



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

198116
(11) (B2)

(22) Přihlášeno 22 12 72

(21) (PV 8883-72)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 23 12 71
(211444) Spojené státy americké

(40) Zveřejněno 31 08 79

(45) Vydáno 15 02 83

(51) Int. Cl.³

B 01 J 19/00

G 01 N 27/30

(72) (73)
Autor vynálezu
a současně
majitel patentu

RITTIGER ROBERT SAMUEL, APOLLO a
RUSSELL CHARLES KRUMBACH, MURRYSVILLE
(Sp. st. a.)

(54) Galvanický článek

1

Vynález se týká galvanického článku pro určování obsahu kyslíku v kapalině vysoké teploty, u něhož je blok pevného kyslíčnickového elektrolytu umístěn v jednom konci žáruvzdorné trubice, přičemž jeden konec bloku je ve styku s kapalinou a druhý konec bloku je ve styku s práškovou směsí kovu a jeho kysličníku jako s referenční elektrodou uvnitř trubice. Vynález je určen zejména pro užití v kyslíkovém čidle pro určení obsahu kyslíku tekutých kovů nebo horčících plynů speciálně se týká čidel, která měří ems mezi vnější stranou bloku pevného kysličníkového elektrolytu a jeho vnitřní stranou, která je v kontaktu s pevnou, kyslíkovou, referenční elektrodou uvnitř trubice.

Typická konsetruktce takových kyslíkových čidel pozůstává z křemenné trubice, držící blok pevného kysličníkového elektrolytu v jednom svém konci, čímž je tento konec trubice zatmelen. Pevná referenční elektroda je umístěna uvnitř trubice a je v kontaktu s vnitřním koncem bloku elektrolytu, zatímco tekutý kov obsahující kysličník nebo plyn, je v kontaktu s vnější stranou válcového elektrolytového bloku a s vnější stranou křemenné trubice. Jeden ze způsobů, jak stmelit blok elektrolytu s křemennou trubicí je roztavit křemen kolem elektrolytového

2

bloku. Konec křemenné trubice se zahřívá až do teploty měknutí, takže křemen teče kolem elektrolytového bloku. Po ochlazení křemene ztuhne do tvaru pevného spoje. Tento spoj může být ještě zdokonalen rychlým vodním schlazením celého zařízení bezprostředně potom, co křemenná trubice obtekla kolem elektrolytového bloku.

Tento postup vyžaduje pečlivé ohřívání a chlazení takovým způsobem, aby křemen skutečně tekl, avšak nepraskal po ochlazení. Stejně tak může prasknout blok elektrolytu a může se úplně roztrhnout po ohřívání nebo po ochlazení přilehlého křemene, protože je v též době rovněž zahříván a chlazen. I když jednotky takto sestavené jsou prohlíženy a podrobeny nedestruktivní kontrole před použitím, nedá se zabránit tomu, aby tento strohý tepelný cyklus, používaný při sestavování jednotek, nedal vznik jednotkám, které mají nepostizitelné tepelné mikrotřliny, a v důsledku toho předčasně vypadávají z používání. Zatavení bloku kysličníkového elektrolytu do roztavené křemenné trubice je obtížné zautomatizovat, má-li se dosáhnout vysokého výrobního výtěžku pro galvanické články, vyžaduje kontroly tepelných trhlin a nevyhnutelně způsobuje, že některé jednotky potom vypadávají v důsledku toho z používání.

Jestliže referenční elektroda uvnitř trubice je směsí kovu a jeho kysličníku, potom hmota elektrody jeví snahu spékat se a stahovat se, když je uvedena na teplotu použití, jako například u oceli 1500 °C až 1600 °C. Nadto hmota má sklon smrštít se okolo elektrické kontaktní tyčinky, která prochází hmotou za účelem dosažení kontaktu s elektrolytem. Koncentrace hmoty má za následek zmenšení elektrického kontaktu s elektrolytem, což vyúsťuje v nesprávné, nebo nestabilní měřené údaje ems.

Účelem vynálezu je vytvořit galvanický článek pro kyslíkové čidlo, který nepotřebuje tavení nebo rychlé zchlazení během výrobního pochodu, pozůstávajícího v upevnění pevného elektrolytu v trubici.

