

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

SLUŻBOWY

69 505

Patent dodatkowy
do patentu _____

Kl. 421,4/16

Zgłoszono: 21.11.1968 (P 130 177)

Pierwszeństwo: 23.11.1967 Wielka Brytania

MKP G01n 27/30

Opublikowano: 08.05.1974

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Współtwórcy wynalazku: Robert George Hamilton-Record, Haydn Wilson,
Derek Austen Rudd

Właściciel patentu: George Kent Limited, Luton (Wielka Brytania)

Zespół metalowych elektrod do stosowania w wysokich temperaturach zwłaszcza w miernikach zawartości tlenu

1

Przedmiotem wynalazku jest zespół metalowych elektrod przeznaczony do stosowania w wysokich temperaturach. Zespół elektrod według wynalazku stosowany jest zwłaszcza na przykład w mierniku elektrochemicznym, zawartości tlenu nazywanym również normalnym ogniwem tlenowym.

Tego rodzaju miernik stosuje się na przykład do kontroli składu atmosfery podczas wyżarzania metali, gdzie czynność ta jest niezbędna dla zapobieżenia utleniania metalu. W innym zastosowaniu, bezpośredni pomiar zawartości tlenu w płomieniu podczas kontroli procesów spalania umożliwia znacznie dokładniejszą regulację tych procesów, niż ma to miejsce przy stosowaniu odmiennych sposobów pomiaru składu zawartości gazów odlotowych.

Znane tego typu zespoły elektrod zawierają rurkę z ogniotrwałego materiału z zamkniętym jednym końcem, przy czym same elektrody są przyłożone do przeciwległych powierzchni rurki w tym zamkniętym końcu i najczęściej są wykonane w postaci warstw platyny lub innego podobnego metalu nałożonego na warstwę ogniotrwałego materiału rurki na jej zewnętrznej i wewnętrznej ścianie. Do elektrod dołączone są metalowe przewody doprowadzające połączone z aparaturą pomiarową.

Rurka z elektrodami jest osadzona w otworze w ścianie komory z analizowanym medium. Zamknięty koniec rurki wystaje do wnętrza komory tak, że jest poddawany działaniu zawartości tej

2

komory a we wnętrzu rurki znajduje się gaz odniesienia.

Przy stosowaniu opisanego wyżej zespołu elektrod w temperaturach 600—1300°C i wyższej, obserwuje się parowanie platyny i jednocześnie w wyniku działania redukującego w wysokich temperaturach naruszenie połączenia platyny z materiałem ogniotrwałym. Ponadto obecność par metali, na przykład w piecu do wyżarzania, powoduje tworzenie się stopów tych metali z platyną, a co za tym idzie, wzrost kruchości warstwy platynowej i skłonność elektrod do uszkodzeń.

Celem wynalazku jest zmniejszenie powyższych niedogodności, a zadanie techniczne polega na zastosowaniu takiego pokrycia elektrody, które zwiększy jej żywotność bez pogorszenia sprawności działania zespołu. Zadanie to rozwiązane zostało przez zastosowanie warstwy ochronnej dla przynajmniej jednej z elektrod, przy czym warstwa ta jest porowata i może pokrywać (ale nie musi) całą elektrodę, albo nieporowata i wtedy przynajmniej część, korzystnie część brzegowa elektrody, jest odsłonięta.

Zespół metalowych elektrod według wynalazku składa się z warstwy podstawowej z materiału ogniotrwałego oraz nałożonych na powierzchnię materiału ogniotrwałego warstw metalu stanowiących właściwe elektrody oraz nakładki z materiału ogniotrwałego nałożonej przynajmniej na część przynajmniej jednej elektrody. Jeżeli nakładka po-

krywa całą elektrodę jest wykonana z porowatego materiału. Jeżeli nakładka pokrywa tylko część elektrody, może być wykonana z materiału nieporowatego. Normalnie do warstwy podstawowej przymocowuje się parę elektrod. Nakładka z materiału ogniotrwałego może być nałożona zarówno na jedną elektrodę jak i na obie.

