

# NEŽÁDOUCÍ DĚJE NA ELEKTRICKY VODIVÝCH MATERIÁLECH VE SKLOVINĚ A MOŽNOSTI JEJICH POTLAČENÍ

Jiří Matěj

Laboratoř anorganických materiálů ÚACH AVČR a  
VŠCHT

# HLAVNÍ ŘEŠENÉ PROBLÉMY

- I. Příčiny tvorby krčků na hladinových Mo elektrodách ve sklovině čeržené oxidem antimonitým
- II. Možnosti aplikace elektrod na bázi oxidu cíničitého při tavení bižuterních sklovin
- III. Příčiny vývoje bublin na platinových součástech při tvarování skloviny Simax

# I. Příčiny tvorby krčků na hladinových elektrodách

Význam: Lomy elektrod při tavení barnatého křišťálu  
čeřeného směsí oxidu antimonitého a sulfátu

Řešení: - analýza produktů na provozních elektrodách

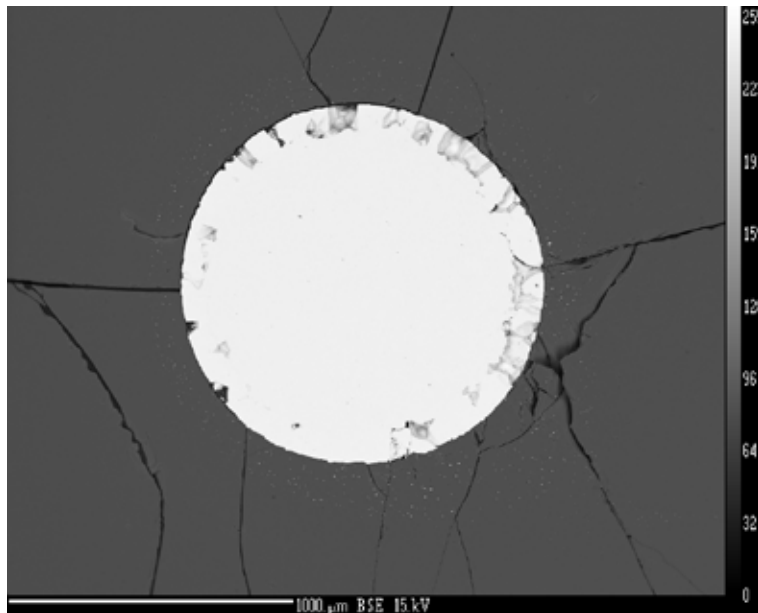
- - vysokoteplotní modelování koroze molybdenu kovovým antimonem
- - vysokoteplotní modelování vzniku antimonu

Zatím zjištěno:

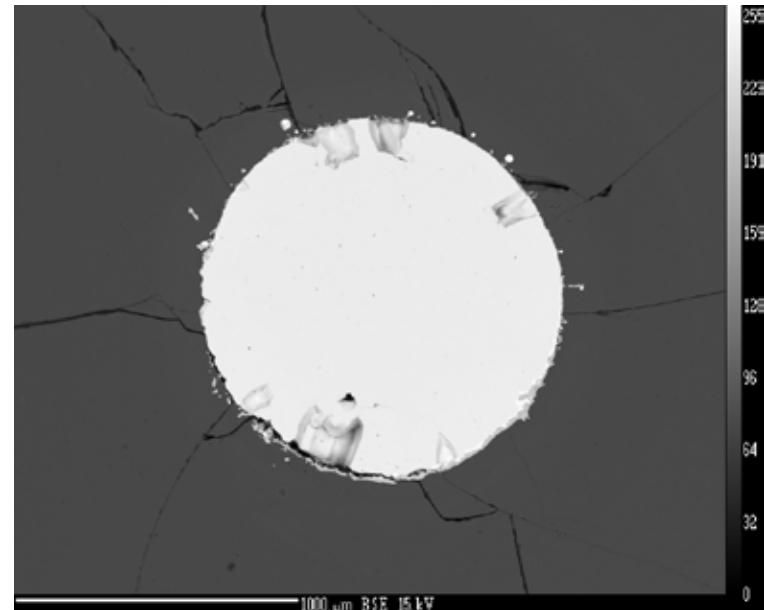
- Bezprostřední příčina tvorby krčku: Objemové změny při vzniku a rozkladu intermetalické sloučeniny  $\text{Mo}_3\text{Sb}_7$  ( $956^\circ\text{C}$ )
- Stimulace vylučování antimonu a pravděpodobně i jeho výskytu na elektrodě za přítomnosti  $\text{SO}_3$  ve sklovině