Podle vynálezu jsou pomůcky pro udržování práškové směsi v elektrickém kontaktu s elektrolytickým blokem tvořeny podložkou, posuvně uloženou uvnitř trubice proti práškové směsi, přičemž skrze podložku vytlačívá do práškové směsi elektrická kontaktní tyčinka a část práškové směsi obklopuje úsek elektrolytového bloku uvnitř žáruvzdorné trubice a je udržována v této trubici na jednom místě.

Podle výhodného provedení vynálezu má úsek elektrolytového bloku okrouhlý průřez.

Podle dalšího provedení vynálezu má úsek elektrolytového bloku tvar komolého kužele, který má vrcholový úhel v rozmezí 30° a 45°, a jehož široký konec směřuje k výstupnímu konci bloku.

Vynález bude popsán ve vztahu k připojeným výkresům, znázorňujícím vynález ve formě příkladů.

Na obr. 1 je pohled na částečný řez galvanickým článkem podle výhodného provedení vynálezu,

na obr. 2 je pohled na částečný řez galvanickým článkem podle jiného možného provedení vynálezu,

na obr. 3 je graf, znázorňující závislost ems na čase v případě funkce galvanického článku bez zakončení elektrolytového bloku komolým kuželem,

na obr. 4 je graf znázorňující závislost ems na čase v případě funkce galvanického článku se zakončením elektrolytového bloku komolým kuželem

a na obr. 1 je znázorněna žáruvzdorná trubice 2 s blokem 4 pevného elektrolytu. Trubice 2 může být okrouhlá a sestávat z křemene s vnitřním průměrem cca 0,330 cm a s vnějším průměrem cca 0,585 cm. Elektrolytový blok 4 může být spékaný válec kysličníku zirkoničitýho stabilizovaného kysličníkem vápenatým, cca 0,458 cm dlouhý a cca 0,305 cm v průměru. Elektrolytový válec 4 by měl být o cca 0,0254 cm menší v průměru než vnitřní průměr žáruvzdorné trubice 4. Žáruvzdorný tmel drží válcový elektrolytový blok 4 v jeho poloze. Referenční elektroda 8, která může být směsí kovu a jeho kysličníku, například jako je Cr—Cr₂O₃, je umístěna uvnitř žáruvzdor-

né trubice 2 a džena ve své poloze podložkou 10. Podložka 10 může být ze žáruvzdorné vlny, například kaovina, jako je „Kao-wool“, vyráběná firmou Babcock and Wilcox Co. Kontaktní tyčinka 12, která může být z molybdenu, proniká podložkou 10 a je v kontaktu s referenční elektrodou 8. Horní konec žáruvzdorné trubice 2 a kontaktní tyčinka 12 jsou připojeny k vhodnému držáku (není znázorněno) pro zasunutí do roztaveného kovu nebo horkého plynu a vhodné elektrické přívody jsou upraveny pro vhodný přístroj měřící ems.

Pro sestavení článku způsobem, který ukazuje obr. 1, se připraví tmel jakožto řídká kaše z vody a žáruvzdorného hlinitanu vápenatého, například takového jako je typ CA-25, vyráběný firmou Aluminium Company of America. Tmel musí mít velikost zrna jmenovitě minus 200 mesh (ok síta). Jiné podobné vhodné tmely jsou známé pod registrovanými ochrannými známkami „Lumnite“ a „Refcon“, které jsou vyráběny firmou Universal Atlas Division of the United States Corporation. Strany, avšak nikoliv konce, válcového elektrolytového bloku 4 se povlečou řídkou kaší 6, jejíž přebytek se setře, zvláště z konců elektrolytového bloku 4, a po ztvrdnutí bloku se soustava suší vzduchem po několik hodin při teplotě 100 °C, za účelem odstranění přebytku vody. Elektrodová směs 8 se uloží v žáruvzdorné trubici 2 a upěchuje se, kontaktní tyčinka 12 a podložka 10 se umístí tak, aby kompletovaly soustavu.

