



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

272 599

(11)

(13) B₁

(51) Int. Cl.⁵
B 22 F 3/10

(21) PV 5398-88.S
(22) Přihlášeno 02 08 88

(40) Zveřejněno 14 05 90
(45) Vydáno 04 11 91

(75) Autor vynálezu PERNER BOHUMIL ing. CSc., OHRAZENICE,
BOUČEK IVAN ing., MALÁ SKÁLA,
MALÝ PETR ing. CSc., JIČÍN,
KVAPIL JOSEF ing. CSc.,
KVAPIL JIŘÍ ing. DrSc., TURNOV

(54) Způsob sintrace kelímků z molybdenu,
wolframu nebo jejich směsí

(57) Kelímek se zahřívá nejprve ve vakuu o zbytkovém tlaku plynů 10^{-2} až 10^{-4} Pa průměrnou rychlostí 2,5 až 3,3 °C min⁻¹ až do teploty 600 ± 20 °C dále už pouze v atmosféře vodíku průměrnou rychlostí 0,8 až 1,6 °C min⁻¹ do teploty 700 ± 20 °C dále rychlostí 3,8 až 7,7 °C min⁻¹ do teploty 2100 ± 100 °C, kde se provede výdrž po dobu 4 až 8 hodin a potom se kelímek ochladí libovolnou rychlostí na teplotu 20 °C. Kelímky se vyznačují vysokou odolností k rekrytalizaci a dobrými chemickými a mechanickými vlastnostmi při provozních teplotách okolo 2 000 °C.

Vynález se týká způsobu sintrace kelímků z molybdenu, wolframu nebo jejich směsí pro pěstování vysokotajících monokrystalů oxidů kovů, vyrobených isostatickým lisováním práškovitých kovů.

Kelímky z molybdenu, wolframu nebo jejich slitin se vedle kelímků z platiny nebo iridia používají pro pěstování monokrystalů vysokotajících oxidů kovů tažením z taveniny.

Příkladem mohou být monokrystaly safíru, používané například pro výrobu speciální optiky, substráty pro epitaxní vrstvy polovodivých materiálů skalpely pro oční chirurgii, dále monokrystaly rubínu, yttrito-hlinitého granátu nebo perovskitu dopovaných neodymem pro pevnolátkové lasery, nebo dopovaných cerem pro scintilační elementy citlivé na dopad detektorů.

Kelímky z molybdenu, wolframu nebo jejich slitin mohou být použity pro pěstování uvedených monokrystalů ve vakuu, nebo v ochranné atmosféře inertního nebo redukčně působícího plynu na rozdíl od kelímků z iridia, kde lze používat mírně oxidační atmosféru. Procesy pěstování monokrystalů jsou dlouhodobého charakteru, takže na kelímcích se požaduje odolnost proti působení teplot v rozmezí 2 000 až 2 200 °C a životnost alespoň 1 000 hodin. Kromě tohoto tepelného zatížení, jsou kelímky namáhány také mechanickým pnutím, vznikajícím při roztavování taveniny zbylé po předcházejícím cyklu pěstování v kelímku. Kelímky lze vyrábět v podstatě třemi způsoby. Soustružením z kovového polotovaru, vyrobeného odlitím v peci s elektronovým ohřevem. Tyto kelímky obvykle trpí silnější rekrytalizací a při jejich výrobě vzniká hodně odpadu. Kondenzací a rozkladem těžkých sloučenin, například hexagluoridu wolframu na grafitovém vyhřívaném jádře. Tato technologie vyžaduje náročné aparatury.

Kelímky lze nejlépe vyrábět známým postupem práškové metalurgie, kdy se práškové kovy molybden, wolfram nebo jejich směsi vylisují do žádaného tvaru a následně podrobí sintraci. Běžné sintrační postupy, používané pro zpracování ingotů, sloužících k následné výrobě drátů, tyčí a plechů jsou založeny na sintraci v atmosféře vodíku, a to v případě molybdenu na teploty 1 500 až 1 700 °C v případě wolframu potom dvoustupňově a to nejprve na 1 300 až 1 400 °C v peci s odporovým topným systémem a potom pod zvony ve vodíku, ohřevem přímým průchodem proudu wolframovými ingoty na 2 700 až 3 100 °C.

