PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:
1999 - 1658

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.[7]:
C 23 C 4/10
C 03 B 5/167

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA

ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **10.05.1999**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **17.05.2000**
(Věstník č. 5/2000)

(71) Přihlašovatel:
ÚSTAV FYZIKY PLAZMATU AV ČR,
Praha, CZ;

(72) Původce:
Neufuss Karel Ing., Praha, CZ;
Kolman Blahoslav Ing., Praha, CZ;

(74) Zástupce:
Patentové a licenční služby
Kancelář AV ČR
,
tř. Politických vězňů 7, Praha 1, 111 21;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Ochranný povlak kovových materiálů, zejména molybdenu a způsob jeho výroby

(57) Anotace:

Ochranný povlak kovových materiálů zejména molybdenu, zvláště molybdenových elektrod, používaných ve sklářském a keramickém průmyslu, plazmově nebo termicky nanesený, je tvořen nejméně dvěma oxidy, vybranými ze skupiny zahrnující oxid křemičitý SiO_2, oxid hlinitý Al_2O_3, oxid hořečnatý MgO, oxid vápenatý CaO v množství 28 až 60 hmotn. % SiO_2, do 72 hmotn. % Al_2O_3, do 58 hmotn. % MgO, do 48 hmotn. % CaO. Povlak je amorfní obsahující popřípadě do 1,5 hmotn. % krystalické složky s teplotním součinitelem délkové roztažnosti při teplotě 20 až 400°C a = 2,5 až $5{,}8.10^{-1}$. K^{-1}.

CZ 1999 - 1658 A3

Ochranný povlak kovových materiálů, zejména molybdenu a způsob jeho výroby

Oblast techniky

Vynález se týká ochranného povlaku kovových materiálů, zejména molybdenu, zvláště molybdenových elektrod používaných ve sklářském a keramickém průmyslu, například pro elektrické tavení skla, elektrický příhřev skloviny nebo tavení silikátových materiálů.

Dosavadní stav techniky

Technický molybden (příp. různě legovaný nebo čistý molybden) se pro jeho vysoký bod tání, dobrou elektrickou a tepelnou vodivost a pevnost za vysokých teplot používá ve sklářském průmyslu pro výrobu elektrod pro ohřev skla. Při teplotách 200-400 °C se však na povrchu molybdenu (Mo) tvoří vrstvička oxidu molybdenového (MoO_3), při 400-650 °C pak vrstvička oxidu molybdeničitého (MoO_2). MoO_2 sublimuje při teplotách nad 1000 °C za rozkladu na Mo a MoO_3. MoO_3 má bod tání 795 °C (777 °C je bod tání eutektika s MoO_2) a s rostoucí teplotou se zvyšuje jeho tenze par. Tím dochází při vyšších teplotách ke značným úbytkům Mo a provozním ztrátám na molybdenových elektrodách. Proti ztrátám molybdenu vlivem oxidace existuje zatím jediná metoda ochrany, a to vytvoření ochranného povlaku na povrchu elektrod. Tento povlak musí být hůře tavitelný než MoO_3 a MoO_2, odolný vůči oxidaci, musí mít vhodný koeficient tepelné roztažnosti a nesmí ovlivňovat kvalitu skloviny.

Pro vytvoření ochranného povlaku přicházejí v úvahu kovy, oxidy vytvářející sklovitý či krystalický povlak a povlaky s vhodnými sloučeninami Mo. Povlaky je možné vytvářet plátováním, nalisováním či naválcováním; galvanickým nanášením kovů; nanášením suspenzí a následným vypalováním; plamenným,

termickým nebo plazmovým nanášením. Z kovových povlaků byly ověřovány na molybdenových elektrodách povlaky z platiny s nepříliš nadějnými výsledky (cena), titanové povlaky, které však snadno oxidují, a chromové povlaky, které nad 800 °C také oxidují a navíc barví sklo. Zkoušen byl rovněž třívrstvý povlak Cr, Ni, Al o tloušťce 0,25 mm. (Molybden ve sklářství, Josef Smrček, Teplice 1985).

