve*, hogy az elektródnak az olvadékba nem bemerülő része valamely közömbös gázzal töltött hüvellyel van körülvéve.



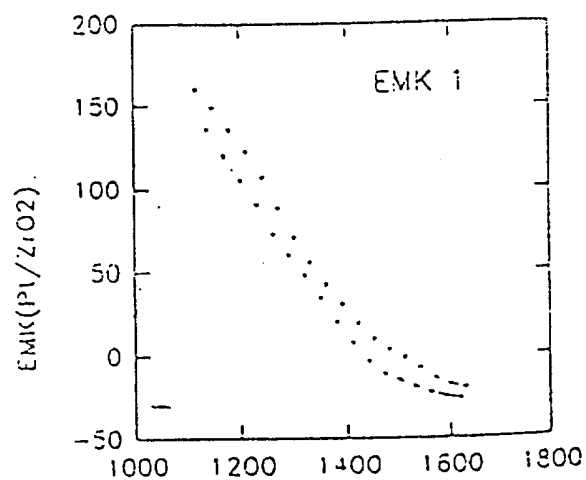
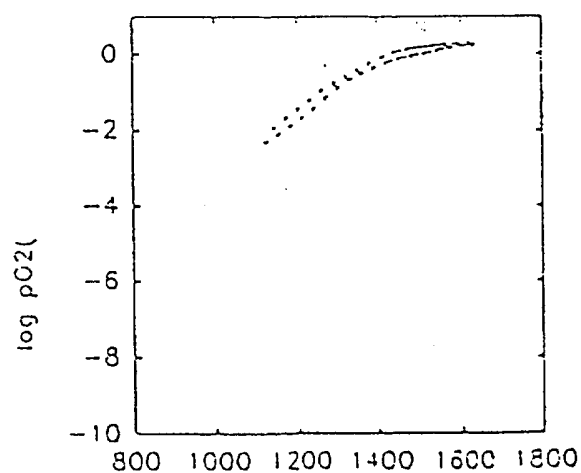
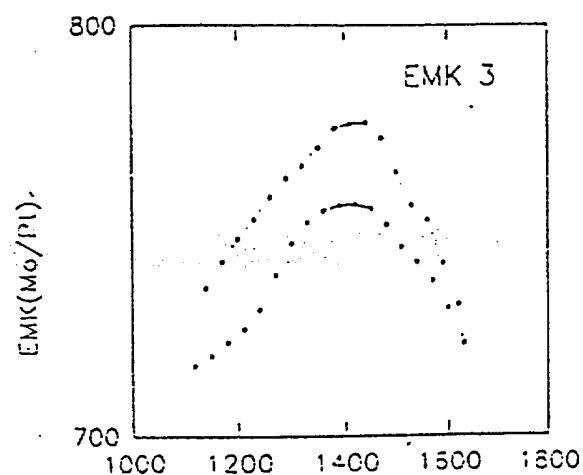
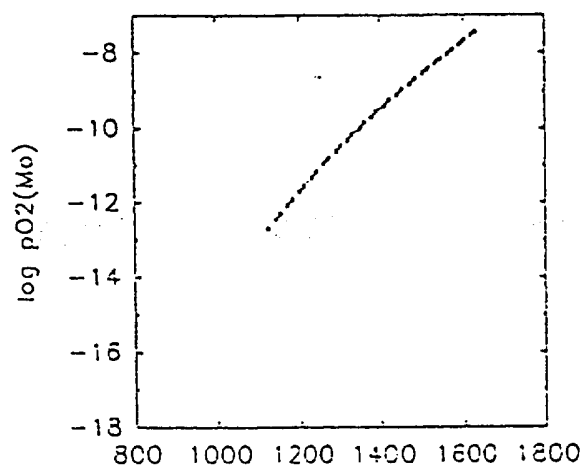
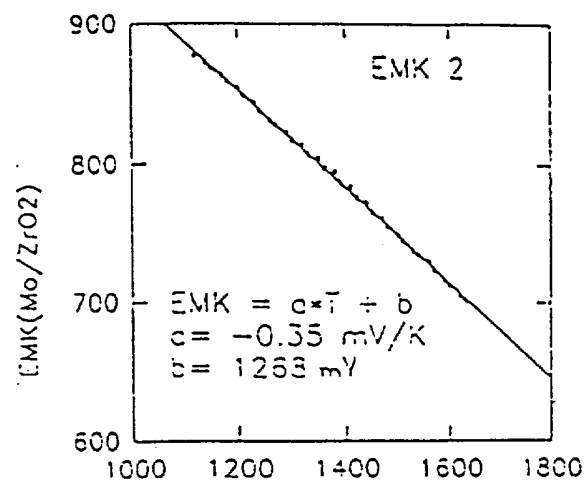
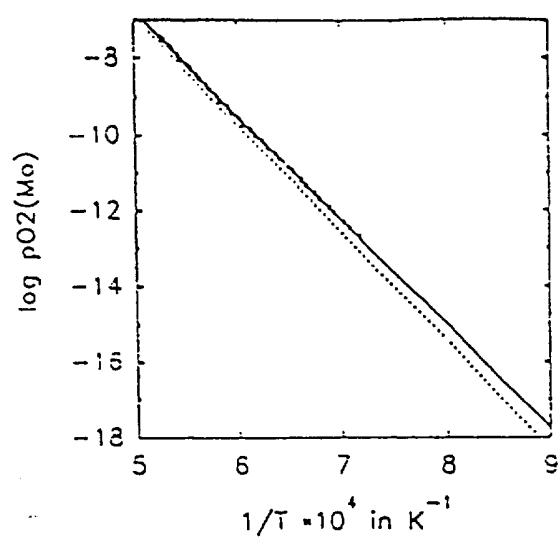
1. ábra



