



[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU**
UTLÄGGNINGSSKRIFT 58977
C Patentti myönnetty 11.05.1981
(45) Patent meddelat

(51) Kv.lk.³/Int.Cl.³ F 27 D 11/10 // C 03 B 5/02

SUOMI—FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus — Patentansöknin	751198
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	22.04.75
(23) Alkuperäisyys — Giltighetsdag	22.04.75
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	07.11.75
(44) Nähtävöskäytön ja kuulutuksen pvm. — Ansökan utlagd och utskriften publicerad	30.01.81
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	06.05.74

Tšekkoslovakia—Tjeckoslovakien(CS) PV 3240-74

- (71) Státní výzkumný ústav sklářský, Hradec Králové, Tšekkoslovakia-Tjeckoslovakien(CS)
- (72) Václav Süsler, Hradec Králové, Zdenek Habrman, Hradec Králové, Ivan Ládr, Hradec Králové, Tšekkoslovakia-Tjeckoslovakien(CS)
- (74) Leitzinger Oy
- (54) Menetelmä sulatusuuneja varten tarkoitettujen metallikuumennuselektrodien suojaamiseksi käyttäen tasavirtaa ja laite tämän menetelmän toteuttamiseksi - Förfarande för att skydda för smältugnar avsedda metallupphettningselektroder under användning av likström, och anordning för tillämpning av detta förfarande

Tämän keksinnön kohteena on menetelmä sulatusuuneja varten tarkoitettujen metallikuumennuselektrodien suojaamiseksi tasavirtaa käyttäen ionien, ennen kaikkea kationien pelkistymistä vastaan, joita silikaattisulatelte sisältää, jolloin tasavi-talähteen positiivinen napa on kytketty kuumennuselektrodeihin ja negatiivinen napa ainakin yhteen apuelektrodiin sekä laite menetelmän toteuttamiseksi, jossa laitteessa on metallikuumennuselektrodit, jotka on kytketty vaihtovirtalähteeseen ja tasavirtalähteen positiiviseen napaan ja jossa on ainakin yksi apuelektrodi, joka on kytketty tasavirtalähteen negatiiviseen napaan.

Nykyään suoritetaan silikaattien sähkösulatus sähkövirran suoraa läpimenoa käyttäen vallitsevasti metallikuumennuselektrodeilla, ennen kaikkea molybdeenielektrodeilla.

Jos sulatteessa on mitä tahansa kationeja, kuten esimerkiksi lyijyä, jota käytetään lyijykristallilasin aineosana, arseenia ja antimonia, joita käytetään lasin sulatuksessa selkeytysaineina, rautaa, jota esimerkiksi basaltti sisältää, nikkeliä, jota käytetään mustasulattetta varten tai kuparia, kromia ja mangaania, joita käytetään värin lisäaineina, niin sulatuksen aikana tapahtuu reaktio kuumennuselektro-

din metallin kanssa sulatteen väkevyyden mukaan ja sulatettaessa kuumennuselektrodeilla metallisessa muodossa erottumiseen saakka. Reaktion johdosta kuumennuselektrodin aine syöpyy ja mahdollisesti erottunut metalli virtaa uunin pohjalle, jonne se kerääntyy, syövyttää pohjaa ja myöskin pilaa sulatteen värillisillä juomuilla, jotka myöskin voivat aiheuttaa suurentuneen rakkulain muodostumisen. Näiden katio-
neiden kohonneilla väkevyyksillä sulatteessa, joiden suuruus on esimerkiksi Pb^{+2} , syöpyminen ja metallina erottuminen on niin voimakasta, että sähkösulattaminen tulee käyttöön nähden sopimattomaksi tai on käytettävä muita kuin metallielektrodeja, joilla on tiettyjä epäkoh-
tia.

Jo kauan on tunnettu sähkökemiallinen menetelmä, jossa katodipolarisoinnin avulla voidaan suojata syöpymiseltä putkia, kaapeleita, laivoja ja muita esineitä. Tässä tapauksessa suojatut esineet ovat elektronien johtimia ja ratkaisun elektrolyytiset ominaisuudet, mahdollisesti syöpymisen kulku, ovat tunnettuja.

