



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

224 101

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 15 10 80
(21) PV 6973 - 80

(51) Int. Cl.³ C 04 B 35/10

(40) Zveřejněno 25 02 83
(45) Vydáno 01 11 84

(75)
Autor vynálezu

KOTEK VLADIMÍR ing., HRADEC KRÁLOVÉ

(54)

Způsob výroby předmětů z polykrystalického průsvitného korundu

Vynález se týká způsobu výroby předmětů z polykrystalického korundu, zejména pak výroby trubic pro hořáky vysokotlakých sodíkových výbojek.

Průsvitný polykrystalický korund je keramický materiál téměř teoretické měrné hmotnosti, který má vysokou korozní odolnost, zejména vůči parám alkalických kovů, velmi dobré tepelné a chemické vlastnosti a vysokou světelnou propustnost. Těchto jeho vlastností se využívá především ve světelné technice pro výrobu hořáků vysokotlakých sodíkových výbojek s vysokou životností, světelnou účinností, výhodným barevným podáním a především značnými úsporami elektrické energie ve srovnání s jinými zdroji světla.

Výroba průsvitného korundu je známa. V posledních letech se vývojová činnost zaměřila na snížení teploty výpalu průsvitné korundové keramiky a zvýšení její světelné propustnosti a to na základě různých přísad do výchozí práškové směsi, jako kupř. kysličník yttritý (Y_2O_3), lantanitý (La_2O_3), kadmennatý (CdO), zinečnatý (ZnO), vápenatý (CaO), barnatý (BaO) a strontnatý (SrO). Při výrobě předmětů z průsvitného polykrystalického korundu se vesměs vychází z modifikace kysličníku hlinitého (Al_2O_3), tj. směsí nízkoteplotních modifikací oxidu hlinitého, do kterého se vnáší všeobecně používaná přísada kysličník hořečnatý (MgO) pro zajištění relativně rovnoměrného růstu krystalů oxidu hlinitého (Al_2O_3) během výpalu, event. další výše uvedené přísady a jejich kombinace. **Sumární** obsah přísad nepřevyšuje zpravidla hodnotu 1 % hmotnostní. Pracovní směs se pak upravuje žíháním (kalcinací) při minimálně 1 100°C po dobu několika hodin za účelem transformace $\gamma - Al_2O_3$ na vysokoteplotní stabilní modifikaci $\alpha - Al_2O_3$. Tato operace vede k získání hmoty s relativně menším smrštěním, které má zajistit vyšší rozměrovou a tvarovou přesnost výrobků. Získaný $\alpha - Al_2O_3$ se pak formuje obvyklými keramickými technologiemi, především isostatickým lisováním do polotovarů žádaných tvarů, které se

224.101
227 101

pak tepelně zpracovávají - obvykle ve dvou stupních - na finální výrobek. Při alternativním posupu je možno vnášet zmíněné přísady přímo do α - Al_2O_3 , připraveného žíháním γ - Al_2O_3 při výše uvedených podmínkách. V obou případech je třeba zajistit co nejrovnoměrnější rozpílení přidávaných přísad v celém objemu hmoty. Nevýhodou uvedeného postupu je, že vyžaduje provedení energeticky a časově náročné operace žíhání γ - Al_2O_3 na značně vysokou teplotu. Vzhledem k závažnosti této technologické operace, která podstatně ovlivňuje technologické vlastnosti prášku i kvalitu finálních výrobků, je třeba ve většině případů provést předběžné zkoušky kalcinace γ - Al_2O_3 , aby byl nalezen optimální tepelný režim, který by poskytoval kalcinát žadanych vlastností, specifikovaných nejčastěji údajem měrného povrchu a/nebo velikosti primárních krystalů z oxidu hlinitého (Al_2O_3). Tato zkoušky dále zvyšují energetické nároky a pracnost spojenou s kalcinací α - Al_2O_3 na γ - Al_2O_3 . Manipulace se surovinou při zpracování přísad a dále během kalcinace je spojena se zvýšenou pravděpodobností sekundárního znečištění suroviny při těchto operacích, což je nezanedbatelná skutečnost, která může negativně ovlivnit kvalitu keramiky po výpalu.