Dále jsou známé ochranné vrstvy keramických, kovových a uhlíkových materiálů, zejména grafitových elektrod využívající ochranných vlastností hliníku. (AO 246 353, AO 249 161). *čs. autorské osvědčení

USA patenty 4,460,654 a 4,528,038 se zabývají organoaluminosilikátovými povlaky vytvářenými reakcemi v roztocích (metoda sol-gel) na převážně kovových materiálech nebo keramických substrátech (4,528,038).

USA patent 4,921,721 se zabývá produkcí sintrovaných výrobků na bázi SiC s povlaky ze ZrO_2. V příkladech je pak uvedeno plazmové nanášení ZrO_2 na podklad SiC.

Nevýhodou dosud známých povlaků je, že se v nich velmi často tvoří trhlinky a dochází k jejich odlupování. Některé povlaky a způsoby jejich výroby jsou ekonomicky málo výhodné, protože jsou složité a pracné.

Podstata vynálezu

Předmětem vynálezu je ochranný povlak kovových materiálů, zejména molybdenu, zvláště molybdenových elektrod používaných ve sklářském a keramickém průmyslu (pro elektrické tavení skla, elektrický příhřev skloviny, tavení silikátových materiálů aj.) plazmově nebo termicky nanesený, který je podle vynálezu tvořen nejméně dvěma oxidy vybranými ze skupiny zahrnující oxid křemičitý (SiO_2), oxid hlinitý (Al_2O_3), oxid hořečnatý (MgO), oxid vápenatý (CaO) v množství 28 až 60 hmot.% SiO_2, do 72 hmot.% Al_2O_3, do 58 hmot.% MgO, do 48 hmot.% CaO. Povlak je amorfní obsahující popřípadě do 1,5

hmot.% krystalické složky s teplotním součinitelem délkové roztažnosti povlaku při teplotě 20 až 400 °C α = 2,5 až 5,8.10^{-6}.K^{-1}. Ochranný povlak má s výhodou otevřenou pórovitost 1 až 7,3 %, objemovou hmotnost 2,2 až 3,2 g/cm^3, měrnou hmotnost 2,4 až 3,6 g/cm^3 a tloušťku 0,05 až 3,0 mm.

Povlak se vyrábí výhodně tak, že se do plamene plazmového hořáku, s výhodou hořáku s vodní stabilizací přivádí materiál sestávající z amorfních a/nebo krystalických silikátů obsahujících alespoň dva oxidy vybrané ze skupiny SiO_2, Al_2O_3, MgO, CaO v množství 28 až 60 hmot.% SiO_2, do 72 hmot.% Al_2O_3, do 58 hmot.% MgO, do 48 hmot.% CaO o granulometrii 0,022 až 0,2 mm. Celkové množství materiálu dávkovaného do plamene plazmového hořáku s výhodou činí 12 až 58 kg.h^{-1}. Materiál se do plamene plazmového hořáku přivádí nosným plynem zejména vzduchem jedním až třemi přívody.

Vhodnou volbou keramických materiálů je možné vytvořit povlaky s nízkou pórovitostí, malým koeficientem tepelné roztažnosti a vysokým bodem tání. Tyto povlaky pak chrání molybdenové elektrody před oxidací při temperaci tavícího agregátu a tím před nežádoucím úbytkem molybdenu. Ve sklovině se uvedený povlak během 60-80 hodin rozpustí. Vzhledem ke složení povlaku nemá toto rozpouštění vliv na kvalitu skloviny ani na její zabarvení.

Ochranný povlak podle vynálezu má velmi dobrou přilnavost k podložce, netrhá se a neodlupuje ani při delším skladování elektrod opatřených tímto povlakem, ani při jejich aplikaci. Způsob výroby podle vynálezu je jednoduchý a efektivní.