Korzystnie zespół posiada warstwy metalowe tworzące dwie oddzielne elektrody, a umieszczone na obu powierzchniach warstwy podstawowej dwa doprowadzenia, każde połączone elektrycznie z odpowiednią elektrodą. Dla zapewnienia styku z otaczającymi elektrodę gazami, zarówno elektrodą jak i nakładka ogniotrwała mogą być wykonane jako nieciągłe. Szczególne zalety przedstawia niniejszy wynalazek wtedy, kiedy elektrody są przeznaczone do zastosowania w bardzo ciężkich warunkach pracy spowodowanych wysoką temperaturą lub korodującymi gazami lecz jest również użyteczny dla elektrod umieszczonych na materiale ogniotrwałym z przeznaczeniem dla ogólnych zastosowań.

Przedmiot wynalazku jest przedstawiony w przykładach wykonania na rysunku, na którym fig. 1 przedstawia przekrój zespołu elektrod, fig. 2 — widok z boku i częściowy przekrój innego przykładu zespołu elektrod, fig. 3 — jeszcze inny przykład wykonania zespołu elektrod w przekroju i widoku z boku, fig. 4 — dalszy przykład wykonania zespołu elektrod w przekroju jak fig. 1, a fig. 5 — przekrój jeszcze dalszego przykładu wykonania zespołu elektrod.

Zespół elektrod przedstawiony na fig. 1 jest przeznaczony dla pracującego w wysokich temperaturach elektrochemicznego miernika zawartości tlenu w mieszaninie gazów. Zespół elektrod stanowi rurę 1 wykonaną z nieprzepuszczalnego materiału ogniotrwałego, na przykład ze stabilizowanego wapnem tlenku cyrkonu lub tlenku toru stabilizowanego itrem, posiadającą zamknięty koniec. Koniec ten tworzy warstwę podstawową zespołu elektrod, na której nałożona jest elektroda wewnętrzna 2 i elektroda zewnętrzna 3. Obie elektrody są cienkimi warstwami platyny lub innego odpowiedniego do danego celu metalu. Do elektrody wewnętrznej i zewnętrznej dołączone są doprowadzenia 4 i 5 z drutu metalowego, zapewniające połączenie elektryczne z oddalonym od elektrod urządzeniem pomiarowym.

Zamknięty koniec rury 1 znajduje się w mieszaninie gazów, a wewnątrz rury znajduje się gaz wzorcowy. W pewnych okolicznościach jest to na przykład powietrze. Zespół taki działa jak tlenowe ogniwo stężeniowe, którego napięcie wyjściowe między elektrodami 2 i 3 jest funkcją stosunku ciśnień cząstkowych tlenu w rurze i na zewnątrz rury. W celu ochrony elektrod przed parowaniem i przed szkodliwym działaniem gazów na elektrodę zewnętrzną 3 nałożona jest nakładka 6 z materiału ogniotrwałego tak, że cała elektroda jest przez nią pokryta. Ponieważ jednak analizowany gaz musi stykać się z elektrodą zewnętrzną 3, stawia to wymagania przepuszczalności warstwy 6 na powierzchni zewnętrznej rury 1. Szybkość reakcji miernika na zmiany stężenia gazu zależy od przepuszczal-

ności tych warstw. W temperaturach wyższych od 600—700°C obecność warstwy 6 nie ma praktycznie wpływu na szybkość reakcji ze względu na dużą szybkość dyfuzji cząsteczek gazu przez obie warstwy. Tam jednak gdzie jest wymagany krótki czas reakcji, nakładanie warstwy 6 przeprowadza się pokrywając koniec rury pastą z drobno sproszkowanego materiału ogniotrwałego, na przykład z tlenku cyrkonu oraz gliceryny służącej jako lepiszcze. Podczas wyżarzania tak pokrytego końca rury w temperaturze wyższej od 1750°C gliceryna ulega wypaleniu, pozostawiając porowatą warstwę tlenku cyrkonu.

