



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY

A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

242 418

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 22 06 84
(21) PV 4768-84

(51) Int. Cl.⁴

C 30 B 15/10

(40) Zveřejněno 31 08 85

(45) Vydáno 01 12 87

(75)

Autor vynálezu

PERNER BOHUMIL ing. CSc., OHRAZENICE;

KVAPIL JIŘÍ ing. DrSc.;

HAVRDLÍK MIROSLAV;

KVAPIL JOSEF ing. CSc., TURNOV

(54)

Způsob výroby kelímků pro tavení oxidů kovů

Způsob výroby kelímků pro tavení oxidů kovů, zejména kelímků z molybdenu nebo wolframu pro pěstování monokrystalů z taveniny, izostaticky lisovaných z práškovitých surovin zvyšující životnost kelímků a zajišťující čistotu taveniny, která je jinak narušována jejím korozivním účinkem na stěny kelímku, kde cíle je dosaženo tím, že na vnitřní povrch kelímku se před konečným výpalem nanese voda, peroxid vodíku nebo kyselina dusičná v koncentraci do 1 mol/l v množství 0,025 až 0,15 g/cm² vnitřního povrchu kelímku, načež se kelínek vysuší při teplotě 60 až 90 °C, potom se provede konečný výpal v atmosféře vodíku při teplotě 1700 až 2300 °C, na niž se udržuje po dobu 2 až 8 hodin.

Vynález se týká způsobu výroby kelímků pro tavení oxidů kovů, přesněji řešeno kelímků z molybdenu nebo wolframu pro tavení vysokotajících oxidů kovů vysoké čistoty pro pěstování monokrystalů.

Při pěstování monokrystalů oxidů kovů z taveniny jsou výchozí oxidy taveny v kelímcích z kovových materiálů o vysokém bodu tání. Oxidy s bodem tání vyšším než 1600 °C lze tavit v kelímcích iridiových a pokud jsou stále v redukčním prostředí, lze je tavit v kelímcích molybdenových a wolframových. Taveny jsou především oxid hlinitý a jeho směsi s oxidy yttritým, berylnatým, kovů vzácných nebo alkalických zemin. Přesto však dochází při tavení k interakci mezi taveninou a kelímkovým kovem, vedoucím k znečištění taveniny i pěstovaného monokrystalu rozptýlenými částicemi kovu. Uvedená interakce je zanedbatelná pokud je ochranná atmosféra čistá, ale značná, obsahuje-li atmosféra i pouhé stopy vody, uhlovodíků nebo sloučenin síry. V každém případě tato interakce rychle narůstá se vzrůstající pórovitostí kelímku. Tím zároveň klesá životnost kelímku, ve kterém se v důsledku deformací a růstu zrn v hmotě kelímku po několika taveních a tuhnutích vytvářejí trhliny, jimiž prosakuje tavenina. Pórovitost molybdenových a wolframových kelímků, připravených jinak výhodnou metodou slinování příslušných prášků však nelze

zcela potlačit - bývá v rozmezí 4 až 15 % -, a proto je interakce kelímkového kovu s taveninou oxidů kovů závažným nedostatkem, omezujícím čistotu taveniny.

Uvedený nedostatek lze odstranit způsobem výroby kelímků pro tavení oxidů kovů podle vynálezu lisováním práškovitého molybdenu, wolframu nebo jejich směsi, jehož podstata spočívá v tom, že na vnitřní povrch kelímku se před konečným výpalem nanese voda, peroxid vodíku nebo kyselina dusičná v koncentraci do 1 mol/l v množství 0,025 až 0,15 g/cm² vnitřního povrchu kelímku, načež se kelímek vysuší při teplotě 60 až 90 °C a potom provede konečný výpal v atmosféře vodíku při teplotě 1700 až 2300 °C, na níž se udržuje po dobu 2 až 8 hodin.

Kelímky se lisují z prášků o střední zrnitosti 1 až 10 μ m isostaticky tlakem 100 až 200 MPa obvykle o síle stěny 5 až 20 mm, které mají po lisování nebo předsintraci při teplotě 900 až 1100 °C ve vodíkové atmosféře pórovitost v rozmezí 43 až 53 %. Postupem podle vynálezu se před konečnou sintrací jejich vnitřní vrstva o hloubce 0,5 až 3 mm upraví působením vody, která má na uvedené kovy mírně oxidační účinek, nebo peroxidem vodíku či kyselinou dusičnou tak, že se vytvoří na zrnech kovu vrstvička příslušného oxidu. Ve vnitřní naoxidované vrstvě dojde pak při konečné sintraci k růstu větších zrn kovu, zatímco struktura vnější nenaoxidované vrstvy stěny má po sintraci strukturu jemnozrnnou. To má značný význam pro použití takto upravených kelímků pro růst oxidových monokrystalů, protože vnitřní vrstva s větším zrnem se stává kompaktnější a lépe odolává korosivnímu působení tavenin, zatímco vnější jemnozrnná vrstva je odolnější proti rekrytalizaci, a tím i mechanickému poškození - vzniku trhlin - při postupných deformacích kelímku, způsobených jeho používáním. Kombinace obou uvedených vlastností vede k zajištění dobré jakosti pěstovaných monokrystalů při dostatečné životnosti kelímku.