Tunnetaan myöskin menetelmiä kuumankestävien uunilaineiden suojaamiseksi, jotka ovat ionijohtimia. Ranskalaisen patenttijulkaisun 994.796 mukaan sulatuslaitteiston kuumankestävään seinämään on liitetty tasavirtalähteen positiivinen napa ja sen negatiivinen napa on liitetty grafiittikumennuselektrodeihin. Ranskalaisen patenttijulkaisun 1.126.690 mukaan voidaan osat, jotka tulevat kosketukseen lasimassan kanssa, kuten läpivirtauselimet, uimurit, sekoituselimet, annosteluelimet ja sen tapaiset, suojata syöpymistä vastaan lasimassalla siten, että tasavirta kerrostetaan kuumennusvaihtovirran kanssa, jolloin tasavirtalähteen negatiivinen napa kytketään suojattavaan osaan ja sen positiivinen napa yhteen tai useampaan platinaa tai muuta lasimassaa kestävästä aineesta olevaan apuelektrodiin.

Eräs toinen ratkaisu on esitetty ranskalisessa patenttijulkaisussa 1.277.999, jonka mukaan luodaan sellaiset edellytykset, että kuumankestävän aineen ja platinaa, molybdeenia tai terästä olevan apuelektrodin välillä lasimassan kautta virtaa polarointivirta elektrodista suojattavaan kappaleeseen. DDR-patenttijulkaisun 64.845 mukaisessa menetelmässä käytetään hyväksi sitä seikkaa, että kytkettäessä tasavirtalähde kuumankestävän aineen ja metalliapuelektrodin välille, muodostuu ylimenokerros tasasuuntausvaikutuksella niin, että sähkövirta voi kulkea ainoastaan yhteen suuntaan ja nimenomaan sulatteesta kuumankestävään aineeseen. Jos tasavirtalähde kytketään tätä venttii-

liä vastaan, ts. positiivinen napa kuumankestävään aineeseen ja negatiivinen napa metalliapuelektrodiin, voi ainoastaan hyvin pieni virta kulkea läpi, joka kuitenkin pystyy muuttamaan kuumankestävän aineen potentiaalin yhdessä kohdassa vähäisellä syöpymisellä. Vastakkaisella napaisuudella saadaan suojavaikutus myöskin siten, että rajakerroksessa kaksi vastakkaista virtaa kompensoi lasimassan ja syntyy lämpögradienttien aiheuttama tavanomainen virtaus sekä pienillä virran tiheyksillä, 3 mA/cm^2 kuumankestävän aineen polarisoitumisen aiheuttama tavanomainen lasivirtaus.

Mainituissa menetelmissä edellytetään, että suojattavat osat on varustettu johtavaa ainetta, esimerkiksi metallia, grafiittia, MgO :ta, SiC :tä ja sen tapaista olevilla päällysteillä ja soveltuvat ennen kaikkea sähköä riittävästi johtavan aineen, varsinkin sähköisesti sulatetun, valetun, kuumankestävän, Al_2O_3 , ZrO_2 :een perustuvan aineen suojaamiseen. Lisäksi syntyy virran tiheydellä yli 1 mA/cm^2 metallijohtimien ja kuumankestävän aineen kosketuskohdassa sähkövirran vaikutuksesta kuumankestävän aineen syöpymistä ja apuelektrodien sekä sulatteen kosketuskohdassa syntyy lisäksi sulatteen elektrolyyttistä hajoamista, mikä ilmenee rakkuloiden muodostumisena. Tämän epäkohdan poistavat tšekkoslovakialaisten patenttien 136.876 ja 136.877 mukaiset menetelmät shamottiaineen suojaamiseksi virralla, jonka tiheys on pienempi kuin 1 mA/cm^2 , jolloin johtavat elimet on liitetty lasin ylimenokerrokseen, joka syntyy kuumankestävän aineen ja sulatteen kosketuskohdassa. Tšekkoslovakialaisen patenttijulkaisun 132.309 mukainen menetelmä ratkaisee kuumankestävien aineiden suojauksen maattetulla metallipäällysteellä.

Mainittujen menetelmien tarkoituksena on estää oksidien erottuminen kuumankestävään aineeseen ja niiden sulatteeseen siirtyminen. Kuitenkaan mikään näistä menetelmistä ei pysty estämään ioneiden, ennen kaikkea kationeiden pelkistymistä sulatteesta kuumennuselektrodeilla.

