(19) Országkód:
HU

MAGYAR KÖZTÁRSASÁG

ORSZÁGOS TALÁLMÁNYI HIVATAL

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:
210 281 B

(21) A bejelentés száma: 8037/90
(22) A bejelentés napja: 1990. 12. 03.
(30) Elsőbbségi adatok:
P 40 02 974 1990. 02. 01. DE

(51) Int. Cl.[6]
C 22 B 34/34
C 22 C 27/04

(40) A közzététel napja: 1993. 06. 28.
(45) A megadás meghirdetésének dátuma a Szabadalmi Közlönyben: 1995. 03. 28. SZKV 95/03

(72) Feltaláló:
dr. Setti, Cosetta, München (DE)

(73) Szabadalmas:
Patent-Treuhand-Gesellschaft für elektrische Glühlampen mbH., München (DE)

(74) Képviselő:
S.B.G. & K. Budapesti Nemzetközi Szabadalmi Iroda, Budapest

(54) Molibdénanyag, különösen lámpagyártáshoz és eljárás ennek előállítására

(57) KIVONAT

A találmány tárgya: alumíniummal, káliummal és szilíciummal adalékolt molibdénanyag, amelynek alumíniumtartalma 80–600 ppm, míg az alumínium/kálium tömegarány 1:0,8–1:2,0 és az alumínium/szilícium tömegarány 1:1,8–1:3,8, valamint eljárás adalékolt molibdénanyagok előállítására, amelynek során nagytisztaságú molibdén-trioxid por kiindulási anyagot alkalmaznak, ehhez hozzáadják az alumíniumot, káliumot és szilíciumot tartalmazó vegyületeket, előnyösen alumínium-nitrátot és kálium-szilikátot, majd a molibdén-trioxid molibdénné való redukálása után az adalékolt molibdént mechanikai úton feldolgozzák.

HU 210 281 B

Molibdénanyag fogalmán a következőkben egy olyan előanyagot kell érteni, amely a lámpakonstrukciókhoz sokféle célra felhasználható A molibdénanyag előállítás során először egy szinterelt rúd jelenik meg, melynek kémiai összetétele nem változik meg a további mechanikai kezelések során. Hengerlés, kovácsolás és húzás során először csapokat és huzalokat alakítanak ki, majd a féltermékként kezelhető csapokból és huzalokból állítják elő a csövecskéket vagy huzalokat.

Már régóta ismert, hogy kálium-szilikát oldat segítségével a molibdénanyag káliummal és szilíciummal adalékolható. Például az US-4 419 602 lajstromszámú szabadalmi leírásból ismertté vált, hogy a molibdén tömítőfóliák rekrisztallizációs hőmérsékletének növelése érdekében az említett elemek adalékanyagként alkalmazhatók. Kiderült azonban, hogy az adalékolt molibdén anyagi tulajdonságai jelentősen szórnak, ezért, ha pontosan definiált tulajdonságú anyagot kívántak előállítani, akkor különböző komponenseket utólag egy további lépésben, kényes keverési művelet során kellett egyesíteni. (A jelen leírásban szereplő „jelentős vagy magas" szórástartomány max. 50%-os szórásnak felel meg.)

Az US 3 767 083 lajstromszámú szabadalmi leírásból továbbá ismert egy olyan molibdénanyag, amely adalékanyagként alumíniumot, káliumot és/vagy szilíciumot tartalmaz. Ebből a leírásból megismerhető egy előállítási eljárás is, amelynek során az adalékanyagokat molibdén-dioxidhoz adják hozzá.

A találmánnyal azt a feladatot kívántuk megoldani, hogy különösen a lámpaiparnak szánt molibdén anyag tulajdonságait minőségileg továbbfejlesszük és ezáltal elérjük a selejtmennyiség csökkenését.

További feladatunk azt volt, hogy a molibdénanyagot egyszerűbben és olcsóbban tudjuk előállítani.

