

Представлений винахід стосується композицій, які виділяють ртуть, а також способу їх виробництва.

Композиції за винаходом, завдяки своїм характеристикам стійкості в повітрі і при низьких температурах, а також вивільнення ртуті при високих температурах, є особливо підходящими для застосування при дозуванні ртуті всередині флуоресцентних ламп.

Як відомо, для роботи флуоресцентних лампи потрібна газова суміш інертних газів при тисках в декілька сотень гектоПаскалів (гПа) та декількох міліграмів парів ртуті. Раніше ртуть вводили в лампи у рідкій формі, або безпосередньо вводили краплями всередину лампи, або вводили усередину невеликих скляних пляшках, які відкривали всередині лампи. Однак, через токсичність ртуті, останніми міжнародними нормами було різко зменшено можливі кількості елементів, які потрібні для забезпечення функціонування ламп; це призвело до того, що способи рідинного дозування стали застарілими, тому що за ними не можливо було забезпечити точне та відтворюване дозування в лампах малих кількостей ртуті, до близько одного міліграму.

Інший спосіб введення ртуті в лампи полягає в застосуванні металевих амальгам. Однак, виділення ртуті з цих матеріалів є поступовим та починається при відносно низьких температурах, наприклад, при 100-300°C, в залежності від металу, до якого приєднана ртуть. Через те, що при виробництві ламп відбуваються операції при відносно високих температурах, коли лампа ще не герметизована, мають місце втрати фракції ртуті з лампи та її виведення в робоче навколишнє середовище; наприклад, герметизація лампи звичайно виконується шляхом компресії при нагріванні до близько 500°C її відкритого кінця, і при цій операції амальгама може виділити значну частину початкового вмісту ртуті в навколишнє середовище.

Заявники в минулому запропоновували різні тверді продукти, які дозволяють подолати вище згадані проблеми.

В патенті США № 3 657 589 описані $Ti_xZr_yHg_z$ сполуки, які не виділяють ртуть при нагріванні до близько 500°C, але можуть виділяти її при нагріванні до близько 800-900°C (так звана активаційна обробка); переважною сполукою цього сімейства є Ti_3Hg , яка продається під торговою назвою St 505. В порівнянні з рідкою ртуттю, ця сполука має перевагу в тому, що її можна подрібнити в порошок та розділяти на дози малої ваги, наприклад, прокатувати порошки на металевій стрічці з відомим лінійним завантаженням ртуті та відрізати від такої стрічки секції бажаної довжини, відповідно до необхідної кількості ртуті. Однак, було помічено, що вивільнення ртуті з такого матеріалу під час активаційної обробки є недостатнім, близько 30-40% загального вмісту ртуті; вважається, що причиною цього є зміна матеріалу під час кінцевих операцій процесу виробництва ламп, під час яких сполука піддається дії окиснюючих газів (повітря або газу, які вивільнились зі скляних стінок власне лампи під час тепло зварювальної обробки). Внаслідок цього, для даної кількості ртуті, необхідної для роботи лампи, дозування за допомогою Ti_3Hg потребує принаймні в два або навіть в три рази більше ртуті, а це суперечить суворим вищезгаданим нормам.

У британській заявці на винахід GB-A-2 056 490 описуються композиції Ti-Cu-Hg, які мають кращі властивості вивільнення ртуті в порівнянні зі сполуками за патентом США US 3 657 589. Зокрема, ці сполуки є стійкими в повітрі до температури близько 500°C, а при нагріванні до 800-900°C вони виділяють більше 80% ртуті, або навіть до 90%. Однак, ці матеріали характеризуються певним рівнем пластичності, що ускладнює їхнє подрібнення. Так як виробництво пристроїв, що містять ці сполуки, а також контролювання рівномірності завантаження ртуті (лінійна у випадку пристроїв у формі стрічки або дроту, попередніх пристроїв у випадку дискретних контейнерів) вимагає подрібнення сполук в порошок, ці складнощі подрібнення стали на заваді промислового застосування цих сполук.

