



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

**240356**  
(11) (B1)

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>  
C 03 B 5/027

(22) Přihlášeno 29 03 82  
(21) (PV 2211-82)

(40) Zveřejněno 29 07 83

(45) Vydáno 15 08 87

(75)

Autor vynálezu

NOVOTNÝ, FRANTIŠEK ing. CSc.; MAHNER OTAKAR ing., TEPLICE

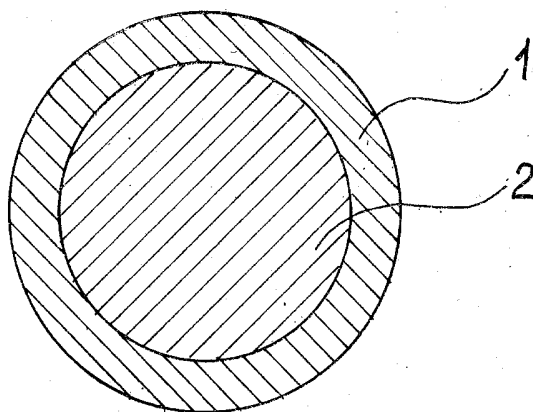
## (54) Tavicí elektroda

1

Řešení se týká tavicí elektrody v oboru tavení skla v elektrických pecích a není omezen výlučně na sklářský průmysl. Řeší problém složení žáruvzdorného materiálu tavicí elektrody, odolávající oxidaci na vzduchu i v alkalických taveninách, zejména ve sklářských tavicích pecích, který malým množstvím korozních produktů nezhoršuje kvalitu taveniny, ani při provozování negativně neovlivňuje korozi držáku elektrody a okolního žáromateriálu konstrukce tavicí pece, v níž je elektroda umístěna.

Tavicí elektroda ve tvaru tyče kruhového průřezu je vytvořena z pláště z kovového hafnia, kovového zirkonia, nebo jejich slitiny, přičemž dutina pláště je vyplněna jádrem z keramického oxidu zirkoničitého, nebo kovového molybdenu.

2



Vynález se týká elektrody odolávající oxidaci i alkalickým taveninám, zejména ve sklářských tavicích pecích.

K elektrickému tavení skla se používá elektrod grafitových, keramických a kovových. Jako topné elektrody lze také využít stěny nebo dna pece, tvořené elektrotavenými žáruvzdornými materiály. Sklářský průmysl trvale hledá žáruvzdorný materiál, odolávající roztavené sklovině, schopný přivádět do skloviny značný elektrický proud, bez velkých ztrát elektrické energie v topném elementu. Jedním z prvních elektrodových materiálů použitých k tomuto účelu byl grafit v podobě bloků nebo tyčí. Nevýhodou tohoto a podobných materiálů byl vysoký přechodový odpor mezi sklovinou, nízká použitelná hodnota povrchového proudového zatížení, tvorba plynů, redukční působení na sklovinu a její znečišťování. Elektrody zhotovené z vodivých žáruvzdorných keramických oxidů, v nichž se používá například oxidu zirkonia a oxidu chromu, mají nízkou mechanickou pevnost i koroziivzdornost za vysokých teplot. Elektrody zhotovené ze superkanthalu a používané při tavení skla však podléhaly velké oxidaci. V poslední době bylo navrženo použití elektrod na bázi oxidu cínu, jako je popsáno například v patentech USA č. 2 467 144, 2 490 825 a 2 490 826, dále v popisu vynálezu k patentu ČSSR č. 166 632.

Elektrody zhotovené z oxidu cíničitěho  $\text{SnO}_2$  sice nepůsobí redukčně na sklovinu, ale jejich nevýhodou je malá elektrická vodivost, zvláště za studena, takže musí pracovat za silně zvýšené teploty, kdy se značná část elektrického výkonu vybaví v elektrodách. Teplo vznikající ztrátami elektrické energie v elektrodách má nepříznivé účinky, projevující se erozí okolní pecní stěny. Také přívod elektrického proudu do tělesa elektrody je komplikovaný. Uvedené nevýhody je možno částečně odstranit osintrováním a dopováním, kterým se snižuje pórovitos a zvyšuje elektrická vodivos elektrody. Konkrétní složení a příprava elektrod z dopovaného oxidu cíničitěho  $\text{SnO}_2$  je popsána například v patentech Austrálie číslo 3693 a USA č. 3 502 597. Způsoby připojení proudu k elektrodě z oxidu cíničitěho  $\text{SnO}_2$  popisují patentové spisy Norska č. 120 049, USA č. 3 813 468, nebo čs. autorské osvědčení č. 185 374 a popis vynálezu k patentu ČSSR č. 166 682.

