



Patent dodatkowy  
do patentu nr \_\_\_\_\_

Zgłoszono: 86 11 13 /P. 262412/

Pierwszeństwo \_\_\_\_\_

Zgłoszenie ogłoszono: 88 07 07

Opis patentowy opublikowano: 1990 06 30

Int. Cl.<sup>4</sup> C03C 17/22

Twórca wynalazku: Andrzej Kwatera

Uprawniony z patentu: Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica, Kraków /Polska/

SPOSÓB WYTWARZANIA CIENKICH WARSTW Z AZOTKU KRZEMU NA SZKLE KWARCOWYM  
ODPORNYCH NA KOROZJĘ NAPRĘŻENIOWĄ

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania cienkich warstw z azotku krzemu na szkłe kwarcowym odpornych na korozję naprężeniową.

Znana jest wyższa twardość i wielokrotnie większa odporność korozyjna pirolitycznego azotku krzemu na działanie szeregu substancji chemicznych aniżeli szkła kwarcowego. Z tego powodu szkło kwarcowe pokrywane cienką warstwą azotku krzemu może znacznie poszerzyć jego zastosowanie do budowy na przykład reaktorów chemicznych, krystalizatorów, tygli, dysz i tym podobnych. Z uwagi jednak na bardzo duże różnice we współczynnikach rozszerzalności cieplnej azotku krzemu i szkła kwarcowego nie jest znany sposób otrzymywania ciągłych warstw azotku krzemu o grubości warstwy powyżej  $0,18 \mu\text{m}$  na szkłe kwarcowym. Przy znacznych różnicach we współczynnikach rozszerzalności cieplnej warstwy i podłoża, naprężenia cieplne w warstwie są tym mniejsze, a więc i korozja naprężeniowa mniejsza, czym warstwa jest grubsza. Ze wzrostem jednak grubości warstwy jej wytrzymałość mechaniczna znacznie się obniża, co jest związane z większym prawdopodobieństwem znalezienia szczelin krytycznych w większej objętości materiału, a których obecność gwałtownie obniża jego wytrzymałość mechaniczną.

Celem wynalazku jest polepszenie własności użytkowych zwłaszcza zwiększenie trwałości szkła kwarcowego.

Cel ten osiąga się za pomocą sposobu według wynalazku, który polega na tym, że kształtki ze szkła kwarcowego ogrzewa się w temperaturze 1123-1373 K, a następnie do reaktora wprowadza się mieszaninę gazową o temperaturze otoczenia, składającą się z gazu obojętnego, azotu, silanu lub par halogenku krzemu, amoniaku oraz węglowodoru o dużym stosunku węgla do wodoru. W stosowanej mieszaninie gazowej natężenie przepływu gazu obojętnego wynosi 0,1-5 mol/h, azotu  $22 \cdot 10^{-2}$  - 250 mol/h, silanu  $22 \cdot 10^{-4}$  -  $25 \cdot 10^{-2}$  mol/h, par halogenku krzemu  $22 \cdot 10^{-4}$  -  $25 \cdot 10^{-2}$  mol/h, amoniaku  $22 \cdot 10^{-3}$  -  $25 \cdot 10^{-1}$  mol/h a węglowodoru  $5 \cdot 10^{-4}$  -  $30 \cdot 10^{-2}$  mol/h.