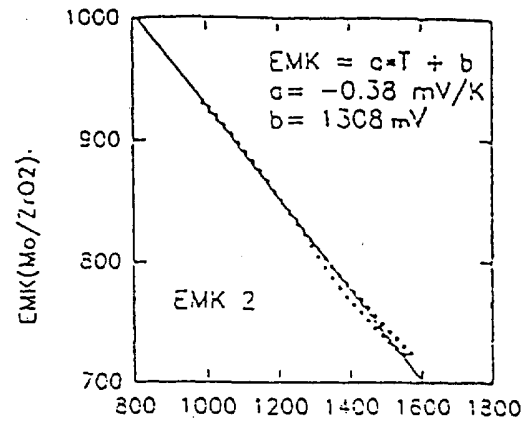
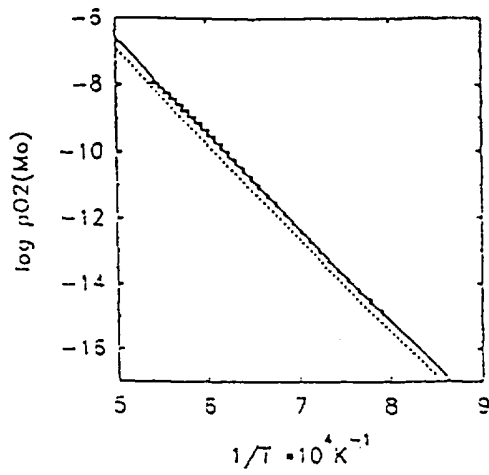
2. ábra



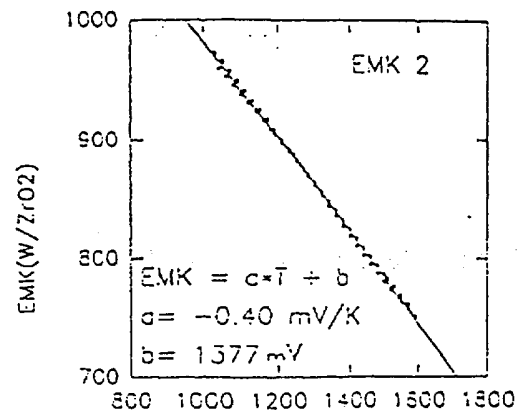
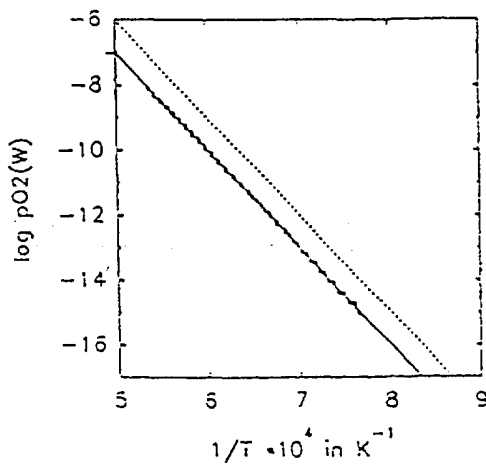
3. ábra



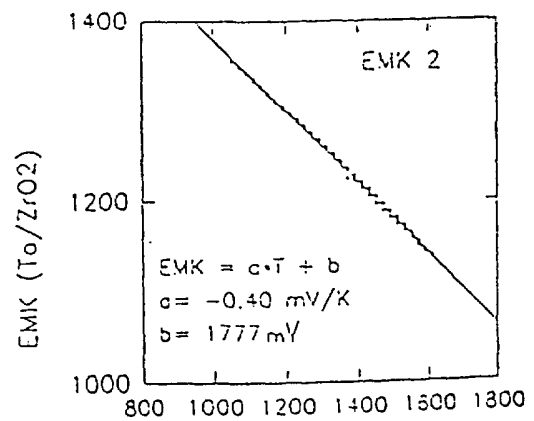
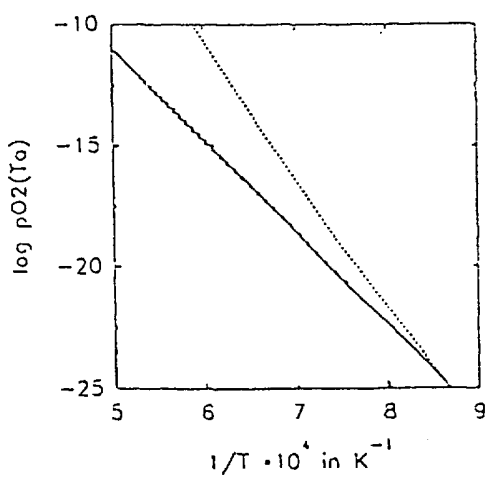
4. ábra



5. ábra



6. ábra



7. ábra