Uvedené nevýhody dosavadního stavu techniky částečně odstraňuje vynález způsobu výroby předmětů z polykrystalického průsvitného korundu, jehož podstatou je, že nekalcinovaná surovina se mele na sucho po dobu jedné až dvou hodin až do vzniku zpevněných aglomerátů kulovitěho tvaru o průměru 20 až 100 μm se sypnou hmotností 0,50 až 0,60 g/cm^3 a po vytvarování se výlisky přežahují v oxidační atmosféře při teplotě 300 až 400°C.

Výhodou vynálezu je, že se vynechá energeticky náročná kalcinace, omezí se manipulace se surovinou, čímž se zmenšuje možnost znečištění suroviny. Další výhodou vynálezu je, že ve srovnání s běžnými postupy je možno vytvarované předměty přežahovat při teplotách nepoměrně nižších, tj. při 300 až 400°C, přičemž však mechanická pevnost těchto předmětů je několikanásobně vyšší. Další výhodou je, že suchým mletím nekalcinované suroviny po dobu pouze jedné až dvou hodin prováděného za nepřítomnosti jakýchkoliv přísad (v souvislosti se suchým mletím keramických hmot se obvykle používají kyselina olejová, stearová, stearany apod.), čímž se

eliminují určité obtíže spojené s odstraňováním organických látek v průběhu zpracování vylisků a vylučují se možná zhoršení optických vlastností keramiky po výpalu, vznikají zpevněné aglomeráty kulovitěho tvaru, které významně zlepšují sypnou hmotnost prášků i jejich tekutost, čímž se zlepšuje vyplňování prostoru lisovacích forem. Ještě další výhodou nového postupu je možnost vytváření předmětů nízkým lisovacím tlakem (asi 50 MPa), přičemž lze získat kvalitní výrobek s vysokou světelnou propustností, hutností, mechanickou pevností a odolností proti náhlým změnám teploty.

Polotovary pro výrobu předmětů z transparentního polykrystalického korundu se tvarují lisováním γ - Al_2O_3 , který se předem upravuje mletím a případně granulací. Tyto operace udělují surovině žádoucí technologické vlastnosti. Do mlecí nádoby se současně se surovinou dávkuje potřebné ^{slinovací} přísady, které se během mletí rozptýlí do celého objemu meliva. Ve srovnání s dosud používanými postupy odpadá tedy další technologická operace, při které se suchou nebo mokrou cestou zmíněné přísady do oxidu hlinitého (Al_2O_3) zavádějí, dále se snižují energetické nároky přípravy transparentní korundové keramiky a nepříjemné manipulace s velmi jemným výchozím materiálem. Výrazně se omezuje též pravděpodobnost sekundárního znečištění prášku. Vzhledem k charakteru mletí, jako intenzivní mechanické operace, dochází k rovnoměrnějšímu rozptýlení přísad ve zpracovaném objemu suroviny, než u ostatních používaných způsobů. Další zpracování je pak stejné jako v případě, kdy se zpracovává α - Al_2O_3 . Transformace γ - Al_2O_3 tedy probíhá až při finálním výpalu, kdy sice dochází následkem vyššího smrštění k větším rozměrovým změnám výrobků ve srovnání s těmi, které jsou zhotoveny z kalcinovaného oxidu hlinitého, nikoliv však k rozměrovým nerovnoměrnostem, tvarovým deformacím či destrukci. Propustnost pro světlo keramiky zhotovené popsáním způsobem je nejméně na stejné úrovni jako u keramiky zhotovené podle dosud používaného postupu zahrnujícího operaci kalcinace suroviny.

Vynález bude blíže popsán a vysvětlen na příkladu možného provedení podle vynálezu a pro názornost porovnán s příkladem provedení dosavadním způsobem.

Příklad

227 101

Do pružné pryžové nádoby bylo naváženo 3 200 g γ - Al_2O_3 (startovací prášek pro výrobu monokrystalů

a 21 kg mlecích koulí o průměru 20 až 25 μm z mikro-zrnného slinutého korundu. Dále bylo pipetováno 111,6 ml jednomolárního roztoku dusičnanu hořečnatého $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Pryžový vak byl pak umístěn v mlecí předloze a následovalo suché mletí po dobu 2 hodin při 65 otáčkách/min, kdy vznikly aglomeráty kulovitěho tvaru.