Edelleen tunnetaan elektrodien suojausmenetelmiä tasavirran avulla. Ranskalaisen patenttijulkaisun 982.980 mukaan elektrodit kytketään vaihtovirtalähteeseen ja tasavirtapiiriin, jolloin ne toimivat anodeina ja tasavirtapiirissä on välineet vaihtovirran läpikulun estämiseksi. Tämä menetelmä soveltuu grafiittielektrodeille ja sen tarkoituksena on ennen kaikkea estää sulatteiden, varsinkin borosiliikaattisulatteiden värin muuttuminen elektrodien vaikutuksesta. Lopuksi

on tunnettu USA-patenttijulkaisun 3.530.221 mukainen menetelmä kuumennuselektrodien suojaamiseksi, jonka mukaan tasavirtalähteen toinen napa on kytketty elektrodiryhmään, jotka elektrodit on tehty anioneihin nähden kestävästä aineesta ja toinen napa kationeihin nähden kestävästä aineesta tehtyjen elektrodien sarjaan. Positiiviset elektrodit ovat esimerkiksi tinadioksidia tai platinaa, negatiiviset molybdeeniä tai grafiittia. Mutta myöskään tämän menetelmän mukaan ei voida estää ionien pelkistymistä metallikuumennuselektrodeilla.

Tämä saavutetaan esillä olevan keksinnön mukaan siten, että tasavirralla sulattamisen aikana lämpötilasta ja sulatteen koostumuksesta sekä kuumennusvaihtovirran virrantiheydestä riippuen aikaansaadaan kuumennuselektrodeilla passivoimiskerros, jonka ominaissähkövastus on suurempi kuin sulatteen vastus. Edullisesti tasavirran tiheys pidetään samana eri elektrodeilla ja niiden pituudella. Tämä saavutetaan keksinnön mukaisella laitteella, jolle on tunnusomaista se, että apuelektrodi on ainetta, jonka elektrodipotentiaali kyseessä olevassa sulatteessa on positiivisempi kuin kationin erotuspotentiaali, joka pystyy pelkistämään sulatteesta ja että kuumennuselektrodien aineen elektrodipotentiaalin erotuksen absoluuttinen arvo on pienempi kuin kationin erotuspotentiaalin, joka pystyy pelkistämään sulatteesta ja apuelektrodin aineen elektrodipotentiaalin absoluuttinen arvo. Edullisesti sulatusuunin kuumankestävä seinämä muodostaa apuelektrodin.

Kerrostamalla tasavirta kuumennusvaihtovirran kanssa keksinnön mukaisissa olosuhteissa sulatteessa olevien metallikuumennuselektrodien pinnalle muodostuu suojakerrokset, joilla ei ole mitään tasasuuntausvaikutusta läpikulkevaan virtaan nähden ja jotka pystyvät tasavirran jatkuvalla vaikutuksella uusiutumaan ja estämään ionien pelkistymisen, ennen kaikkea kationien pelkistymisen metallikuumennuselektrodeilla. Säilyttämällä tämän keksinnön mukaan potentiaalisuhde-ehdot estyy myöskin kationien pelkistyminen apuelektrodilla. Tämän ansiosta elektrodien kesto aika pitenee ja tulee mahdolliseksi lasimassojen sekä muiden näihin saakka muuten kuin sähköisesti sulatettujen aineiden sähköllä sulatus, jolloin vältetään sähköllä sulattamisessa esiintyvät vaikeudet. Kytkemällä kuumankestävään uunin seinään tasavirtalähteen negatiivinen napa aikaansaadaan rakenteen yksinkertaistuminen, samalla kun varmistetaan tasavirran tasainen tiheys kuumennuselektrodeilla.

Keksinnön mukaisen laitteen eräs esimerkki on esitetty kaaviollisesti oheisessa piirustuksessa, jolloin:

Kuvio 1 esittää uunin aksiaalista leikkausta ja

kuvio 2 esittää uunin vaakasuoraa leikkausta kuumennus- ja apuelektrodien kytkentöineen.