Możliwe jest również nakładanie warstwy metodą natryskiwania płomieniowego, co pozwala na uzyskanie warstw bardziej przylegających i mniej porowatych. Elektrodę metalową 3 nakłada się bądź to metodą wypalania pasty, bądź też metodą natryskiwania płomieniowego. Doprowadzenie 5 do elektrody jest do niej wprowadzone albo przez zanurzenie w zgrubieniu warstwy pasty przed wypalaniem, albo przez umieszczenie go w odpowiednim miejscu na końcu rury przed nałożeniem pokrycia metalowego metodą natryskiwania płomieniowego.

Przedstawiony na fig. 2 inny przykład wykonania zespołu elektrod szybciej reaguje niż zespół elektrod z fig. 1. Zespół z fig. 2 przypomina zespół z fig. 1 z tą tylko różnicą, że w elektrodzie 3 i warstwie 6 jest wykonane wycięcie 7 dzięki czemu brzeg 8 powierzchni między elektrodą a tlenkiem cyrkonu jest wystawiony na bezpośrednie oddziaływanie mierzzonego gazu. To wykonanie otrzymuje się, zakrywając koniec rury 1 podczas nakładania elektrody i zewnętrznej warstwy ogniotrwałej, lub też zeszlifowując niepożądane części już po pokryciu całej powierzchni.

Pokazany na fig. 3 jeszcze inny przykład wykonania zespołu elektrod różni się od poprzednio omówionych obecnością okrągłego otworu 9, wykonanego w zewnętrznej warstwie ogniotrwałej 6 i w elektrodzie 3. Możliwe jest wykonanie więcej niż jednego otworu 9. Zespół elektrod przedstawiony na fig. 3 wykonuje się w sposób podobny, jak zespół elektrod z fig. 2. Ponieważ w zespołach elektrod z fig. 2 i 3 elektrody stykają się bezpośrednio z działaniem gazu, materiał zewnętrznej warstwy ogniotrwałej nie musi być porowaty.

Przykład wykonania zespołu elektrod przedstawiony na fig. 4 różni się od wykonania z fig. 1 tylko tym, że w środku elektrody 3 znajduje się otwór 10 lecz zewnętrzna porowata warstwa 6 jest nienaruszona. Ponieważ gaz musi oczywiście dyfundować przez porowatą warstwę 6, wykonanie zespołu elektrod przedstawionego na fig. 4 daje niewielkie polepszenie czasu reakcji w stosunku do wykonania z fig. 1, znacznie mniejsze niż wykonanie z fig. 2 i 3, lecz zapewnia za to całkowitą ochronę elektrody 3.

Z zasady stosowania wynalazku wynika, że kształty zewnętrznej elektrody i zewnętrznej warstwy ogniotrwałej nie muszą być jednakowe, jednak nie zaleca się wystawiania znacznej części elektrody zewnętrznej na działanie badanego gazu. Kształty warstwy zewnętrznej i elektrody mogą być różne lecz najkorzystniej gdy elektrody są wy-

konane jako niedzielone gdyż unika się wtedy konieczności wykonywania większej ilości doprowadzeń do elektrod.