## Nové výsledky:

### 1. Vliv sulfátu na vylučování antimonu a jeho přítomnost na povrchu elektrody



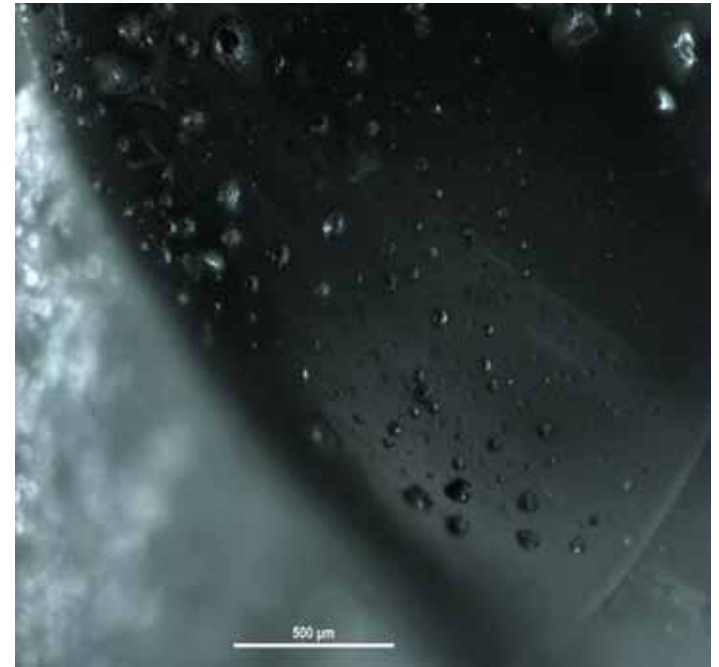
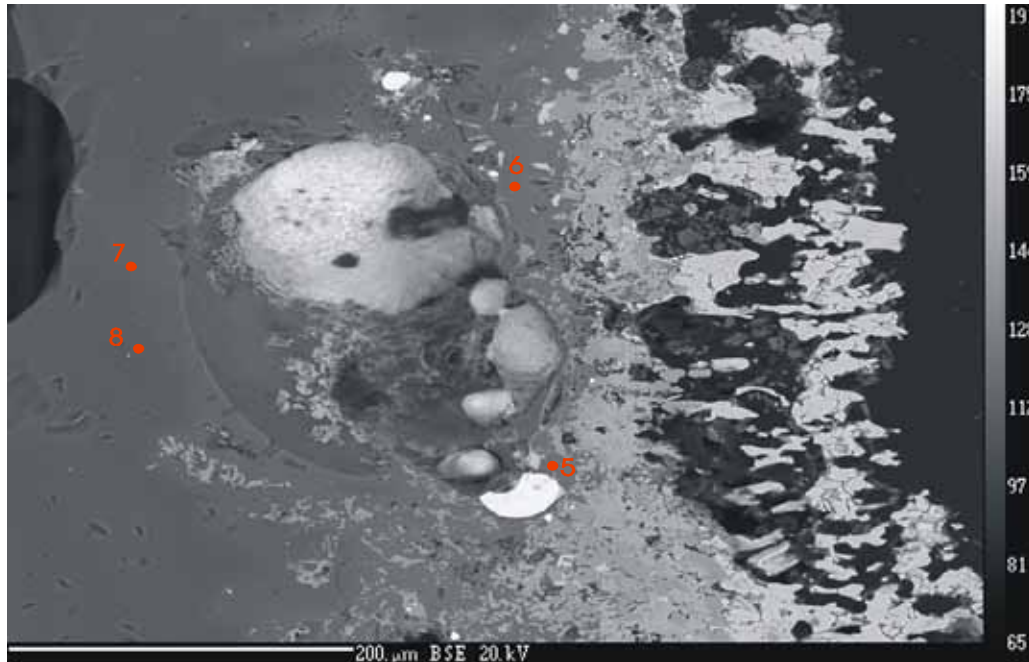
$\text{Sb}_2\text{O}_3$ , 1400° C



$\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{SO}_3$ , 1400° C

Za přítomnosti sulfátu vzrůstá jak množství vyloučeného antimonu, tak i jeho výskyt na povrchu elektrody