Kuumankestävää sulatettua ainetta, joka perustuu yhdisteisiin Al_2O_3 ja/tai ZrO_2 olevaan sulatusaltaaseen 1 on sovitettu kuusi molybdeeninä olevaa kuumennuselektrodiä 2. Sulatusaltaan 1 sivuseinät, joihin on liitetty kuumankestävää ainetta, esimerkiksi nikkeliä olevat syöttöjohdot 4, muodostavat apuelektrodin 3. Sulatusaltaan 1 sivuseinien ei tarvitse olla apuelektrodeja, vaan nämä voivat olla erilaista ainetta, kuten esimerkiksi nikkeliä, tinadioksidia ja sen tapaista sekä voivat olla sovitettuna välittömästi sulatteeseen pääasiallisesti samoin etäisyyksin jokaisesta kuumennuselektrodista 2. Kuumennuselektrodit 2 on liitetty hehkutusmuuntajien 5 toisiokäämeihin 6. Toisiokäämeissä on keskiulosotot. Syöttöjohdot 4 on liitetty erotuselimien 7, esimerkiksi induktanssin ja kapasitanssin muodostavan suodattimen välityksellä tasavirtalähteen 8 negatiiviseen napaan. Tasavirtalähteen 8 positiivinen napa on liitetty hehkutusmuuntajien 5 toisiokäämien 6 keskelle.

Esimerkki 1

Kuumankestävää ainetta, jona on Al_2O_3 , ZrO_2 , olevan 2t/24h tehoisen uunin sulatusaltaassa 1 kuumennetaan ja sulatetaan kymmenen molybdeenikuumennuselektrodin 2 avulla, joiden läpimitta on 50 mm ja jotka on upotettu 70 cm lasimassaan, lyijykristallilasia, joka sisältää 24 % PbO :ta. Kun järjestelmään johdetaan tasavirta, jonka voimakkuus on 18 A, kuumennuselektrodien 2 pinnalle muodostuu passivoimiskerros, jonka muodostuminen ilmenee kuumennuselektrodien 2 välisen vastuksen suurenemisena noin 10 %. Pb :n erotuspotentiaali tässä sulatteessa lämpötilassa 1350°C on $-0,2$ V, molybdeenielektronien elektrodipotentiaali tässä lämpötilassa on $-0,58$ V ja sen kuumankestävän aineen elektrodipotentiaali lämpötilassa 1350°C , joka muodostaa apuelektrodit 3, on $+0,6$ V. Syöttöjohdot 4 ovat nikkeliä ja liitetyt sivuseiniin 3, jotka muodostavat apuelektrodin niin, että esiintyy mahdollisimman pieni ylimenovastus.

Esimerkki 2

Tämä esimerkki on esimerkin 1 kanssa muuten yhdenmukainen, mutta sillä eroavaisuudella, että uunissa 1, jonka teho on 2t/24 h, sulatetaan lämpötilassa 1400°C lyijytöntä natrium-kaliumkristallilasia, joka sisältää väriaineena 0,7 % CuO:ta. Jos järjestelmän läpi virtaa voimakkuudeltaan 1A:n tasavirta, kuumennuselektrodien 2 pinnalle muodostuu passivoimiskerros, jonka muodostuminen ilmenee kuumennuselektrodien 2 välisen vastuksen suurenemisena noin 3 %. Cu:n erotuspotentiaali natrium-kaliumlasisulatteessa lämpötilassa 1400°C on -0,4 V. Mo:n elektrodipotentiaali natrium-kaliumsulatteessa CuO:lla värjättynä lämpötilassa 1400°C on -0,65 V ja sen kuumankestävän aineen elektrodipotentiaali, josta apuelektrodi 3 on tehty, lämpötilassa 1400°C on +0,48 V.