Kovové elektrody mají vysokou elektrickou vodivost, sklovina je smáčí, takže přechodový odpor je malý, dají se zformovat do technologicky výhodného tvaru. Elektrické tavení skla se provádělo i s elektrodami z nízkouhlikatých ocelí. Jejich nevýhodou je značná koroze, možnost pracovat pouze do  $1\,380^\circ\text{C}$  a nutnost velmi intenzivního chlazení. Podobné vlastnosti mají i elektrody na bázi slitin chromu a niklu, nebo chromu, niklu a molybdenu, schopné pracovat maximálně do teploty  $1\,250^\circ\text{C}$ . Tyto

elektrody se pro zvýšení mechanické pevnosti vyztužovaly keramickým jádrem. Jako další kovy vhodné k použití v elektrodách, uvádí Staněk v knize „Elektrické tavení skla“ SNTL 1976, str. 202, tantal do teploty  $1\,500^\circ\text{C}$ , platinu a niob. Mimo již uvede-ných kovů bylo dále navrženo za materiál elektrod rhodium a iridium. Použití elektrod z platiny, rhodia, iridia a tantalu je ovšem značně nákladné, mimo to jejich koroziivzdornost ve sklovině není nijak významná a korozní produkty těchto kovů nepříznivě ovlivňují kvalitu tavené skloviny.

Nejčastěji používanými kovovými elektrodami jsou v současné době tyčové nebo deskové elektrody molybdenové, méně se vyskytují wolframové s obdobnými vlastnostmi. Molybdenové elektrody jsou vysoce žáruvzdorné, neboť teplota tání molybdenu je  $2\,600^\circ\text{C}$ . Jejich nevýhodou je snadná oxidovatelnost atmosférickým kyslíkem na vzduchu, kdy oxid vznikající při teplotách nad  $500^\circ\text{C}$  nechrání povrch elektrody, nýbrž snadno sublimuje. Částečného snížení této nepříznivé vlastnosti molybdenu se docílí je jednak konstrukcí speciálních držáků, v nichž je povrch elektrody po celé délce až ke sklovině chráněn před oxidací vrstvou inertního plynu, například podle patentu USA č. 3 777 040, jednak vytvářením vrsvičky skloviny částečně chránící elektrodu před oxidací v držáku elektrody tak, že při posouvání se elektroda nasune do pece asi o 10 cm dále, než je zapotřebí, a zpětným pohybem se pak uvede do pracovní polohy. Elektrody vytvořené z molybdenu dosahují během provozu v tavicí peci teploty, při níž se začne objevovat „destruktivní oxidace“, tj. oxidace do takového rozsahu, že schopnost elektrody správně fungovat je zhoršena v důsledku změn chemických vlastností materiálu i možné změny ve fyzikální struktuře elektrody, projevující se částečným drobením a úbytkem materiálu z elektrody. Dále se produkty oxidace zhoršuje kvalita skloviny. Sloučeniny molybdenu jsou po určité době zpravidla přítomny v okolním žáromateriálu pece, jehož žáruvzdornost se tím snižuje. Kovový molybden podléhá interkrytalické korozi, například antimonem, trvale vystavený vysoké teplotě v peci rekrystaluje, což vede k jeho křehnutí, projevující se u elektrody jejím ulomením.

Jsou známy způsoby, jak docílit snížení koroze molybdenových elektrod. Používá se katodická ochrana, jak popisuje například patent USA č. 2 855 450, anodická ochrana podle patentu USA č. 2 545 519, dále kombinovaná ochrana, jak popisují patent USA č. 3 530 221, nebo čs. autorské osvědčení číslo 178 528 a další způsoby. Kromě silně korozivního prostředí jsou tavicí elektrody vystaveny při provozu vysokým teplotám. Nejvyšší teploty tavené skloviny bývají  $1\,450^\circ\text{C}$  až  $1\,500^\circ\text{C}$ . Řešením rovnice přenosu tepla a při modelování dějů kolem topné elektro-

dy našel Novotný, jak popisuje ve „Sborníku z 5. Mezinárodní konference o elektrickém tavení skla, Ústí nad Labem, 1980, str. 85“, že při běžně používaných elektrodo- vých hustotách z povrchu vytékajícího proudu je maximální teplota na povrchu elektrody asi o 300 °C vyšší, než v okolní tavenině. Tuto teplotu není vhodné dále zvyšovat, protože by docházelo k technologickým poruchám v důsledku přehřáté skloviny a vývoje plynů. Oxidační odolnost a sklon ke korozi jsou tedy vlastnosti, které se při výběru materiálu vhodné pro tavicí elektrody především posuzují. U elektrod zhotovených z molybdenu je oxidační odolnost nedostatečná, zatímco jejich žáruvzdornost je zbytečně vysoká.