A feladatot oly módon oldjuk meg, hogy 99,97 tömeg% vagy ennél nagyobb tisztaságú porított molibdén-trioxidhoz hozzáadunk instabil alumínium-vegyületet, valamint káliumot és a szilíciumot, ismert vegyületek alkalmazásával; a molibdén-trioxidot két lépésben molibdénné redukáljuk, mimellett az első lépésben 500-600 °C hőmérsékletet állítunk be és H_2/N_2 elegyet alkalmazunk, míg a második lépésben 1000–1100 °C hőmérsékleten dolgozunk H_2 alkalmazása mellett; az adalékolt molibdént ismert módon rúddá sajtoljuk; a rudat tömörré szintereljük; majd az adalékolt molibdénből álló szinterelt rudat ismert módon feldolgozzuk. A találmány különösen előnyös kiviteli alakjait illetve megvalósítási módjait az aligénypontokban írjuk le.

Az utóbbi években a molibdénanyagok termikus és mechanikus terhelhetőségét illetően állandóan növekednek a követelmények, különösen a PAR-lámpák és a halogén-izzólámpák fejlesztésével összefüggésben. Ez legelőször a különböző felhasználási területekhez igazodó speciális molibdénanyagok előállításához vezetett. Például eltérő minőségű molibdénanyagokat készítettek a maghuzalokhoz, a gáztömören beforrasztandó csapokhoz, a tartóhuzalokhoz és a tömítőfóliákhoz. Míg a tartóhuzaloknál a nagy és állandó nyújthatóság a legfontosabb tulajdonság, addig a tömítőfóliáknál mindenekelőtt a jó duktilitás és a magas rekrisztallizációs hőmérséklet a fontos. Másrészről a beforrasztandó csapoknál és a maghuzaloknál a magas rekrisztallizációs hőmérséklet és nagy hajlítgatási szám kombinációja a döntő tényező. A beforrasztandó csapoknál még a hézagmentesség is döntő szerepet játszik.

Ezeket a különböző követelményeket esetenként különböző mennyiségű kálium és adott esetben ezenkívül különböző mennyiségű szilícium adagolásával vették figyelembe. A féltermék előállítás ezért igen bonyolulttá és ésszerűtlenné vált, mert a gépeket mindig át kellett állítani és újra kellett programozni. Ehhez járult még a különféle anyagok összetéveszthetőségének veszélye a továbbfeldolgozás során.

Ezen túlmenően régóta megoldatlannak látszott az alkalmazott adalékanyagok okozta nagy szórástartomány. Azon választás volt előttünk, hogy vagy elfogadjuk a nagy selejtet, vagy gyengébb minőségű anyagot dolgozunk fel. Például nagy hézagosságnál az a veszély áll fenn, hogy a halogénlámpában zajló halogénkörfolyamatba szennyezés lép be, és a lámpa idő előtt kialszik.

Mindkét nehézség leküzdhető, ha kiegészítőleg alumíniumot is adalékolunk a molibdénanyaghoz.

Az alumínium a káliumot és szilíciumot kémiai úton megköti, amelynek eredményeképpen magas hőmérsékleten stabil vegyület képződik. Az alumínium ily módon visszatartja a káliumot, míg különben a redukálás alatt ellenőrizhetetlen módon részben (azaz akár max. 50 tömeg% mennyiségben) elpárologna. 80–600 ppm mennyiségű alumínium célzott adagolásával kívánt, pontosan definiált mennyiségű kálium és szilícium tartható meg a molibdénanyagban. Ez a mennyiség a kálium esetében az alumíniumének 0,8–kétszerese és a szilícium esetében az alumíniumnak 1,8–3,8-szerese. Különösen előnyös a kálium esetében az egymásfélszeres mennyiség. Egyidejű alumínium adagolás nélkül eddig kálium kezdeti túladagolására volt szükség; így az előállítási eljárás folyamán pontosan nem meghatározható részmennyiségű kálium párolgott el, ami ugyancsak az anyag tulajdonságainak szórásához vezetett. Ez a szórás a találmány szerint megakadályozható alumínium adagolásával. Hasonló érvényes a szilíciumra is.

Különösen jó eredmények mutatkoztak 100–300 ppm alumínium alkalmazása esetén. Ennél jóval nagyobb mennyiségű alumínium adagolása esetén (ezred- és századrész tartomány) az alumínium káliumstabilizáló hatását elfedi az alumínium különösen az oxigén irányában mutatott gázmegkötő hatása. (V.ö. Microchemia Acta, 1987. I.p. 437–444.) Ugyanakkor a termikus és mechanikus tulajdonságok is hátrányosan változnak és ez különösen azért jelentős, mivel így az ilyen anyagok lámpa-előállításhoz nem alkalmazhatók.