Testování zkušební elektrody bylo provedeno v peci vytápěné zemním plynem, v oxidační atmosféře při teplotě 1480 °C po dobu 48 hodin. Nanesený povlak zajistil ochranu zkušební elektrody po celou dobu zkoušky. Po provedeném testu bylo podobným způsobem upraveno 6 kusů elektrod, které byly použity v provozu.

Na povrchu zkušební elektrody byly po 48 hodinovém testu pozorovány lesklé krystalické útvary. Tyto útvary byly analyzovány pomocí rentgenového mikroanalyzátoru a bylo

zjištěno, že obsahují oxidy molybdenu. Zároveň bylo provedeno vyhodnocení mikrostruktury příčného řezu povlaku pomocí elektronové řádkovací mikroskopie. Bylo zjištěno, že krystalické útvary Mo prorůstají od elektrody směrem k povrchu ochranného povlaku přes póry a trhliny. Kromě oxidu Mo byla zjištěna i přítomnost samotného SiO_2. Metodou rentgenové difrakce byla prokázána přítomnost fází $Mg_2AlSi_5O_{18}$, MoO_2, MoO_3, SiO_2, $MgMoO_4$ a $Al_2Si_3O_9$. Kinetiku prorůstání krystalů oxidu molybdenu je možné rozdělit do několika procesů. Nejprve dojde v důsledku difúze kyslíku k oxidaci molybdenu. Oxid molybdenu sublimuje směrem k povrchu povlaku, kde kondenzuje a vytváží robustní krystality, zároveň však utěsňuje vzniklé trhliny a póry. Současně dochází k reakci kondenzovaného molybdenu se silikátovou matricí povlaku a vzniku řady nových fází. Ve sklovině pak dojde během cca 80 hodin k postupnému rozpuštění keramických fází ochranného povlaku.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Vzorek molybdenu o průměru 50 mm a tloušťce 10 mm byl opatřen ochranným povlakem o tloušťce 0,5 mm a složení MgO+40,1 hmot.%, SiO_2+58,9 hmot.%, (zbytek do 100% tvořily Al_2O_3 a CaO). Vytvořený povlak byl čistě amorfní. Objemová hmotnost povlaku byla 2-51 g/cm^3, otevřená pórovitost 2,5% a koeficient teplotní roztažnosti $\alpha_{20-400}=4,7.10^{-6}K^{-1}$. Povlak vydržel na molybdenu do teploty 1280°C po dobu 38 hodin. Povlak se nanášel plazmovým hořákem s vodní stabilizací elektrického oblouku o výkonu 160 KW. Nanášeným materiálem byla průmyslově vyráběná steatitová keramika drcená na granulometrii 0,04-0,125 mm. Keramika se dávkovala do plamene plazmového hořáku v množství 16 kg.h^{-1} pomocí dvou přívodů. Plazmový nástřik se prováděl na otryskaný povrch o drsnosti R_a=5-10 μm. Teplota elektrody během nástřiku nepřekročila 200°C.

Příklad 2

Vzorek molybdenu o průměru 50 mm a tloušťce 10 mm byl opatřen ochranným povlakem o tloušťce 0,55 mm a složení MgO+13,6 hmot.%, SiO_2+51,0 hmot.%, Al_2O_3+34,2 hmot.%. Vytvořený povlak byl amorfní. Objemová hmotnost povlaku byla 2,31 g/cm^3, otevřená pórovitost 4,4% a koeficient teplotní roztažnosti $\alpha_{20-400}=3,3.10^{-6}K^{-1}$. Povlak byl testován v peci vytápěné zemním plynem s oxidační atmosférou při teplotě 1480°C po dobu 48 hodin. Po této době byl povlak prozkoumán pomocí elektronové mikroskopie, rentgenového mikroanalyzátoru a rentgenové difrakční analýzy (výsledky jsou uvedeny v popisu vynálezu). Uvedený povlak se nanášel plazmovým hořákem s vodní stabilizací elektrického oblouku o výkonu 160 kW. Nanášeným materiálem byly amorfní sférické částice o granulometrii 0,04-0,125 mm a složení MgO+13,8 hmot.% SiO_2+51,4 hmot.%, Al_2O_3+34,8 hmot.%. Keramika se dávkovala do plamene plazmového hořáku v množství 22 kg.h^{-1} dvěma přívody. Plazmový nástřik se prováděl na otryskaný povrch o drsnosti R_a=5-12 μm. Teplota elektrody během nástřiku nepřekročila 200°C.