Z takto upraveného materiálu pak byly obvyklým technologickým postupem za použití izostatického lisování jako tvářecí technologie zhotoveny vzorky v podobě trubic o vnitřním průměru 9,3 mm a délce 150 mm. Použitý lisovací tlak byl 50 MPa. Po přezahu na 350°C a výdrži 15 min na této teplotě byly polotovary obráběny broušením na potřebný rozměr a pak páleny ve vodíkové atmosféře na teplotu 1 920°C a výdrži 2 h při této teplotě, aby se uskutečnila modifikační přeměna a získal se hutný výrobek s vysokou propustností pro světlo a pevností i odolností vůči náhlým změnám teploty.

Získané korundové trubice měly následující vlastnosti:

objemová hmotnost	3,988 g/cm ³
nasákavost	0
smrštění	cca 30 %
průměrná velikost krystalů	20 až 25 μm
celková světelná propustnost	
při síle stěny 0,85 mm	94 až 95 %
odolnost proti náhlým změnám teploty	20 cyklů 1 100°C 20°C bez známky porušení

Technologický postup dle současného stavu techniky (pro porovnání):

Do oxidu hlinitého v γ -formě (startovací prášek) se suchou cestou na homogenizátoru nebo mokrou cestou přes suspenzi s následným odvodněním (vodní lázně, rozprachová sušárna) zapracuje přísada oxidu hořečnatého (MgO) případně další přísady. Prášek se pak musí žíhat na teplotu 1 100 až 1 300°C po dobu alespoň 4 h, což je energeticky náročná operace. Získaný materiál - oxid hlinitý (Al_2O_3) v γ -modifikaci - se pak sítuje po předchozím rozdrcení zpevnělých útvarů vzniklých v průběhu kalcinace sítem o velikosti oka 40 až 60 μm . Za účelem odstranění sekundárních nečistot (úlomků pouzder, znečištění při manipulaci). Materiál se pak tvaruje lisováním, přezahuje, případně obrábí a pálí se ve vodíkové atmosféře při 1 920°C.

Korundový materiál připravený tímto postupem má následující vlastnosti:

objemová hmotnost	3,985 g/cm ³
nasákavost	0
smrštění	20 až 22 %
průměrná velikost krystalů	20 až 30 μm
celková světelná propustnost	
při síle stěny 0,85 mm	92 až 94 %
odolnost proti náhlým změnám teploty	20 cyklů 1100°C 20°C bez známky porušení

Ve srovnání se současným stavem techniky bylo novým postupem rovněž dosaženo hutného slinutého střepu, jehož celková propustnost pro světlo je v průměru poněkud vyšší, než u dosavadního postupu. Smrštění předmětů je sice vysoké, ale nemá nepříznivý dopad na geometrii a rozměrovou přesnost výrobků zhotovených tímto postupem. Bylo však dosaženo významných energetických úspor.

Předmět vynálezu

227 101

Způsob výroby předmětů z polykrystalického průsvitného korundu na bázi modifikace Al_2O_3 dopované MgO , vypalovaných ve vodíkové atmosféře při teplotách 1600 až 1950°C, zejména trubic pro hořáky vysokotlakých sodíkových výbojek, vyznačený tím, že nekalcinovaná surovina se mele na suchu po dobu 1 až 2 h až do vzniku zpevněných aglomerátů kulovitěho tvaru o průměru 20 až 100 μm se sypanou hmotností 0,50 až 0,60 g/cm^3 a po vytvarování se výlisky přežahují v oxidační atmosféře při teplotě 300 až 400°C.

O P R A V E N K A

V popisech vynálezů k autorským osvědčením č. 224 101-224 150 je tisková chyba v označení čísla autorského osvědčení na stránkách popisu vynálezu.

Místo: 227 101 - 227 150

správně má být: 224 101 - 224 150

Na titulních stranách jsou čísla uvedena správně.

Tiskárna se omlouvá