В патентах США US 5 520 560, US 5 830 026 та US 5 876 205 описані комбінації порошоків сполуки St 505 з активатором виходу ртуті (відповідно, сплави міді та олова з можливими домішками малих кількостей інших перехідних елементів; сплави міді та кремнію; та сплави міді, олова та рідкоземельних елементів); додавання активатора дозволяє підвищити вихід ртуті із сполуки St 505 до 80-90%, навіть після її окиснення, таким чином вирішуючи проблему необхідності великого надлишку ртуті, як у випадку застосування окремо сполуки St 505. Однак, застосування суміші різних порошоків викликає деякі проблеми в процесі виробництва пристроїв, що містять їх: перш за все, два матеріали мають різну густину та реологічні властивості, і, як наслідок, вони можуть відокремлюватися один від одного всередині завантажувальних систем (наприклад, у бункерах), викликаючи таким чином нерівномірності в розподіленні ртуті. Крім цього, було помічено, що під час активаційної обробки пристрої, які містять цю суміш порошоків, в деяких випадках можуть викликати ежекцію частинок порошку активатора; хоча це явище не трапляється часто та кількості ежектіваних частинок не є великими, це створює проблему на лініях виробництва ламп.

Метою винаходу є створення композицій для виділення ртуті, які не мають недоліків, описаних вище, і в той самий час забезпечити процес виробництва цих композицій.

Цієї та інших цілей досягають за винаходом за допомогою композицій, які містять ртуть, титан, мідь та один або більше елементів, вибраних з олова, хрому та кремнію, в яких елементи присутні у наступних масових частках:

- титан, від 10% до 42%;
- мідь, від 14% до 50%;
- один або більше елементів, вибраних з олова, хрому та кремнію, від 1% до 20%;
- ртуть, від 20% до 50%.

Винахід буде описаний далі з посиланням на креслення, на яких зображено деякі можливі втілення пристроїв для розподілення ртуті, які можна виробляти з композиціями за винаходом, де:

- на фіг. 1 зображений пристрій для виділення ртуті за винаходом, який утворений, як металева стрічка;
- на фіг. 2 зображений пристрій для виділення ртуті за винаходом, який утворений у формі кільцевого

контейнера; та

на фіг. 3 зображений пристрій для виділення ртуті за винаходом, який утворений у формі дрогоподібного контейнера.

Винахідники помітили, що вищезгадані композиції мають практично нульове вивільнення ртуті при температурах до близько 500°C, вихід більше 80% під час активаційних теплових обробок при принаймні 800°C, вони є ламкими та їх легко виготовляти у формі порошків з бажаним розміром частинок. Переважними композиціями є ті, в яких елементи присутні у наступних масових частках:

- титан, від 14% до 35%;
- мідь, від 20% до 45%;
- один або більше елементів, вибраних з олова, хрому та кремнію, від 2% до 14%;
- ртуть, від 30% до 45%.

Композиції за винаходом є багатофазними системами; як підтверджено рентгеновим флуоресцентним аналізом, ці композиції містять декілька різних сполук, і дуже важко розрізнити різні їх фази та приписати їм певну хімічну формулу. Але у випадку титан-мідь-олово-ртутних композицій було можливо визначити сполуку приблизної композиції у масових частках:

- титан, 14,5±0,3%;
- мідь, 42,6±0,6%;
- олово, 2,9±0,1%;
- ртуть, 40,5±0,4%.