Místo podložky 10 se po umístění tyčinky 12 může nalít vrstva tmelu stejného typu, jak byl použit pro zatmelení elektrolytového bloku 4 do žáruvzdorné trubice 2, na vrchní část elektrody 8 a okolo kontaktní tyčinky 12. Po ztvrdnutí tmelu se článek opět vysuší vzduchem za účelem vypuzení přebytku vlhkosti. Testy ukazují, že vrstva tmelu 6 je aspoň tak plynatější, jako hustý spékaný kysličník zirkoničitý, stabilizovaný kysličníkem vápenatým, a vytváří pevnou vazbu jak s křemenem, tak s kysličníkem zirkoničitým.

Je-li článek ponořen do tekuté oceli, a to do hloubky dostatečné pro rychlé uvedení článku na pracovní teplotu, potom elektrolyt 4 kysličníku zirkoničitýho a křemenná trubice 12 se zahřívají a roztahují v odlišném poměru. Protože však tmel není tak tuhý ani jako kysličník zirkoničitý, ani jako křemen, a je porézní, avšak není permeabilní, působí jako pružná vložka mezi trubicí 12 a elektrolytovým blokem 4, čímž spolehlivě eliminuje praskání buď křemenné trubice 2, nebo elektrolytového bloku 4 z kysličníku zirkoničitýho.

Když elektroda 8 se začíná spékat a stahovat se, je udržován kontakt s elektrolytovým blokem 4, protože elektroda se smrští pevně okolo koncového úseku 14 elektrolytového bloku 4. I když je zde znázorněn komolý kužel s výhodou s vrcholovým úhlem zhruba od 30° do 45°, může být pro tvar koncového

úseku 14 použita libovolná forma, výhodnou však okrouhlé, pokud koncentrace směsi udržuje nebo zlepšuje kontakt. Jak je ukázáno na obr. 1, je výhodné, aby asi třetina délky elektrolytového bloku 4 byla vystavena styku s tekutým kovem, asi třetina byla zatmelená do záruvzdorné trubice 2 a poslední třetina tvořila komolý kužel, avšak tyto proporce nejsou kritické.

Kontaktní tyčinka 12 má končit asi v poloviční vzdálenosti mezi koncem 16 elektrolytového bloku 4 a podložkou 10, aby bylo využito maximálního účinku síly, vyvolané tepelným roztažením tyčinky 12 k zatlačení elektrody 8 tvořené práškovou směsí do lá na komolý kužel 14. Kov v práškové směsi 8 slouží k tomu, aby tvořil žádoucí elektrický kontakt mezi tyčinkou 12 a elektrolytovým blokem 4.

V příkladu provedení znázorněném na obr. 2, je elektrolytový blok 4 zatmelen do záruvzdorné trubice 2 tmelom 6, jak bylo již dříve popsáno. Referenční elektroda je práškovou směsí 18 kovu a jeho kysličníku, směše-

nou s 10 % a ž 20 % žárovzdorného tmelu, který může být téhož typu, jak bylo dříve popsáno. Tmelená elektroda se odlije okolo kontaktní tyčinky 12 a úseku 14 v podobě komolého kužele a po ztuhnutí se vysuší vzduchem. Poměr tmelu ve směsi musí být dostatečně malý, aby neporušoval elektrický kontakt s elektrolytem a chování referenčního materiálu, jakožto zdroje kyslíku.

Obr. 3 znázorňuje graf elektrického výstupu z typického kyslíkového čidla, v němž není zahrnut úsek komolého kužele. Úsečka je vyjádřena v jednotkách času; podřadnice v jednotkách ems. U vztahové značky 20 jsou patrné nekonsistence na elektrickém výstupu článku, jelikož nastává spékání a smršťování.

Obr. 4 ukazuje obdobný graf pro případ, že je upraven komolý kužel a tyčinka 12 je od elektrolytu oddálena. V tomto případě u vztahové značky 22 začíná výstup čidla pracovat dříve a jeho funkce je daleko stabilnější než v předcházejícím případě.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Galvanický článek pro určování obsahu kyslíku v kapalině vysoké teploty, u něhož je blok pevného kysličníkového elektrolytu umístěn v jednom konci žáruvzdorné trubice, přičemž jeden konec bloku je ve styku s kapalinou a druhý konec bloku je ve styku s práškovou směsí kovu a jeho kysličníku jako s referenční elektrodou uvnitř trubice, vyznačující se tím, že pomůcky pro udržování práškové směsi (8) v elektrickém kontaktu s elektrolytovým blokem (4), jsou tvořeny podložkou (10), posuvně uloženou uvnitř trubice (2) proti práškové směsi (8), přičemž skrze podložku (10) vyčnívá do