Proces syntezy prowadzi się w czasie 1-10 minut. Korzystnie jest zastosowanie ogrzewania indukcyjnego kształtek ze szkła kwarcowego poprzez tuleję grafitową ze względu na możliwość szybkiego ogrzewania oraz uzyskania równomiernego rozkładu temperatur na całej długości wyrobu. W tych warunkach na powierzchni kształtki ze szkła kwarcowego osadza się czarnego koloru warstwa bezpostaciowego azotku krzemu zawierającego bezpostaciowy węgiel. Im więcej węgla jest w warstwie azotkowej tym grubość ciągłej warstwy jest większa. Przy zawartości węgla w warstwie azotkowej wynoszącej około 10%, grubość ciągłej, dobrze przyczepnej warstwy wynosi około 3  $\mu\text{m}$ . W przypadku stosowania w mieszaninie gazowej silanu stosuje się go ze względów bezpieczeństwa w postaci 3% lub 5% mieszaniny w azocie. Prowadzenie pokrywania powłokami z azotku krzemu przy zastosowaniu niepodgrzewanego strumienia gazów reakcyjnych, zwiększa się wydajność procesu syntezy warstwy, gdyż zapobiega to wydzielaniu w fazie gazowej proszków azotku krzemu zanieczyszczających układ. Rozcieńczenie reagentów przez dodanie nadmiaru gazu obojętnego również przeciwdziała tworzeniu się proszków w fazie gazowej. Korzystne jest prowadzenie syntezy warstw azotku krzemu przy zastosowaniu grzania indukcyjnego, ponieważ z uwagi na szybkie nagrzewanie i chłodzenie tulei grafitowej całkowity czas operacji syntezy warstwy jest krótki.

Sposób według wynalazku, nadaje się szczególnie do zwiększenia trwałości szkła kwarcowego używanego jako reaktory, w których znajdują się na przykład fluorowódor, stężony kwas fosforowy itp., krystalizatory na przykład krzemu, tygle, dysze. Przeprowadzone badania wykazały, że szkło kwarcowe pokrywane takimi warstwami nie ulega korozji naprężeniowej w parach krzemu, w gorącym HF i  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

P r z y k ł a d. Rurę kwarcową odtłuszczoną i oczyszczoną z pyłów, umieszcza się w rurze grafitowej, ogrzewanej indukcyjnie w reaktorze kwarcowym. Przez układ przepuszcza się wstępnie argon, wolny od tlenu i pary wodnej, przez okres około 3 minut, a następnie włącza się generator indukcyjny. Po ogrzaniu rury kwarcowej do temperatury 1223 K do reaktora wprowadza się mieszaninę gazową o temperaturze otoczenia, złożoną z czystych składników jak: argon, silan w postaci 5% mieszaniny w azocie, amoniak, benzen. W mieszaninie tej natężenie przepływu argonu wynosi 1 mol/h, 5% silanu w azocie 0,05 mol/h, amoniaku 0,5 mol/h a benzenu 0,06 mol/h.

Proces pokrywania prowadzi się przez okres około 5 minut, po czym do reaktora wprowadza się czysty argon, wyłącza generator indukcyjny i układ ochładza się do temperatury otoczenia. Uzyskano gładką, dobrze przylegającą warstwę azotku krzemu o kolorze czarnym zawierającą węgiel bezpostaciowy o grubości 3  $\mu\text{m}$ .

#### Z a s t r z e ż e n i a   p a t e n t o w e

1. Sposób wytwarzania cienkich warstw z azotku krzemu na szkłe kwarcowym odpornych na korozję naprężeniową na drodze chemicznego osadzania z fazy gazowej, z n a m i e n n y t y m, że kształtki ze szkła kwarcowego ogrzewa się w temperaturze 1123-1373 K, a następnie do reaktora wprowadza się mieszaninę gazową o temperaturze otoczenia składającą się z gazu obojętnego, azotu, silanu lub par halogenku krzemu, amoniaku oraz węglowodoru o dużym stosunku węgla do wodoru, w której natężenie przepływu gazu obojętnego wynosi 0,1-5 mol/h, azotu  $22 \cdot 10^{-2}$  - 250 mol/h, silanu  $22 \cdot 10^{-4}$  -  $25 \cdot 10^{-2}$  mol/h, par halogenku krzemu  $22 \cdot 10^{-4}$  -  $25 \cdot 10^{-2}$  mol/h, amoniaku  $22 \cdot 10^{-3}$  -  $25 \cdot 10^{-1}$  mol/h a węglowodoru  $5 \cdot 10^{-4}$  -  $30 \cdot 10^{-2}$  mol/h, przy czym proces syntezy prowadzi się w czasie 1-10 minut.

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że kształtki ze szkła kwarcowego ogrzewa się indukcyjnie poprzez tuleję grafitową.