

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY 101426

**Patent dodatkowy
do patentu _____**

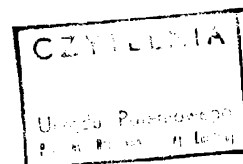
Zgłoszono: 30.04.76 (P. 189196)

Pierwzeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 21.11.77

Opis patentowy opublikowano: 20.04.1979

**Int. Cl.² B01J 1/00
C01B 21/06**



**Twórcy wynalazku: Aleksandra Sokołowska, Mieczysław Sokołowski, Bożena Gokieli,
Zygmunt Romanowski, Andrzej Michalski, Alicja Mazurek-Rusek
Uprawniony z patentu: Politechnika Warszawska,
Warszawa (Polska)**

Sposób otrzymywania trudnotopliwych materiałów w postaci drobnokrystalicznej i urządzenie do otrzymywania trudnotopliwych materiałów w postaci drobnokrystalicznej

Przedmiotem wynalazku jest sposób i urządzenie do otrzymywania trudnotopliwych materiałów w postaci drobnokrystalicznej, znajdujące zastosowanie do otrzymywania warstw, kryształów, spieków i proszków ściernych o dużej twardości, wytrzymałości na ścieranie, wysokiej temperaturze topnienia i odpornych na korozję, w zakresie pokrywania narzędzi skrawających, sprawdzianów, kół zębatach, tłoczyss, śrub pociągowych, do wytwarzania cienkowarstwowych elementów półprzewodnikowych, do zabezpieczenia przed korozją przewodów do transportu ropy naftowej, gorącej wody itp.

Materiałami spełniającymi warunki wytrzymałości na ścieranie, wysokiej temperatury topnienia i odporność na korozję, są zarówno pierwiastki występujące w strukturze fazy metastabilnej, na przykład diament, jak również związki występujące najczęściej też w strukturze fazy metastabilnej takie jak azotek boru o strukturze diamentu (tzw. borazon).

Znany jest z książki K.Th. Wilke „Kristallzüchtung” VEB Deutscher Ulg. D. Wissenschaften Berlin 1973 r. sposób wytwarzania trudnotopliwych materiałów drobnokrystalicznych, który polega na tym, że otrzymywanie z grafitu kryształów diamentu przebiega w prasie hydrostatycznej, w której umieszcza się grafit a następnie pod ciśnieniem 65–80 kbarów w temperaturze $\geq 2000^{\circ}\text{C}$ otrzymuje się proszek diamentowy o średniej średnicy od 0,1 do 1 μm .

Natomiast diamentopodobny azotek boru tak zwany borazon otrzymuje się w temperaturze $\geq 1700\text{--}1800^{\circ}\text{C}$ i pod ciśnieniem 55–65 kbarów.

W sposobie tym stosuje się katalizatory na przykład w przypadku diamentu metale przejściowe takie jak nikiel, zaś w przypadku borazonu metale I i II grupy układu okresowego takie jak sód i magnez.

Znane urządzenie do stosowania tego sposobu, składa się z hydrostatycznej prasy stemplowej typu „belt”, której stempel wykonany jest ze stali specjalnej, zaś powierzchnie robocze pokryte są warstwą węglików.

Znany jest również sposób wytwarzania trudnotopliwych materiałów metastabilnych drobnokrystalicznych przeprowadzany w warunkach dynamicznych, który polega na tym, że do syntezy proszków diamentu z grafitu

i borazonu a azotku boru stosuje się eksplozyjnie ciśnienia oraz temperatury, przy czym stosowane ciśnienia i temperatury są podobne do sposobów przeprowadzanych w warunkach statycznych.

Wadą sposobów wytwarzania trudnotopliwych materiałów drobnokrystalicznych zarówno w warunkach statycznych jak i dynamicznych jest konieczność stosowania reaktorów odpornych na wysokie ciśnienie i temperaturę.

Znany z opisu patentowego francuskiego nr 1366544, sposób otrzymywania proszku diamentowego lub cienkich warstw diamentowych, polega na tym, że cyklopentan w postaci gazowej umieszcza się w szczelnym zbiorniku i poddaje ogrzaniu do temperatury 800–1200°C wobec katalizatorów, którymi są pierwiastki V grupy układu okresowego i w wyniku tego procesu otrzymuje się produkt wyjściowy.

Natomiast znany z książki C.R. Valse'a „Fine Powders, Preparation, Properties und Uses” Applied Science Publishers Ltd, Londyn 1972, sposób wytwarzania trudnotopliwych i twardych materiałów nie będących w stanie metastabilnym, w postaci proszków lub warstw diamentowych, polega na tym, że przy pomocy palnika plazmowego wytwarza się łuk stacjonarny wysokiej intensywności to jest o natężeniu prądu elektrycznego 10 kA w gazie obojętnym, ewentualnie z dodatkiem wodoru. Łuk ten wytwarza się pomiędzy dwiema elektrodami, z których jedna jest wykonana z materiału, który ma być rozdrobniony na proszek diamentowy.

Materiał może być również wprowadzany w przestrzeń międzyelektrodową w postaci proszku lub dodatkowego pręta, który umieszcza się w obszarze łuku elektrycznego, w którym materiał ten ulega stopnieniu. Materiał w postaci ciekłej lub gazowej wraz z plazmą wypływa przez wylot pistoletu, którym jest druga elektroda chłodzona wodą. W wyniku rozprężenia adiabatycznego stygnie plazma, zaś trudnotopliwy materiał krystalizuje się.