Meglepő módon azonban kitűnt, hogy az előbbiekben megadott csekély mennyiségű alumíniumot beadagolva jelentősen javulnak a molibdénanyag tulajdonságai. Olyan molibdénanyag állítható elő, amely valamennyi eddig rendelkezésre álló speciális molibdénanyag tulajdonságait felülmúlja. Ezen keresztül még az

is lehetővé válik, hogy a fent említett különböző molibdénanyagokat egységes, mégpedig javított minőségű molibdénanyaggal helyettesítsük, ami az előállítási költséget csökkenti. Ezen túlmenően ez az újfajta molibdénanyag max. 25%-os energiamegtakarítással állítható elő, mivel adott esetben mellőzni lehet a direkt áramátvezetést a szinterelés során („Hochsinterung") (C. Agte/ - J. Vacek Wolfram und Molybdén, Akademie Verlag, Berlin, 1959. különösen a 6. fejezet). Ehelyett a szinterelési eljárás tolókemencében jelentősen csökkentett hőmérsékleten (kb. 1700 °C-on szemben 2000 °C-kal) hajtható végre.

Egyébként a molibdénnek káliummal (pl. 275 ppm K) szilíciummal, alumíniummal való adagolásának nincs köze a volfrámnak ugyanazon anyagokkal (pl. 75 ppm K) való, történetesen hasonló adagolásához. Míg a találmány szerint a molibdénnél az adagolás egy egész sor tulajdonság javításában játszik közre, addig volfrámnál ez az adagolás mindenekelőtt a szemcsék hosszirányú növekedéséért felelős, amely végül is a volfrámhuzal belógását hivatott megakadályozni. A két elem porkohászati tulajdonságai nem hasonlíthatók össze (a volfrám csak 2800 °C-on szinterelődik). A molibdén reagálása az adalékolásnál és a redukálás alatt alapvetően eltér a volfrámétől. Ennek oka abban kereshető, hogy a molibdénvegyületet összetartó kötési energia jelentősen kisebb, mint a megfelelő volfrámvegyület esetében. Például a redukálás alatt a molibdén esetében nem alakul ki a stabil béta-fázis (szemben a volfrámmal), amely a káliumnak a kristályrácsba való beépülését megengedné, amint ez a volfrám esetében történik. A molibdénnél az adalékolás hatása ezért inkább a kristályszerkezetre vonatkozó felületi hatásként jellemezhető. A volfrámnál ezzel szemben térfogati hatásról beszélhetünk.

Ezért a volfrám káliummal, szilíciummal és alumíniummal való adagolásánál szerzett tapasztalatok nem vihetők át a molibdén előállítás speciális problémáinak megoldására. Két következő kiviteli példában közelebbről megvilágítjuk a találmányt.

Az első típusú molibdénanyag adalékként 160 ppm alumíniumot, 275 ppm káliumot és 500 ppm szilíciumot tartalmazott. A megengedett hézag 1% alatti és a hajlítgatási szám 11,5. Ezeket az értékeket 600 μm átmérőjű huzalon mértük.

Egy második típusú molibdénanyag adalékként 150 ppm alumíniumot, 150 ppm káliumot és 300 ppm szilíciumot tartalmazott. A megengedett hézag 8%, míg a hajlítgatási szám 6. Ezeket az értékeket is 600 μm átmérőjű huzalon mértük.

A kiviteli példák mindegyike alkalmas annak kimutatására, hogy az anyagok önmagukban képesek átfogni azt a széles alkalmazási spektrumot, amely eddig csak különböző típusú molibdénanyagokkal volt lefedhető.

A találmány másrészt arra is felhasználható, hogy a molibdénanyag kristályszerkezetét egy egészen pontosan meghatározott felhasználási terület igényeihez tudjuk igazítani, mivel a szerkezet a mérvadó az anyag tulajdonságainak meghatározásában.