Esimerkki 3

SiO₂:een perustuvaa kuumankestävää ainetta olevassa, 6t/24 h tehoisessa sulatusaltaassa sulatetaan 50 mm:n läpimittaisten ja 35 cm sulatteen upotettujen molybdeenikumennuselektrodien avulla mustaa sulatetta emalioimista varten, joka sisältää 1,5 % NiO:ta, syöttötehon ollessa 350 - 370 KW kuumennuselektrodeilla. Kun kuumennuselektrodeihin 2 ja nikkeliapuelektrodeihin 3 johdetaan 5A:n suuruinen tasavirta, muodostuu kuumennuselektrodeille 2 passivoimiskerros, jonka muodostuminen ilmenee kuumennuselektrodien 2 välisen vastuksen 4-prosenttisesti noususta. Nikkelin erottumispotentiaali tässä sulatteessa on -0,5 V, molybdeeniä olevien kuumennuselektrodien 2 elektrodipotentiaali lämpötilassa 1100°C tässä sulatteessa on -0,6 V ja nikkeliä olevien elektrodien elektrodipotentiaali -0,5 V. Suojausmenetelmän olosuhteet säilyttäen tässä tapauksessa ei tarvitse pitää voimassa elektrodipotentiaalien ja erotuspotentiaalin suhteen säilytysehtoja.

Elektrodejaeniten suojaava tasavirran voimakkuus määrätään tiettyä lasilaatua, teknillisesti sopivaa sulatuslämpötilaa ja kuumennuselektrodien virtakuormitusta sekä kuumennus- ja apuelektrodeja varten valitun aineen ominaiskäyrien perusteella, jotka saadaan sarjalla elektrodien syöpymisasteen ja tasavirran voimakkuuden mittauksia. Elektrodipotentiaalit ja erotuspotentiaalit mitataan kyseessä olevaa lasilaatua ja lämpötilaa varten tarkoitettuun platinamittaelektrodiin nähden.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä sulatusuuneja varten tarkoitettujen metallikuumennus-elektrodien suojaamiseksi tasavirtaa käyttäen ionien, ennen kaikkea kationien pelkistymistä vastaan, joita silikaattisulate sisältää, jolloin tasavirtalähteen positiivinen napa on kytketty kuumennus-elektrodeihin ja negatiivinen napa ainakin yhteen apuelektrodiin, t u n n e t t u siitä, että tasavirralla sulattamisen aikana lämpötilasta ja sulatteen koostumuksesta sekä kuumennusvaihtovirran virrantiheydestä riippuen aikaansaadaan kuumennuselektrodeilla passi-voimiskerros, jonka ominaissähkövastus on suurempi kuin sulatteen vastus.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että tasavirran tiheys pidetään samana eri elektrodeilla ja niiden pituudella.
3. Laite patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukaisen menetelmän toteuttamiseksi, jossa laitteessa on metallikuumennuselektrodit, jotka on kytketty vaihtovirtalähteeseen ja tasavirtalähteen positiiviseen napaan ja jossa on ainakin yksi apuelektrodi, joka on kytketty tasavirtalähteen negatiiviseen napaan, t u n n e t t u siitä, että apuelektrodi (3) on ainetta, jonka elektrodipotentiaali kyseessä olevassa sulatteessa on positiivisempi kuin kationin erotuspotentiaali, joka pystyy pelkistämään sulatteesta ja että kuumennuselektrodien (2) aineen elektrodipotentiaalin erotuksen absoluuttinen arvo on pienempi kuin kationin erotuspotentiaalin, joka pystyy pelkistämään sulatteesta ja apuelektrodin (3) aineen elektrodipotentiaalin absoluuttinen arvo.
4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen laite, t u n n e t t u siitä, että uunin (1) kuumankestävä seinämä muodostaa apuelektrodin (3).

Patentkrav

1. Förfarande för att skydda för smältungar avsedda metallupphettningselektroder under användning av likström mot reduktion av joner, framför allt katjoner, som silikatsmältan innehåller, varvid likströmskällans positiva pol är kopplad med upphettningselektroderna och negativa pol åtminstone med en hjälpelektrod, k ä n n e t e c k n a t därav, att under smältning med likström, beroende av temperaturen och smältans sammansättning samt av upphettningstvåxelsetrömmens frekvens åstadkommes med upphettningselektroderna ett passiviseringsskikt, vars specifika elektriska motstånd är större än smältans motstånd.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att likströmmens frekvens hålls lika med olika elektroder och deras längd.