## 2. Proč se vyloučený antimon vyskytuje v takovém množství u hladiny?



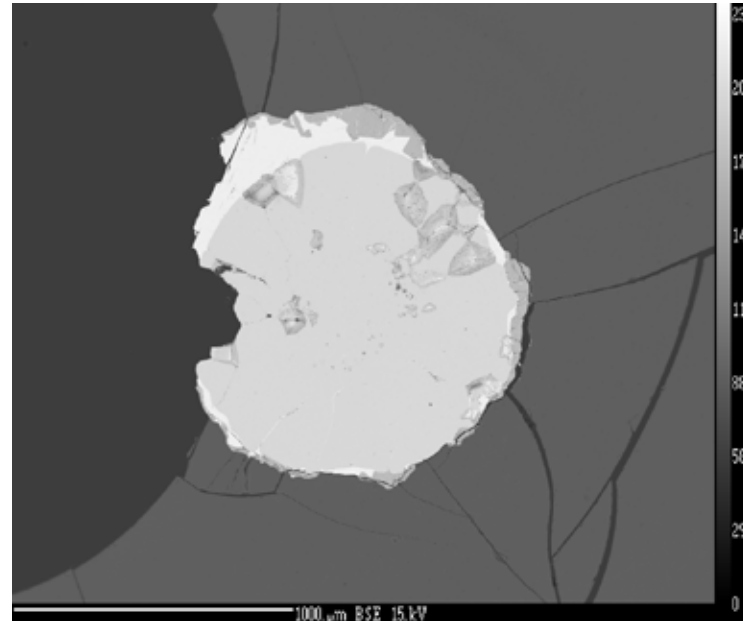
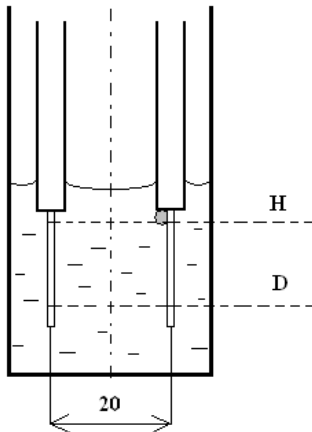
Provoz:

Kapky Sb v bublině  
v blízkosti krčku

Laboratoř:

Kapičky Sb v bublině,  
1400° C

# Flotace kapek antimonu bublinami plynů z dolních partií elektrody



**Provoz: Vzestup končí pod krustou, kde se antimon hromadí**  
**Laboratoř: Roli krusty hraje horní hrana ochranné kapiláry**

# Cesty k omezení krčkové koroze hladinových elektrod:

1. Upustit od kombinovaného čerání oxidem antimonitým + sulfátem
2. Vhodným uspořádáním držáku zamezit kontaktu molybdenu s bublinami
3. Protože většina antimonu pochází z dolních partií elektrody, aplikovat elektrochemickou ochranu
4. Volit elektrodový materiál odolný vůči mezi-krytalické korozi (dopovaný  $ZrO_2$ )

## II. Použitelnost elektrod z oxidu cíničitého při elektrickém tavení bižuterních sklovin

- Význam: použitelnost pro bezolovnaté skloviny, flexibilita
- Metody: hmotnostní úbytek (stříd. proud), elektronová mikroanalýza rozhraní

Sklovina a podmínky	$10^4$ . lineární rychlost koroze /cm.h <sup>-1</sup> /
Se – rubín s obsahem F, 0,45 A.cm <sup>-2</sup>	
1250° C	1,56 (4,2)
1300° C	3,32 (6,1)
1350° C	6,77 (11,4)
Se – rubín bez obsahu F	6,1 (11,7)
1440°C, 0,305 A.cm <sup>-2</sup>	
30 % PbO, 1420° C, 0,2 A.cm <sup>-2</sup>	(6,5)
31% PbO, 1360° C, 0,17 A.cm <sup>-2</sup>	(3,8)