Композиції за винаходом можна легко подрібнювати і потім просіювати для отримання порошків з бажаним розміром частинок у фракції; для пристроїв за винаходом, переважною є фракція з порошків з розміром частинки менше 125 мкм. Ці порошки можна застосовувати для виробництва різних пристроїв для виділення ртуті. У першому втіленні, зображеному на фіг. 1, пристрій 10 утворений у формі металевої стрічки 11, принаймні на одній стороні якої знаходиться принаймні один шар 12 порошкової композиції за винаходом, або окремо, або в суміші з іншим матеріалом, таким як газо поглинальний матеріал для сорбування газових забруднень в лампі; відомо, що також можливо виготовляти стрічки з декількома шарами з різних матеріалів, наприклад, один шар з матеріалом для виділення ртуті та один з газо поглинальним матеріалом, як описано в патенті США 6 107 737. Друге можливе втілення пристрою для виділення ртуті, в якому можуть бути використані композиції за винаходом, зображене на фіг. 2: пристрій 20 утворений у формі кільцевого контейнера з відкритим верхом 21, в якому присутні порошки ртутної композиції 22. І останнє можливе втілення (див. фіг. 3), де пристрій 30 утворений, як дрогоподібний контейнер 31, який містить порошки ртутної композиції 32 та який має єдиний отвір у формі щілини 33, через яку пари ртуті можуть легко виходити під час активаційної обробки. Крім вже названих переваг відсутності вивільнення ртуті при температурах нижче 500°C та повного вивільнення при активації, ці композиції мають, відносно описаних комбінацій матеріалів з активаторами, перевагу, яка полягає в тому, що для виготовлення вищеописаного пристрою застосовують порошок єдиного типу, що суттєво спрощує технологію виробництва.

Другий аспект винаходу стосується способів виробництва вищеописаних композицій для виділення ртуті.

Композиції можна легко отримати шляхом перемішування порошків титану, міді та одного або більше елементів, вибраних з олова, хрому та кремнію, з рідкою ртуттю; поміщенням суміші у підходящий стійкий до стиснення контейнер та нагріванням контейнера (наприклад, помістивши його в піч) до підходящої температури, в загальному випадку в межах близько 600-800°C протягом 1-10 годин; після того, як система охолола до кімнатної температури, видаляють прореаговану суміш з контейнера та подрібнюють і просіюють її для отримання порошків з фракцією з бажаним розміром частинок.

Однак, було відмічено, що кращі результати, зокрема більш рівномірні композиції, можна отримати, якщо бажані елементи, інші ніж ртуть, попередньо ввести у реакцію для утворення попереднього сплаву, а потім порошки цього попереднього сплаву вводять у реакцію з ртуттю. Відповідно, переважне втілення способу за винаходом має наступні етапи:

- приготування сплаву титану, міді та одного або більше елементів, вибраних з олова, хрому та кремнію, де елементи мають масові частки, що є бажаними для кінцевої композиції;
- подрібнення вказаного сплаву в порошок;
- змішування порошку із вказаного сплаву з рідкою ртуттю у співвідношенні між сплавом та ртуттю від 2:1 до 1:1;

- тепла обробка отриманої суміші при температурі від близько 650 до 750°C протягом 1-10 годин в стійкому до стиснення герметичному контейнері.

Після цього переважного способу необов'язково виконувати етап видалення надлишку ртуті викачуванням під час теплового циклу шляхом принаймні однієї обробки при температурі 500°C протягом принаймні 1 хвилини.

Різні етапи способу допускають деякі варіанти, як описано далі.

Перший етап полягає в приготуванні сплаву, який містить компоненти кінцевої композиції, за виключенням ртуті. Цей сплав виготовляють з масовими частками титану, міді та одного або більше елементів, вибраних з олова, хрому та кремнію, відповідно до масових часток цих елементів у кінцевій композиції. Для виготовлення цього сплаву можливо використовувати необроблені метали у формі кусків або порошків. Ці компоненти можна спочатку всі змішати, або можна виготовити попередній сплав лише з міді та олова, та/або хрому, та/або кремнію, а потім змішати порошки цього попереднього сплаву з порошком титану. Плавлення можна проводити в печах будь-якого типу, наприклад у дуговій печі; однак,

застосування індукційної печі є переважним, тому що вона дозволяє отримати бажаний сплав у рівномірному вигляді за єдиний етап плавлення, в той час коли інші способи можуть потребувати більше етапів плавлення для отримання того самого результату.

Подрібнення сплаву в порошок може бути виконане будь-яким способом, наприклад за допомогою щогової дробарки. Порошки, виготовлені таким способом можна просіяти для вибірки фракції з бажаним розміром частинок, наприклад, для наступного етапу способу переважно застосовувати порошки зі сплавом з розміром частинки менше 45 мкм, тому що при таких розмірах посилюється реакція з ртуттю.