3. Anordning för tillämpning av förfarandet enligt patentkravet 1 eller 2, vilken anordning uppvisar metallupphettningselektroder, vilka är kopplade i tvåxelströmskällan och i likströmskällans positiva pol och som uppvisar åtminstone en hjälpelektrod, som är kopplad med likströmskällans negativa pol, k ä n n e t e c k n a d därav, att hjälpelektroden (3) är av ett material, vars elektrodpotential i ifrågavarande smälta är mera positiv än katjonens differenspotential, som förmår reducera smältan och att det absoluta värdet av differensen mellan elektrodpotentialen hos upphettningselektrodernas (2) material är mindre än hos katjonens differenspotential, som förmår reducera smältan, och det absoluta värdet av elektrodpotentialen hos hjälpelektrodens (3) material.

4. Anordning enligt patentkravet 3, k ä n n e t e c k n a d därav, att ugnens (1) värmebeständiga vägg bildar hjälpelektroden (3).

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Kuulutusjulkaisuja:-Utläggningsskrifter: Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE) 1 014 292 (C 03 b 5/02).

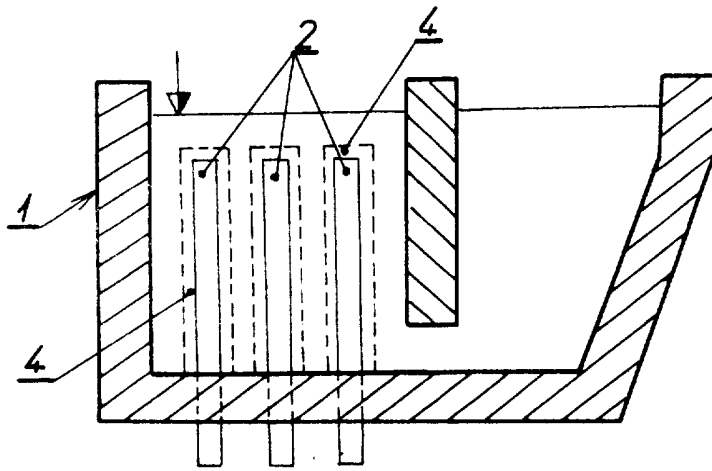


Fig. 1

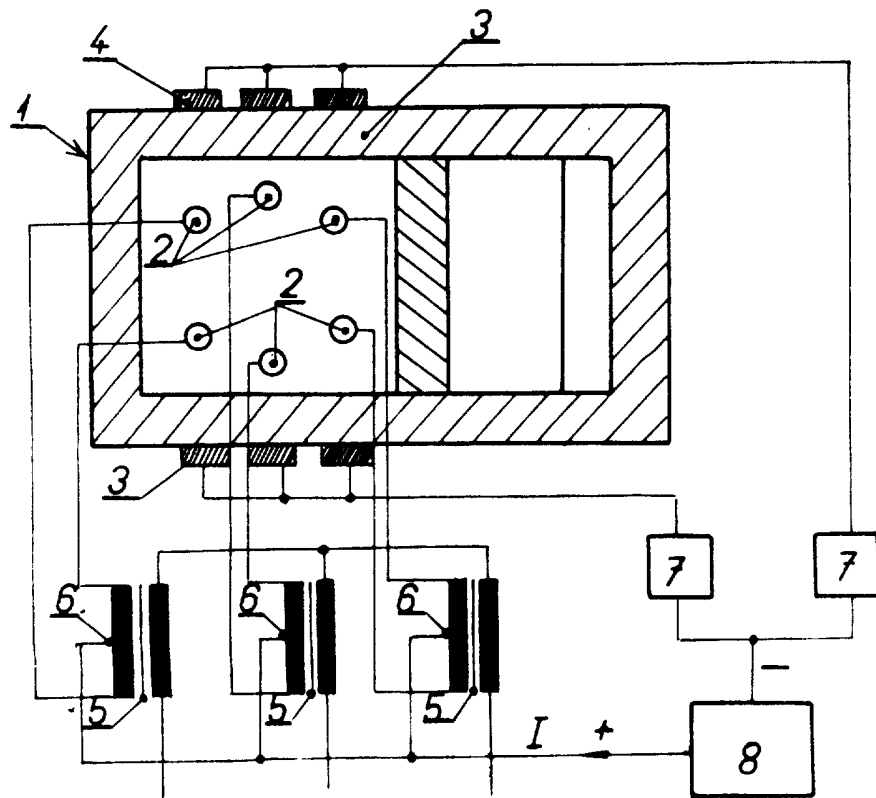


Fig. 2