Uvedené nedostatky používaných elektrod, zejména molybdenových, se odstraní, nebo podstatně omezí tavicí elektrodou podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že tělo elektrody sestává z pláště tyče vytvořené z kovového hafnia, kovového zirkonia nebo jejich slitiny. Dutinu pláště vyplňuje jádro, vytvořené z kovového molybdenu, nebo keramického oxidu zirkoničitého. Tloušťka stěny pláště elektrody je minimálně 2 mm a dosahuje až velikosti poloměru tyče. Tato elektroda je dostatečně žáruvzdorná, neboť bod tání hafnia je 2 220 °C a zirkonia 1 855 °C.

Elektrodou podle vynálezu se docílí vysoké odolnosti proti oxidaci, neboť i při zahřívání elektrody do vysokého žáru na vzduchu se její povrch pokryje pouze ochrannou vrstvičkou oxidu hafničitého  $\text{HfO}_2$ , resp. oxidu zirkoničitého  $\text{ZrO}_2$ , která je naprosto stálá, neboť teplota tání oxidu hafničitého  $\text{HfO}_2$  je 2 800 °C, teplota tání oxidu zirkoničitého  $\text{ZrO}_2$  pak 2 700 °C. Tím se dosáhne ochranného účinku na povrchu elektrody významně vyššího, než u elektrody molybdenové, kde vrstvička oxidu na povrchu elektrody sublimovala již při teplotách blízkých 800 °C a difundovala do okolního žáromateriálu pece.

Použitím tavicí elektrody podle vynálezu se sníží koroze okolního žáromateriálu pece, příznivě se ovlivní i životnost držáku elektrody, což umožní použití elektrod s většími průměry než dosud a zajistí vyšší bezpečnost proti možnému pronikání skloviny z pece. Značně se i zjednoduší nebezpečná a pracovně náročná manipulace se zasouváním elektrody do držáku pece, jak je prováděna u elektrod molybdenových. Proti oxidačnímu působení složek sklovin je elektro-

da rovněž chráněna vrstvičkou oxidu hafničitého  $\text{HfO}_2$ , respektive oxidu zirkoničitého  $\text{ZrO}_2$ , která se uplatní i jako ochrana elektrody před redukcí iontů, zejména kationtů obsažených v silikátové tavenině, podobným mechanismem, jako popisuje například čs. autorské osvědčení č. 178 528. Jako další výhodu tavicí elektrody podle vynálezu nutno spatřovat v tom, že malá množství korozních produktů, která se z elektrody uvolní, nezhoršují kvalitu skloviny, neboť jsou naprosto nebarevná.

Příkladné provedení vynálezu je popsáno dále a schematicky znázorněno na přípojném obrázku, který představuje příčný řez tělesem tavicí tyčové elektrody, kruhového průřezu.

Elektrodu tvoří trubkový plášť 1 o tloušťce minimálně 2 mm, přičemž stěna pláště 1 je vytvořena z kovového hafnia, nebo kovového zirkonia, podle dalšího vytvoření vynálezu ze slitiny obou kovů. Dutina pláště 1 je vyplněna známým způsobem keramickým oxidem zirkoničtým, tvořícím tak jádro 2 elektrody.

Dalším příkladem provedení vynálezu je opět trubkový plášť 1 vytvořený z kovového hafnia, kovového zirkonia, nebo jejich slitiny, spojený s jádrem 2 vytvořeným z kovového molybdenu, například nalisováním. Funkcí pláště 1 je zajištění dobrého vedení proudu a korozivzdornosti obalu elektrody, jádro 2 slouží jednak ke zvýšení tuhosti elektrody za provozních teplot, jednak umožňuje snižovat potřebu kovového materiálu pláště 1.

Podle dalšího vytvoření vynálezu může tloušťka stěny pláště 1 dosahovat až velikosti poloměru tyče a plášť pak vyplní až celý průřez tyče elektrody, čímž se zajistí jak požadované vedení proudu, korozivzdornost, tak uspokojivá tuhost.

Napojování tavicích elektrod podle vynálezu a jejich uložení v tavicí peci lze provádět obdobně, jako se běžně provádí u molybdenových elektrod při konstrukci držáku elektrod bez použití inertního plynu.

Tavicí elektrodu podle vynálezu lze s výhodou využít především ve sklářských tavicích pecích, jak při horizontálním uspořádání elektrod, tak jako elektrod vsazených svisle do dna pece. I když tavicí elektroda podle vynálezu je popisována k použití při tavení skla, lze ji používat i k tavení jiných materiálů, které jsou tavitelné při vysokých teplotách.

#### PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Tavicí elektroda ve tvaru tyče kruhového průřezu, odolávající oxidaci i alkalickým taveninám, zejména pro sklářské tavicí pece, vyznačená tím, že tělo elektrody sestává z pláště (1) z kovového hafnia nebo kovového zirkonia nebo jejich slitiny, tloušťka jeho

stěny je rovna 2 mm až poloměru tyče, přičemž případná dutina pláště (1) je vyplněna jádrem (2), vytvořeným z kovového molybdenu nebo keramického oxidu zirkoničitého.

240356