Наступний етап полягає у виготовленні композиції за винаходом за допомогою реакції попередньо виготовленого сплаву з ртуттю при високій температурі, ця ртуть присутня в надлишку відносно до бажаної композиції. Для цього два компоненти змішуються механічно у відношенні сплав: ртуть від 2:1 до 1:1 всередині контейнера; після цього контейнер герметизують, що призводить до стійкості до стиснення; для малих кількостей композиції можна застосовувати кварцову пляшку, а для великих кількостей - автоклав. Компоненти реагують при температурах від близько 650 до 750°C протягом 1-10 годин; переважними умовами реакції є температура близько 700°C протягом 3-6 годин. Під час охолодження (яке може бути природним або вимушеним) отримують майже спечене компактне тіло, але ламке та легке до подрібнення; за аналогією з іншими подібними способами, це тіло буде зазначатись далі як «зелене тіло».

Зелене тіло переважно піддають процесу викачування помпою при відносно високих температурах для видалення надлишку ртуті. Цю операцію можна виконати на зеленому тілі як такому або можна спочатку подрібнити зелене тіло, а потім видалити надлишок ртуті з порошоків; перший метод, коли операцію проводять з зеленим тілом як таким, є переважним, тому що він виключає ризик того, що найлегші порошки можуть бути всмоктані вакуумним насосом, призводячи до проблем останнього. Операцію видалення ртуті можна проводити у будь-якій зручній для транспортування та нагрівання в камері, наприклад, у тому самому автоклаві для виготовлення композиції. Теплова обробка при видаленні ртуті має принаймні одну стадію, при якій зелене тіло або порошки утримують при температурі 500°C протягом принаймні 1 хвилини. Зростання температури від кімнатної до 500°C може бути безперервним, наприклад, протягом 1 години; або можливо застосувати тепловий цикл, який має перше зростання температури від кімнатної до температури 300-350°C, стадію, при якій ця температура підтримується протягом 1-20 годин та друге зростання температури до 500°C (весь цикл відбувається при викачуванні). Після охолодження отримують бажану композицію у формі компактного тіла, якщо остання операція була проведена над зеленим тілом, в цьому випадку компактне тіло передають на етап подрібнення та отримання фракції з потрібним розміром частинок; або отримують композицію в у формі порошоків, якщо остання операція була проведена з порошками; також можливо провести цю операцію на кінцевому пристрої типу, показаних на фіг. 1-3 (або також іншого типу).

Винахід далі буде описаний на наступних прикладах.

Приклад 1

Цей приклад стосується приготування композиції за винаходом.

Зважують 24,3 г піни титану, 70,9 г порошку міді та 4,8 г порошку олова. Три метали поміщають в тигель і розплавляють в індукційній печі при інертній атмосфері. Виготовлений злиток подрібнюють, та порошок просіюють, отримуючи фракцію з розміром частинок менше 125 мкм. 7,5 г цього порошку механічно змішують з 7,5 г рідкої ртуті, а суміш герметизують у кварцовій пляшці в атмосфері аргону. Пляшку поміщають в герметичну сталеву камеру, яку закривають від потрапляння повітря. Цю камеру потім поміщають в піч та нагрівають до 700°C з наступним тепловим циклом:

- підвищення температури від кімнатної до 500°C протягом 3 годин;
- утримання при 500°C протягом однієї години;
- підвищення температури до 600°C протягом однієї години;
- утримання при 600°C протягом однієї години;
- підвищення температури до 700°C протягом однієї години;
- утримання при 700°C протягом трьох годин;
- природне охолодження до кімнатної температури протягом близько 6 годин.

Пляшка руйнується під час теплової обробки; відкривши камеру, отримують компактне зелене тіло. Зелене тіло проходить операцію видалення надлишку ртуті, яку проводять шляхом викачування помпою під час наступного теплового циклу:

- нагрівання від кімнатної температури до 320°C протягом двох годин;
- утримання при 320°C протягом 20 годин;
- нагрівання до 500°C протягом протягом однієї години;
- утримання при 500°C протягом 5 хвилин;
- природне охолодження до кімнатної температури протягом близько 4 годин.