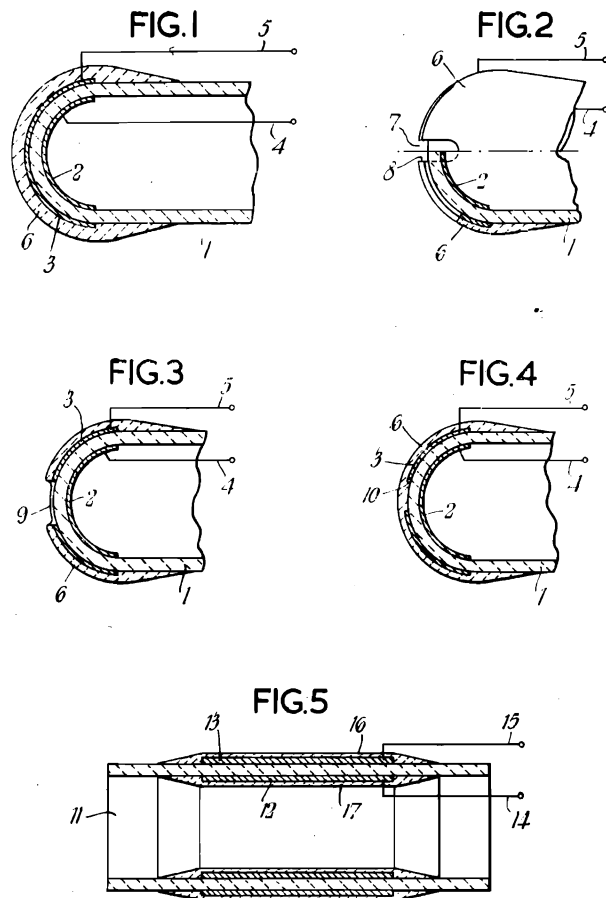
Pokazany na fig. 5 przykład wykonania zespołu elektrod stanowiącego część elektrochemicznego miernika zawartości tlenu jest wyposażony w elektrody 12 i 13, które są przymocowane od wewnątrz i z zewnątrz ogniotrwałej rury 11, tworzącej podstawę. Rura umieszczona jest w przeznaczonym dla niej małym piecu, stanowiącym część laboratoryjnego urządzenia do kontroli gazu. Badany gaz przepływa wokół zewnętrznej ścianki rury 11, natomiast gaz wzorcowy znajduje się wewnątrz w rurze, układ ten może być jednak odwrotny. Temperatury w których pracują elektrody 12 i 13 są tu niższe a ponadto badany gaz może być filtrowany w celu usunięcia niebezpiecznych dla elektrody par metali i innych składników, mimo tego jednak ponieważ trwałość takiego urządzenia jest uzależniona przez warunki jego pracy, to zgodnie z podstawową cechą niniejszego wynalazku, elektrody 12, 13 są zakryte ogniotrwałymi warstwami ochronnymi w postaci nakładek 16 i 17. Przez nakładki 16 i 17 przechodzą doprowadzenia 14 i 15, łączące elektrodę z resztą urządzenia pomiarowego.

W przykładzie wykonania zespołu elektrod z fig. 5 musi być pokryta materiałem ogniotrwałym tylko jedna z elektrod, ta, która styka się z badanym gazem i powierzchnia elektrody nie musi być ciągła, a jedna, a nawet obie elektrody nie muszą stanowić warstwy kompletnej. Wykonanie elektrod 12 i 13 oraz nakładek 16 i 17 jest przeprowadzane tak samo jak to opisano wyżej. Jeśli wymagana jest większa szybkość reakcji, w elektrodach 12 i 13 oraz nakładkach 16 i 17 są

wykonane również otwory w taki sposób jak dla rozwiązań z fig. 2, 3 i 4.

Zastrzeżenia patentowe

1. Zespół metalowych elektrod do stosowania w wysokich temperaturach, zwłaszcza w miernikach zawartości tlenu, zawierający warstwę nieporowatego materiału ogniotrwałego, stanowiącą podłoże dla warstw metalu na każdej parze przeciwnych powierzchni warstwy podłoża a stanowiących elektrody oraz przewody metalowe, połączone elektrycznie z warstwami elektrodowymi, **znamienny tym**, że przynajmniej część przynajmniej jednej z warstw elektrodowych (2, 3, 12, 13), jest pokryta warstwą ochronną (6, 16, 17) ze stałego materiału ogniotrwałego.
2. Zespół według zastrz. 1, **znamienny tym**, że warstwa ochronna (6, 16, 17) z materiału ogniotrwałego jest porowata.
3. Zespół według zastrz. 2, **znamienny tym**, że warstwa ochronna (6, 16, 17) pokryta całkowicie warstwą elektrodową (2, 3, 12, 13).
4. Zespół według zastrz. 2 lub 3, **znamienny tym**, że warstwa elektrodowa (3) jest dziurkowana.
5. Zespół według zastrz. 1, **znamienny tym**, że warstwa ochronna (6) z materiału ogniotrwałego jest nieporowata i odsłania część warstwy elektrodowej (3).
6. Zespół według zastrz. 5, **znamienny tym**, że odsłonięta część warstwy elektrodowej (3) jest jej brzegiem (8).
7. Zespół według zastrz. 6, **znamienny tym**, że warstwa elektrodowa (3) i warstwa ochronna (6) mają wycięcie (7) lub otwory (9).



Cena 10 zł