V dalším postupu jsou ingoty za zvýšené teploty zpracovány buď válcováním na plechy, nebo kováním na tyče a dráty. Tyto postupy nejsou vhodné pro sintraci kelímků, a to ze dvou důvodů: jednak rychlostí ohřevu používané u tvarově jednoduchých ingotů jsou příliš velké, což má u kelímků za následek vysoké teplotní gradienty, zejména v přechodu dno-stěna kelímku, kde potom vznikají praskliny. Jednak kelímky nemohou být na rozdíl od ingotů podrobeny přímému ohřevu jejich připojením na zdroj proudu, ani dále zpracovávány mechanicky za zvýšené teploty (kování, válcování) protože při těchto procesech dochází ke zhutnění a částečnému dočištění od sloučenin kovů s plyny, které byly adsorbovány na povrchu kovových zrn (H_2O , CO_2 , N_2 , O_2) a při rychlé sintraci ve vodíku byly uzavřeny v pórech materiálu. Pokud sloučeniny s těmito plyny v materiálu zůstanou, zhoršují jeho rekrytalizační vlastnosti a zvyšují jeho porovitost.

Uvedené nedostatky řeší způsob sintrace kelímků z molybdenu, wolframu nebo jejich směsí připravených lisováním práškovitých kovů podle tohoto vynálezu, vyznačující se tím, že kelímek se zahřívá nejprve ve vakuu o zbytkovém tlaku plynů 10^{-2} až 10^{-4} Pa průměrnou rychlostí 2,5 až 3,3 °C min^{-1} až do teploty 600 ± 20 °C, dále už pouze v atmosféře vodíku průměrnou rychlostí 0,8 až 1,6 °C min^{-1} do teploty 700 ± 20 °C, dále rychlostí 3,8 až 7,7 °C min^{-1} do teploty $2\,100 \pm 100$ °C, kde se provede výdrž po dobu 4 až 8 hodin a potom se kelímek ochladí libovolnou rychlostí na teplotu 20 °C.

Při zahřívání ve vakuu dojde k desorpci vlhkosti, CO_2 , N_2 , O_2 z kelímku. Při zahřívání ve vodíku do $700 \pm 20^\circ\text{C}$ dojde k redukci oxidů molybdenu nebo wolframu na zrnkách kovu na příslušný kov. Při zahřívání na $2100 \pm 100^\circ\text{C}$ ve vodíku dojde k vlastní sinteraci již přečištěného výlisku, k jeho smrštění a zhuštění na 94 až 98 % teoretické hustoty.

Popsaný sintrační postup umožňuje výrobu kelímků s vysokou hustotou, bez trhlin a v důsledku odstranění absorbovaných nečistot v počátečních fázích sinterace, také omezení sklonu k rekrytalizaci kelímku během dlouhodobého namáhání při vysokých teplotách při pěstování krystalů. Při rekrytalizaci dochází k růstu zrn a koncentraci nečistot na rozhraní zrn, kde dochází obvykle také při provozu k poruše těsnosti, a tím i zničení kelímku.

Kelímky sintrované podle tohoto postupu se svojí kvalitou hodí pro pěstování vysokotajících kyslíčnickových monokrystalů.

Příklad 1

V isostatickém lisu byl vylisován kelímek z práškovitého wolframu tlakem 150 MPa.

Kelímek měl válcovitý tvar a rozměry pro lisování byly:

$\varnothing$ vnější	=	86 mm
$\varnothing$ vnitřní	=	68 mm
V vnější	=	80 mm.

Kelímek byl umístěn do pece vybavené topným systémem z wolframového drátu, stíněným soustavou stínících válců a vík z molybdenového plechu. Vnější plášť pece je tvořen dvojitou vodou chlazenou nerezovou nádobou, napojenou na vakuový čerpací systém a přívody vodíku a argonu. Teplota se měřila optickým pyrometrem IRCON.