A két kiviteli példában szereplő különösen előnyös molibdénanyagok huzal alakjában mért tulajdonságait (I. oszlop) összehasonlítottuk a hagyományos anyagok tulajdonságaival (II. oszlop, itt mindenkor a hagyományos anyagok rendelkezésre álló legjobb értékeit vettük figyelembe).

	I.	II.
A káliumtartalom szórása	±20%	≥±50%
Nyújthatóság $\Delta 1/1^1$	21,5%	21%
^{N}yúlási állandó	2%	4,5%
Rekrisztallizációs hőmérséklet[2]	1700 °C	1600 °C
Megengedett hézag[2]	≤10%/	50%
Hajlítgatási szám[2]	6, ill. 11,5	6

[1]100 μm átmérőjű huzalátmérőre vonatkoztatva

2600 μm átmérőjű huzalátmérőre vonatkoztatva.

Ez a táblázat a tulajdonságok javulását, különösen a kálium-tartalom szórásának csökkenését meggyőzően igazolja.

A molibdénanyagot a Coolidge-eljárás szerint állítottuk elő. A molibdéntermék előállítás kiindulási anyaga 99,97 tömeg% tisztaságú MoO_3. A MoO_3-t két fokozatban, MoO_2-on át redukáltuk Mo-né 500–600 °C-on (1. lépés) ill. 1000–1100 °C-on (2. lépés). A molibdén-oxidot ismert módon H_2/N_2 elegyben, majd tiszta H_2 gázban redukáltuk. Előnyösen forgó csőkemencét alkalmaztunk a kis csónakot tartalmazó tolókemence helyett. A poralakú molibdén-trioxid kiindulási anyaghoz előnyösen a redukálás első fokozata előtt adtuk hozzá a kálium és szilícium adalékanyagot, önmagában ismert módon, vizes kálium-szilikát oldat alakjában. Egyidejűleg adagoljuk az alumíniumot nitrátalakban [$Al(NO_3)_3$]. (Más instabil alumíniumvegyület alkalmazása, amilyen pl. az $AlCl_3$, is elképzelhető lenne. Ezzel szemben nagy stabilitású vegyület, pl. az Al_2O_3 nem alkalmazható, mivel ebből a redukálás magas hőmérséklete ellenére sem válik szabaddá az alumínium.)

A kívánt duktilis anyag előállítása érdekében a molibdénport acélmatricákba sajtoltuk, hidraulikus préssel. Ezen műveletnél adott esetben előnyös egy előszinterelés végrehajtása. Ezután szokásosan, direkt áramátmenettel (5000 A) szinterelő harangban, legfeljebb 2000 °C-on végezzük el a főszinterelést. Ezt az eljárást inkább a nagyobb mértékű adalékolás esetében (1. kiviteli példa) alkalmazzuk. Egy másik megoldás szerint az eljárást kapacitástbővítő, energiakímélő módon tolókemencében hatjuk végre, mindenekelőtt kisebb adalékmennyiség esetén (2. kiviteli példa). Az így képződött szinterelt rudat hengerléssel, kovácsolással és húzással alakítjuk molibdénhuzallá. Ez a molibdénhuzal árambevezetőként, tartócsapként vagy ún. elektródként (pl. Kfz-halogénizzólámpákban) vagy a volfrámspirál előállításához maghuzalként használható. A fóliához kiindulási anyagként használható szalag a molibdénhuzal további hengerlésével állítható elő, míg a csövecskék a huzal hengerlésével és azt követő hossztengely menti „tömlővé" hajlítással állíthatók elő.

A találmány szerinti molibdénhuzalt például egy

Kfz-halogénizzólámpához használhatjuk fel, mégpedig a henger alakú keményüveg vagy kvarc-búrában elhelyezett két, közeli és távoli világításra való izzótesthez csatlakozó és azt tartó három áramvezetőként. A távfényt adó izzótestet a harmadik árambevezető tartja. Adott esetben tompító ernyőt is alkalmazunk. Ilyen lámpát írnak le például a DE-OS 2 829 677 lajstromszámú nyilvánosságrahozatali iratban. Egy különösen előnyös kiviteli alakként az árambevezetőket és esetleg a tompítóernyőt is 150 ppm alumíniummal, 150 ppm káliummal és 300 ppm szilíciummal adalékolt molibdénhuzalból készítjük. Kvarcüveg búra esetén a molibdénhuzal tartócsapként és fóliaként, míg keményüveg búra esetén átmenő árambevezetőként (elektródákként) használható fel.