Отриманий продукт подрібнюють, до фракції з розміром частинок менше 125 мкм, і частину порошоків піддають хімічному аналізу за допомогою флуоресцентного рентгенівського аналізу, який показує масові частки композиції: титану - 14,3%, міді - 41,7%, олова - 2,8% та ртуті - 41,2%.

Приклади 2-5

Ці приклади стосуються приготування наступних композицій за винаходом.

Спосіб за прикладом 1 повторюють чотири рази, з різними початковими співвідношеннями мас елементів при приготуванні сплаву для реакції з ртуттю. Початкові маси застосованих елементів в грамах в цих чотирьох прикладах наведені в таблиці 1.

Таблиця 1

Приклад	Ti	Cu	Sn	Cr	Si
2	34,6	46,3	19,1	/	/
3	48,2	31,9	19,9	/	/
4	38,9	51,7	/	9,4	/
5	40,7	54,0	/	/	5,3

Після реакції з ртуттю частину порошоків, виготовлених в кожному прикладі, аналізують за допомогою рентгенівської флуоресценції; виміряні композиції наведені в таблиці 2.

Таблиця 2

Приклад	Ti	Cu	Sn	Cr	Si	Hg
2	22,8	30,6	12,6	/	/	34,0
3	33,7	22,3	13,9	/	/	30,1
4	22,4	29,7	/	5,4	/	42,5
5	27,3	36,2	/	/	3,6	33,0

Приклад 6

Цей приклад стосується моделювання процесу герметизації лампи, для виявлення вивільнення ртуті при цих умовах з композицій, виготовлених у прикладах 1-5.

Виготовляють п'ять пристроїв типу, який зображено на фіг. 2, завантажують в контейнер 20 г порошоків, виготовлених за способом у прикладах 1-5. Кожний зразок, приготовлений таким чином, поміщають у випробувальну камеру, в камері створюють вакуум та підтримують викачування протягом всього випробування, і зразок індукційно нагрівають до 500°C за 10 секунд та утримують при цій температурі протягом 1 хвилини. За різницею мас ртуті до та після випробування вимірюють виділення ртуті при 500°C. Помічено, що для кожного із п'яти випробуваних зразків масова частка виділеної ртуті менше 0,3% по вазі(нижня межа чутливості техніки вимірювання).

Приклад 7

Цей приклад стосується моделювання процесу активації пристрою, який містить композицію за винаходом, це здійснюють для п'яти зразків, які приготовлені з композиціями, виготовленими у прикладах 1-5.

Серію випробувань прикладу 6 повторюють, однак, кожний раз нагріваючи зразок для вимірювання до 800°C за приблизно 10 секунд, та утримуючи його при цій температурі протягом близько 20 секунд. За різницею мас ртуті вимірюють масову частку випаруваної ртуті при кожному випробуванні.

Таблиця 3

Приклад	Масова частка випаруваної Hg, %
1	83,0
2	86,6
3	80,1
4	84,0
5	95,0

Результати цих п'яти випробувань наведені в таблиці 3, як масова частка випаруваного металу відносно загальної кількості, яка присутня у початковому зразку.