Postup sinterace:

1. Pec čerpána na vakuum $2 \cdot 10^{-3}$ Pa a zároveň zvyšována teplota průměrnou rychlostí $3,1^\circ\text{C min}^{-1}$ do výše 610°C . Po ustálení vakua na $8 \cdot 10^{-4}$ Pa byl do pece napuštěn vodík, který dále pecí procházel rychlostí 2 l min^{-1} a na výstupu vyhoříval, a to i po další 2 operace.

2. Teplota v peci se zvyšovala průměrnou rychlostí $1,5^\circ\text{C min}^{-1}$ do 690°C .

3. Růst teploty se zrychlil na 7°C min^{-1} do konečné teploty 2100°C .

4. Vstup a výstup vodíku uzavřen dále se pokračovalo ve stacionární atmosféře v zahřívání na 2100°C po dobu 5 hod. Potom byla pec vypnuta a za 3 h vyjmut vysintrovaný kelímek, který měl následující rozměry:

$\varnothing$ vnější	=	72,9 mm
$\varnothing$ vnitřní	=	58,0 mm
V vnější	=	67,4 mm

Průměrné smrštění sinterací bylo 15 %. Měrná hmotnost určená vážením v kapalině byla $18,3 \text{ g cm}^{-3}$, což odpovídá 95 % teoretické hodnoty. Kelímek byl bez prasklin a byl použit pro tažení monokrystalů safíru z taveniny na zárodku. Celková životnost kelímku byla 1 500 pracovních hodin.

Příklad 2

Na obdobném zařízení popsaném v příkladě 1 byl vylisován a žíhán kelímek připravený z práškovitého molybdenu, stabilizovaného přídavkem 1 vah % Al_2O_3 a 1,5 vah % Y_2O_3 .

Po vylisování byly rozměry tyto:

Ø vnější	=	121 mm
Ø vnitřní	=	99 mm
V vnější	=	128 mm

Postup sintrace:

1. Pec čerpána na vakuum $5 \cdot 10^{-3}$ Pa. Zároveň zvyšována teplota průměrnou rychlostí $2,8 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ do výše $620 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Po ustálení vakua na $2 \cdot 10^{-4}$ Pa byl do pece napuštěn vodík, který dále pecí procházel rychlostí 3 l min^{-1} a na výstupu vyhořival, a to i po další 2 operace.

2. Teplota v peci se zvyšovala průměrnou rychlostí $1,2 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ do $720 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

3. Růst teploty se zrychlil na $5,5 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ do konečné teploty $2050 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

4. Vstup a výstup vodíku uzavřen, dále se pokračovalo ve stacionární atmosféře v zahřívání na $2050 \text{ }^{\circ}\text{C}$ po dobu 6 h. Potom byla pec vypnuta a za 4 h vyjmut vysintrovaný kelímek, který měl následující rozměry:

Ø vnější	=	101,5 mm
Ø vnitřní	=	82,5 mm
V vnější	=	108 mm

Průměrné smrštění sintrací bylo $16,8 \%$. Měrná hmotnost činila $9,65 \text{ g cm}^{-3}$, což je 94% teoretické hodnoty čistého molybdenu. Kelímek neměl žádné praskliny ani nebyl rekrytalizovaný a byl prakticky využit pro pěstování laserových monokrystalů $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$: Nd z taveniny.

Celková životnost kelímku byla 1 300 pracovních hodin.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob sintrace kelímků z molybdenu, wolframu nebo jejich směsí, připravených lisováním práškovitých kovů, vyznačující se tím, že kelímek se zahřívá nejprve ve vakuu o zbytkovém tlaku plynů 10^{-2} až 10^{-4} Pa průměrnou rychlostí $2,5$ až $3,3 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ až do teploty $600 \pm 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$, dále už pouze v atmosféře vodíku průměrnou rychlostí $0,8$ až $1,6 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ do teploty $700 \pm 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$, dále rychlostí $3,8$ až $7,7 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ do teploty $2100 \pm 100 \text{ }^{\circ}\text{C}$, kde se provede výdrž po dobu 4 až 8 hodin a potom se kelímek ochladí libovolnou rychlostí na teplotu $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$.