Příklad 1

242 418

Z prášku kovového molybdenu o velikosti zrn 0,5 až 4 μm byl isostaticky vylisován kelímek tlakem 200 MPa o vnějším průměru 96 mm a výšce 90 mm a síle stěn 8 mm. Kelímek měl objemovou hmotnost $6,1 \text{ g/cm}^3$, pórovitost byla 40,2 %. Na vnitřní povrch kelímku bylo rovnoměrně rozprášeno 22,5 g destilované vody, což odpovídá $0,1 \text{ g/cm}^3$, čímž byly vyplněny póry do hloubky cca 1,3 mm. Po 1 h působení byl kelímek sušen na vzduchu po dobu 3 h při teplotě 60°C a potom byl podroben jednostupňovému slinování ve vodíkové atmosféře při teplotě 1900°C po dobu 8 h. Takto připravený kelímek byl použit při pěstování monokrystalů yttritohlinitého granátu s dotací neodymem pro lasery. Životnost kelímku byla 1500 pracovních hodin a vypěstované monokrystaly byly prosty příměsí koloidně rozptýleného molybdenu, která jinak vzniká korozivním účinkem taveniny na stěny kelímku.

Příklad 2

Z prášku kovového wolframu o střední velikosti zrn 2 μm byl isostaticky vylisován tlakem 150 MPa kelímek o vnějším průměru 86 mm, výšce 80 mm a síle stěn 7 mm. Kelímek měl objemovou hmotnost $10,5 \text{ g/cm}^3$ a pórovitost byla 46 %. Po předběžném slinutí ve vodíkové atmosféře při teplotě 1000°C po dobu 1 h bylo na vnitřní povrch kelímku rovnoměrně rozprášeno 10 g 0,2 M peroxidu vodíku, což odpovídá $0,05 \text{ g/cm}^2$ vnitřního povrchu, čímž byly vyplněny póry do hloubky cca 0,8 mm. Po jednohodinovém působení byl kelímek sušen po dobu 3 h na vzduchu při teplotě 70°C . Potom byl kelímek podroben konečnému slinování ve vodíkové atmosféře při teplotě 2000°C po dobu 8 h. Kelímek byl použit pro pěstování monokrystalů safíru ve vakuu. Životnost kelímku byla 1900 pracovních hodin. Vypěstované monokrystaly byly zcela prosty Tyn- dalova rozptylu způsobeného koloidně rozptýlenými částicemi kovu, vznikajícími korozí kelímku taveninou.

V případě, že nebyla provedena úprava podle vynálezu, měl kelímek životnost toliko 1100 hodin a prvé 4 z 11 pěstovaných monokrystalů obsahovaly kovové částice, takže byly nepoužitelné.

Příklad 3

Z prášku kovového molybdenu o střední velikosti zrn $2,5 \mu\text{m}$ byl izostaticky vylisován tlakem 100 MPa kelímek o vnějším průměru 86 mm, výšce 80 mm a síle stěn 7 mm. Kelímek měl objemovou hmotnost 5 g/cm^3 , pórovitost byla 51 %. Na vnitřní povrch kelímku bylo rovnoměrně rozprášeno 15 g 0,5 M kyseliny dusičné, což odpovídá $0,075 \text{ g/cm}^2$ vnitřního povrchu, čímž byly vyplněny póry do hloubky cca 1 mm. Po jednohodinovém působení byl kelímek sušen na vzduchu po dobu 3 h při teplotě 60°C a potom podroben jednostupňovému slinování ve vodíkové atmosféře při teplotě 1900°C po dobu 8 h. Kelímek byl použit pro pěstování monokrystalů yttritohlinitého granátu a bylo dosaženo obdobných výsledků jako v příkladě 1 s tím rozdílem, že životnost byla 1700 pracovních hodin.

P R Ě D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob výroby kelímků pro tavení oxidů kovů lisováním práškovitého molybdenu, wolframu nebo jejich směsi, vyznačený tím, že na vnitřní povrch kelímku se před konečným výpalem nanese voda, peroxid vodíku nebo kyselina dusičná v koncentraci do 1 mol/l v množství 0,025 až $0,15 \text{ g/cm}^2$ vnitřního povrchu kelímku, načež se kelímek vysuší při teplotě 60 až 90°C a potom provede konečný výpal v atmosféře vodíku při teplotě 1700 až 2300°C , na níž se udržuje po dobu 2 až 8 hodin.