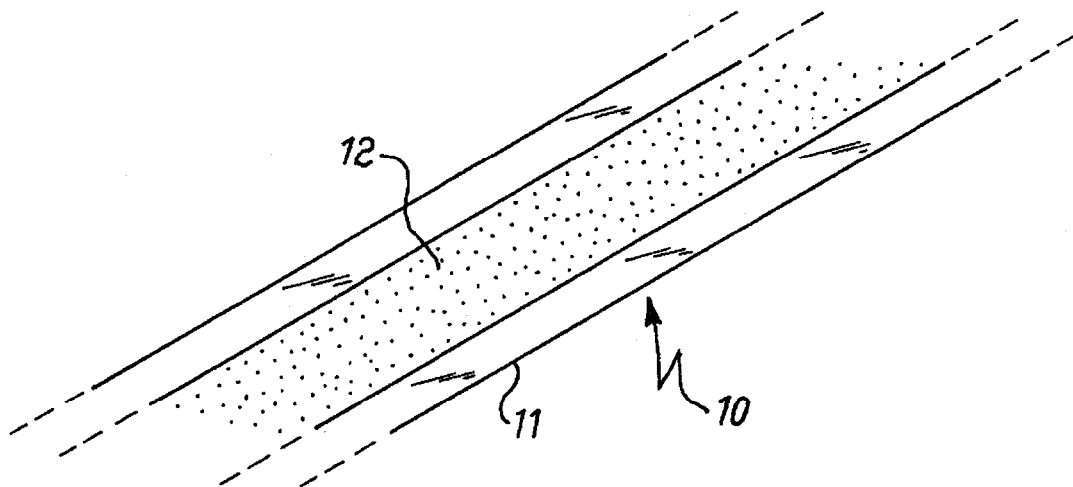


Fig. 1

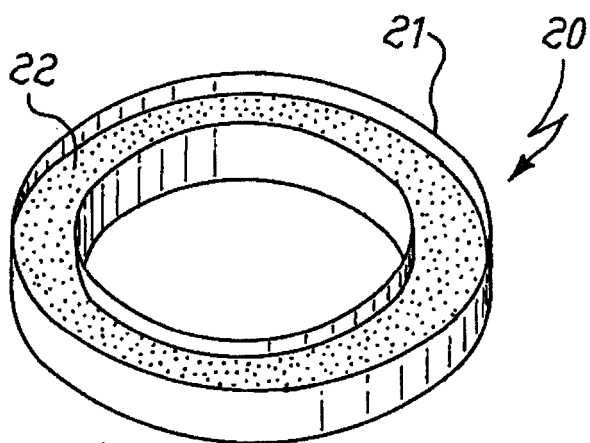


Fig. 2

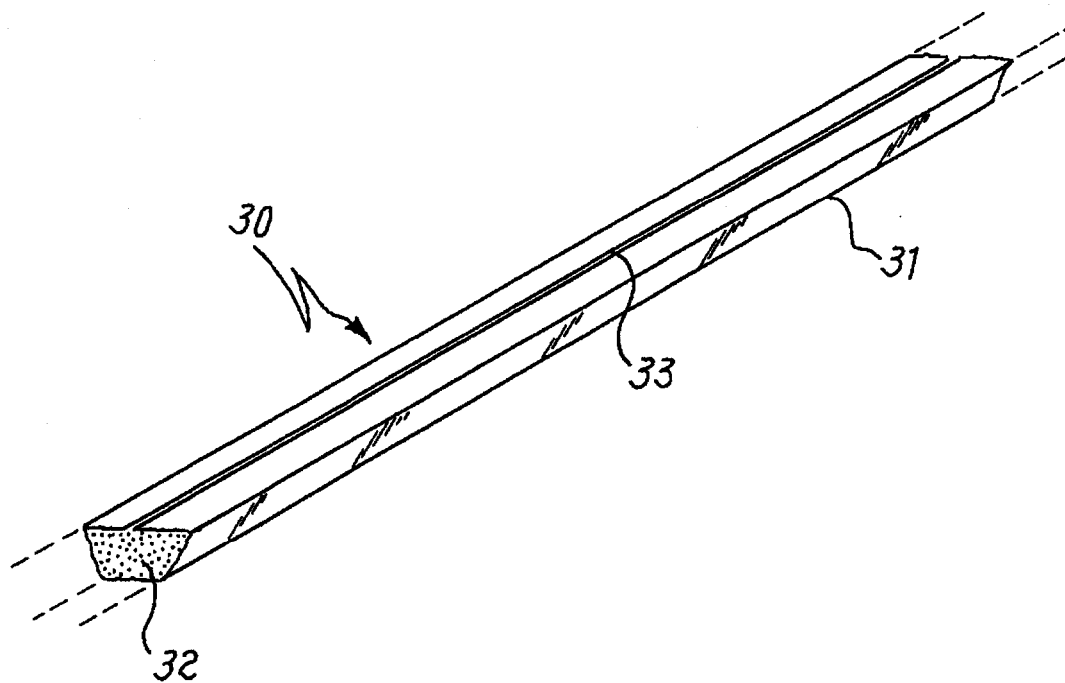


Fig. 3