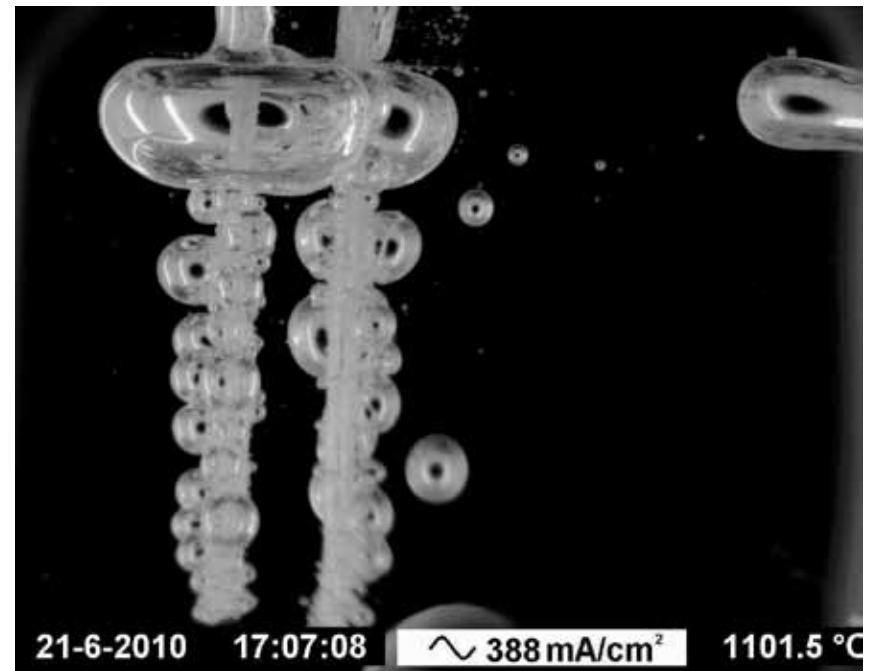
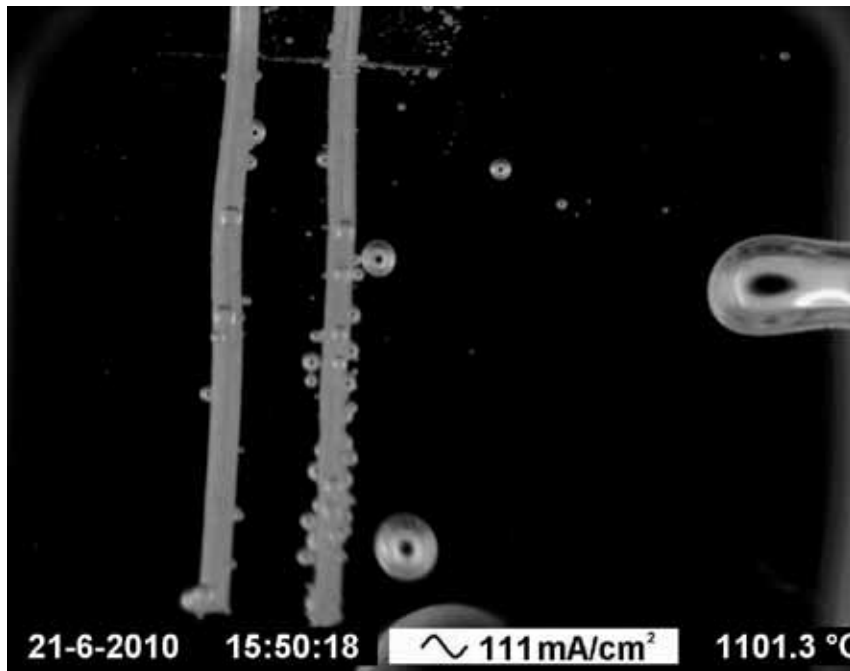
# Závěry:

- 1. Rychlost koroze cíničitých elektrod v bezolovnatých sklovinách je vyšší než v olovnatých sklovinách, ale ještě únosná a je srovnatelná s rychlostí koroze molybdenu
- 2. To platí i pro sklovinu s obsahem fluoru. Potvrzuje se pravidlo, že v oblasti tavicích teplot zvýšení teploty o 50° C znamená dvojnásobné zvýšení rychlosti koroze materiálu sklovinou
- 3. Nebylo nalezeno uvolňování reakčních produktů do skloviny
- 4. Přejchod s molybdenových na cíničité elektrody může ovlivnit barvu nabíhavé skloviny ovlivněním redox stavu

### III. Vývoj bublin na platinovém materiálu ve sklovině SIMAX

Problém: Vývoj bublin při tvarování trubic. **Silné elektrické pole ve sklovině**

Řešení: Vysokoteplotní pozorování vývoje bublin za průchodu elektrického proudu



# Závěry:

Střídavý proud: **Existují dvě meze vývoje bublin:**

od 30 mA/cm<sup>2</sup>: **vývoj drobných bublin**, v některých prokázán vodík, posun středního potenciálu do -

od 200 mA/cm<sup>2</sup>: **přechod na vývoj velikých (kyslíkových) bublin**, posun středního potenciálu do +

Stejnoseměrný proud: Prokázána možnost dlouhodobého vývoje velikých (kyslíkových) bublin při kontaktu platiny s (pozitivnějším) materiálem ER 1711

Technologický závěr:

Vývoj bublin za působení střídavého proudu lze stěží potlačit posunem potenciálu stejnosměrným proudem z pomocného zdroje. Je nutno izolováním nebo jiným opatřením zamezit průchodu střídavého proudu mezi platinovou součástí a sklovinou

# ZÁVĚR

Vysokoteplotním modelováním v laboratoři  
lze simulovat a vysvětlit poměrně složité  
děje pozorované na provozním zařízení

# DĚKUJI ZA POZORNOST