Příklad 3

Molybdenová elektroda pro elektrický ohřev skloviny byla opatřena ochranným povlakem o tloušťce 0,7 mm. Amorfní povlak měl složení MgO+13,7 hmot.%, Al_2O_3+34,8 hmot.%, SiO_2+51,3 hmot.%, objemovou hmotnost 2,34 g/cm^3, měrnou hmotnost 2,55 g/cm^3, otevřenou pórovitost 3,7%, koef.teplotní roztažnosti $\alpha_{20-400}=3,5.10^{-6}$. Povlak zajistil ochranu podložního molybdenu při teplotách okolo 1480°C po dobu minimálně 62 hodin. Povlak se nanášel stejným zařízením jako v předešlém případě. Nanášeným materiálem byla směs amorfních sférických částic o granulometrii 0,04-0,125 mm o složení MgO+13,8 hmot.%, Al_2O_3+34,8 hmot.% SiO_2+51,4 hmot.%, a krystalických ostrohranných částic vyrobených drcením cordieritové keramiky a granulometrii 0,090-0,2 mm v poměru 2:1. Tento materiál se

dávkoval do plamene plazmového hořáku v množství 24 $kg.h^{-1}$ třemi přívody. Plazmový nástřik se prováděl na předehřátý 80 ^0C teplý otryskaný povrch molybdenové elektrody o drsnosti R_a=5-10 µm. Teplota elektrody během plazmového nástřiku byla nejvýše 180 ^0C.

Příklad 4

Molybdenová elektroda pro elektrický ohřev skloviny byla opatřena povlakem o tloušťce 1,5 mm o složení 28,0 hmot.% SiO_2, 72,0 hmot.% Al_2O_3 s objemovou hmotností 2,59 g/cm^3, otevřenou pórovitostí 5,3%, měrnou hmotností 2,85 g/cm^3 a $\alpha_{20-400}=4,3.10^{-6}K^{-1}$. Povlak chránil molybdenovou elektrodu při temperaci tavicího agregátu, kdy molybdenová elektroda byla v zásypu střepů a dále po dobu 72 hodin po náběhu na tavící teplotu borosilikátového skla. Povlak se nanášel stejným zařízením jako v příkladu 1. Nanášeným materiálem byla směs amorfních sférických částic stejného složení jako vytvořený povlak o granulometrii 0,090-0,2 mm a rozemletá mullitová keramika o granulometrii 0,04-0,09 mm. Směs těchto materiálů v poměru 3:1 se dávkovala do plamene plazmového hořáku v množství 26 $kg.h^{-1}$ dvěma přívody. Plazmový nástřik se prováděl na otryskaný povrch molybdenové elektrody o drsnosti R_a=6-12 µm. Teplota elektrody během nástřiku nepřekročila 190 ^0C.

Příklad 5

Molybdenové elektrody pro elektrický ohřev borosilikátové skloviny byly opatřeny povlakem o tloušťce 1,9 mm o složení 28,2 hmot.% SiO_2, 71,8 hmot.% Al_2O_3 s objednanou hmotností 2,63 g/cm^3, otevřenou pórovitostí 3,9%, měrnou hmotností 2,85 g/cm^3 a $\alpha_{20-400}=4,0.10^{-6}K^{-1}$. Povlak chránil molybdenové elektrody po dobu 80 hodin po náběhu na tavící teplotu. Povlak se nanášel plazmovým hořákem s vodní stabilizaci elektrického oblouku o výkonu 160 kW. Nanášeným materiálem byla směs

sférických amorfních částic stejného složení jako vytvořený povlak o granulometrii 0,060-0,2 mm. Nástřikový materiál se dávkoval do plamene plazmového hořáku v množství 36 $kg.h^{-1}$ třemi přívody. Plazmový nástřik se prováděl na otryskaný povrch molybdenové elektrody o drsnosti R_a=6-12 μm. Teplota elektrody během nástřiku nepřekročila 190 °C.