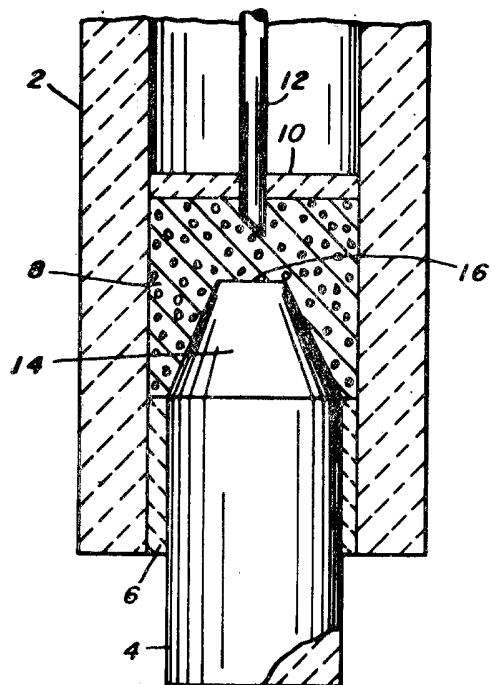
práškové směsi (8) elektrická kontaktní tyčinka (12), a část práškové směsi (8) obklopuje úsek (14) elektrolytového bloku (4) uvnitř žáruvzdorné trubice (2) a je udržována v této trubici (2) na jednom místě.

2. Galvanický článek podle bodu 1, vyznačující se tím, že úsek (14) elektrolytového bloku (4) má okrouhlý průřez.

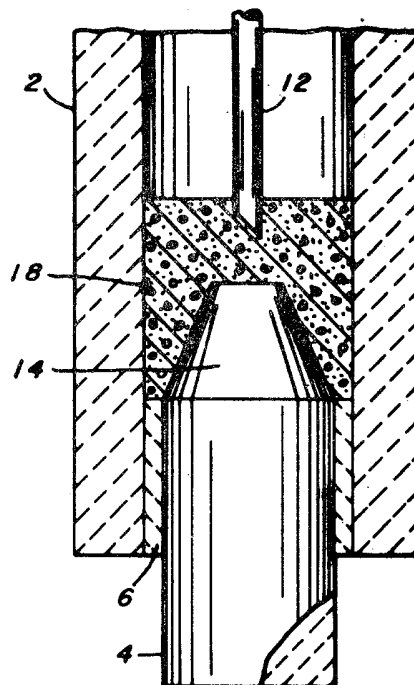
3. Galvanický článek podle bodu 1, vyznačující se tím, že úsek (14) elektrolytového bloku (4) má tvar komolého kužele, který má vrcholový úhel v rozmezí 30° a 45°, a jehož široký konec směřuje k výstupnímu konci bloku (4).

1 list výkresů

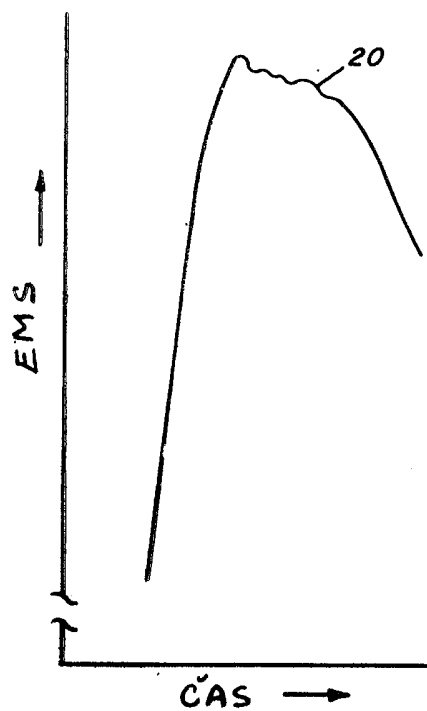
Obr. 1



Obr. 2



Obr. 3



Obr. 4