Másik felhasználási terület az egyik vagy mindkét végén lapított, hossztengelyében izzótestet tartalmazó nagyfeszültségű halogénizzólámpa, vagy egyik végén lapított V vagy U alakú izzótestet tartalmazó halogén izzólámpa. Az első esetben az izzótestet egy, a búrában lévő, a fejtől távoli árambevezető támasztja meg, amint az például a DE 88-12010 lajstromszámú német használati minta leírásában olvasható. A szuffitalámpáknál az izzótest tartására külön tartógyűrűk szolgálnak (pl. EP-A 150 503 lajstromszámú szabadalmi leírás). Végül a harmadik esetben az U vagy V alakú izzótestet a fejtől távoleső részen egy állvány tartja (lásd pl. EP-A 173 995 lajstromszámú szabadalmi leírás). Ezekben az esetekben is a kiviteli példák szerinti előnyös huzal használható.

Az izzóspirál előállításához a spiralizálandó huzalt molibdén magdrótra tekerik fel, és a maghuzalt végül savba merítéssel kioldják.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Alumíniummal, káliummal és szilíciummal adalékolt molibdénanyag, különösen lámpa előállításához, *azzal jellemezve,* hogy az alumínium mennyisége tömegre számítva 80–600 ppm és az alumínium/kálium tömegarány 1:0,8–1:2,0; az alumínium/szilícium tömegarány pedig 1:1,8–1:3,8.

2. Az 1. igénypont szerinti molibdénanyag, *azzal jellemezve,* hogy az anyagban az alumíniumadalék mennyisége 100–300 ppm.

3. A 2. igénypont szerinti molibdénanyag, *azzal jellemezve,* hogy az anyagban az alumíniumadalék mennyisége 140–180 ppm.

4. Az 1–3. igénypontok bármelyike szerinti molibdénanyag, *azzal jellemezve,* hogy az anyagban 100–400 ppm kálium és 200–700 ppm szilícium adalék van jelen.

5. A 4. igénypont szerinti molibdénanyag, *azzal jellemezve,* hogy az anyagban 250–300 ppm kálium és 400–600 ppm szilícium adalék van jelen.

6. A 4. igénypont szerinti molibdénanyag, *azzal jellemezve,* hogy az anyagban 130–170 ppm kálium és 270–320 ppm szilícium adalék van jelen.

7. Eljárás az 1. igénypont szerinti molibdénanyag előállítására, *azzal jellemezve,* hogy 99,97 tömeg% vagy ennél nagyobb tisztaságú porított molibdén-trioxidhoz hozzáadunk instabil alumínium-vegyületet, valamint a két másik adalékanyagot, vagyis a káliumot és a szilíciumot, ismert vegyületek alkalmazásával; a molibdén-trioxidot két lépésben molibdénné redukáljuk, mimellett az első lépésben 500–600 °C hőmérsékletet állítunk be és H_2/N_2 elegyet alkalmazunk, míg a második lépésben 1000–1100 °C hőmérsékleten dolgozunk H_2 alkalmazása mellett; az adalékolt molibdént ismert módon rúddá sajtoljuk; a rudat tömörré szintereljük; majd az adalékolt molibdénből álló szinterelt rudat ismert módon feldolgozzuk.

8. A 7. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve,* hogy instabil alumínium-vegyületként alumínium-nitrátot alkalmazunk.

9. A 7. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve,* hogy a káliumot és a szilíciumot vizes kálium-szilikát oldat alakjában adagoljuk.

10. A 7. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve,* hogy a rudat közvetlen árambevezetés nélkül 1700 °C hőmérsékleten szintereljük tömörré.

11. A 7. igénypont szerinti eljárás, *azzal jellemezve,* hogy az adalékolt molibdénből álló szinterelt rudat csövecskékké, maghuzallá vagy tartóhuzallá dolgozzuk fel.

Kiadja az Országos Találmányi Hivatal, Budapest
A kiadásért felel: Gyurcsekné Philipp Clarisse osztályvezető
ARCANUM Databases – BUDAPEST