Průmyslová využitelnost

Ochranného povlaku podle vynálezu lze využít ve sklářském a keramickém průmyslu.

PV 1999-1658

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Ochranný povlak kovových materiálů, zejména molybdenu, zvláště molybdenových elektrod používaných ve sklářském a keramickém průmyslu, plazmově nebo termicky nanesený, vyznačující se tím, že je tvořen nejméně dvěma oxidy vybranými ze skupiny zahrnující oxid křemičitý+SiO_2, oxid hlinitý+Al_2O_3, oxid hořečnatý+MgO, oxid vápenatý+CaO v množství 28 až 60 hmot.% SiO_2, do 72 hmot.% Al_2O_3, do 58 hmot.% MgO, do 48 hmot.% CaO.

2. Ochranný povlak podle nároku 1, vyznačující se tím, že je amorfní, obsahující popřípadě do 1,5 hmot.% krystalické složky, s teplotním součinitelem délkové roztažnosti povlaku při teplotě 20 až 400 °C α =2,5 až 5,8.10^{-}.K^{-1}.

3. Ochranný povlak podle nároků 1 a 2, vyznačující se tím, že má otevřenou pórovitost 1 až 7,3 %, objemovou hmotnost 2,2 až 3,2 g/cm^3 a měrnou hmotnost 2,4 až 3,6 g/cm^3.

4. Ochranný povlak podle nároků 1 až 3, vyznačující se tím, že má tloušťku 0,05 až 3,0 mm.

5. Způsob výroby ochranného povlaku podle nároků 1 až 4 plazmovým nanášením, vyznačující se tím, že se do plamene plazmového hořáku, s výhodou hořáku s vodní stabilizací, přivádí materiál sestávající z amorfních a/nebo krystalických silikátů obsahující alespoň dva oxidy vybrané ze skupiny SiO_2, Al_2O_3, MgO, CaO v množství v hmot.% SiO_2 28 až 60 %, Al_2O_3 do 72 % , MgO do 58 %, CaO do 48 ~~hmot.~~% o granulometrii 0,022 až 0,2 mm.

6. Způsob výroby podle nároku 5, vyznačující se tím, že celkové množství materiálu dávkované do plamene plazmového hořáku činí 12 až 58 kg.h^{-1}.

PV 2003-1295

Způsob a zařízení pro pokovení kovového, obzvláště ocelového, pásu ponorem.

Oblast techniky

Předložený vynález se týká způsobu a zařízení pro pokovení kovového pásu, obzvláště pak pásu ocelového, ponorem a za tepla a spojitým způsobem.

Dosavadní stav techniky

V mnoha průmyslových aplikacích jsou používány ocelové plechy, které jsou potaženy ochrannou vrstvou. Tato ochranná vrstva přitom slouží například jako ochrana proti korozi. Nejčastěji používanou ochrannou vrstvou je přitom zinková vrstva.

Tento druh plechů je používán v mnoha průmyslových odvětvích, přičemž je používán ke konstrukční realizaci nejrůznějších konstrukčních prvků a zejména pak konstrukčních prvků, na které jsou kladeny určité nároky co se týče jejich vzhledu.

Pro účely vytvoření tohoto druhu plechů jsou používána zařízení pro spojité pokovení ponorem, ve kterých je ocelový pás ponořen do lázně s roztaveným kovem, například zinku, jenž může obsahovat i jiné chemické prvky, jakými jsou například hliník, železo, či popřípadě ještě jiné přídavné