Znane urządzenie do stosowania tego sposobu, zawiera komorę wyposażoną w otwory – wlotowy gazu i wylotowy plazmy, w której umieszczone są naprzeciwległe dwie elektrody. Jedna z elektrod wykonana jest z materiału, który ma być przerabiany w postaci proszku. Natomiast druga elektroda jest chłodzona wodą i stanowi element kanału wylotowego komory. Ponadto urządzenie to, posiada dozownik tego proszku połączony poprzez otwór wlotowy z komorą.

Wadą tego sposobu i urządzenia jest to, że nie można otrzymać materiału w stanie metastabilnym ze względu na małą prędkość chłodzenia. Wadą jest również to, że otrzymane kryształiki są stosunkowo duże i przy otrzymywaniu z nich warstwy, muszą być w postaci ciekłej albo plastycznej, co z kolei powoduje powstawanie dużych naprężeń termicznych w warstwie i podłożu.

Znany z książki W.G. Chase'a i H.K. Moore'a „Exploding wires” Plenum Press N.Y. 1962, sposób wytwarzania materiałów trudnotopliwych w postaci drobnokrystalicznej metodą impulsową, polega na gwałtownym odparowaniu przewodnika elektrycznego wykonanego z materiału, który ma być rozdrobniony na proszek. Przez przewodnik ten przepuszcza się impuls prądu o dużym natężeniu i energii około 1 J/mg przewodnika. Parujący materiał przewodnika w otaczającej atmosferze szybko stygnie i zostaje w postaci drobnokrystalicznej.

Istota wynalazku. Sposób zgodnie z wynalazkiem polega na tym, że między elektrodami wytwarza się impulsowe wybuchowe wyładowanie elektryczne wytwarzające w przestrzeni międzyelektrodowej plazmę, którą się następnie poddaje ścisaniu impulsowym polem magnetycznym, które synchronizuje się z impulsami wyładowań elektrycznych po czym plazmę rozpręża się po zakończeniu impulsu pola magnetycznego i wyładowania elektrycznego.

Urządzenie według wynalazku wyróżnia się tym, że szczelna komora ceramiczna umieszczona jest symetrycznie w polu magnetycznym elektromagnesu. Wewnątrz elektromagnesu znajdują się co najmniej dwie elektrody usytuowane przeciwległe w regulowanej odległości. Przestrzeń między płaszczyznami czołowymi elektrod jest objęta pojedynczym zwojem przewodnika prądu połączonym z drugim źródłem impulsów prądowych, które poprzez układ synchronizacji czasowej połączony jest z pierwszym źródłem impulsów prądowych.

Korzystne jest, jeśli jedna z elektrod zaopatrzona jest w wlot gazu, zaś w przestrzeni między powierzchniami czołowymi elektrod usytuowany jest wylot gazu.

Korzystne skutki techniczne wynalazku. Zgodnie z wynalazkiem sposób i urządzenie zapewniają stosunkowo proste otrzymywanie trudnotopliwych metastabilnych materiałów w postaci wysoko dyspresyjnego aerozolu. Aerozol taki jako materiał wyjściowy można w prosty sposób, operując strumieniami aerodynamicznymi oraz odpowiednio ukształtowanym polem elektrycznym i magnetycznym, kierować i transportować do dalszego stosowania. Zaletą jest również to, że do syntezy wykorzystuje się ścisłą plazmę zapewniając wysoką temperaturę i wysokie ciśnienie bez potrzeby stosowania specjalnych autoklawów do krystalizacji pod wysokim ciśnieniem i wysokiej temperaturze. Ponadto substraty wyjściowe można ograniczyć do minimum obecności

atomów czy cząsteczek ubocznych, a wręcz ograniczyć się tylko do tych składników, które w całości zostaną użyte na produkt. Pozwala to na eliminację substancji agresywnych chemicznie i trujących jak na przykład amoniak, chlorki metali itp. Jest to korzystne z trojkiego punktu widzenia ze względu na ochronę środowiska, na stopień czystości produktu i usunięcie konieczności stosowania urządzeń odpornych na korozję chemiczną.

Objaśnienie rysunku. Przedmiot wynalazku w części dotyczącej sposobu wyjaśniony jest w przykładzie wykonania na fig. 1 rysunku, która przedstawia urządzenie w przekroju podłużnym z obniżonym ciśnieniem w komorze, zaś urządzenie w przykładzie wykonania uwidocznione jest na fig. 2 rysunku, która przedstawia urządzenie w przekroju podłużnym z ciśnieniem atmosferycznym w komorze, natomiast fig. 3 przedstawia przekrój poprzeczny urządzenia w płaszczyźnie międzyelektrodowej.

Przykłady wykonania. Sposób według wynalazku, polega na tym, że w komorze 3 urządzenia uwidocznionego na fig. 1 rysunku umieszcza się szczelnie elektrody 1 i 2 usytuowane przeciwległe. Płaszczyzny czołowe pokrywa się spiekami boru z dodatkiem 1–5% baru. Następnie wewnątrz komory 3 odpompowuje się za pomocą pompy P do ciśnienia od 10^{-5} Tr do 10^{-4} Tr. Do części elektrod 1 i 2 wystających poza komorę 3 dołącza się poprzez układ S synchronizacji czasowej źródło Z1 impulsów prądowych. Do wlotu 7 gazu dołącza się poprzez elektromagnetyczny zawór 8 zbiornik z mieszaniną azotu i wodoru w stosunku 3 : 1. Ciśnienie mieszaniny gazów w zbiorniku utrzymuje się na poziomie około 0,05–1 atm, ponad ciśnienie atmosferyczne, po czym zawór 8 łączy się z układem S synchronizacji czasowej. Impulsy wyzwajające z układu S, które sterują zawór 8 ustala się tak, aby wstrzykiwanie gazu następowało w czasie od 0,1–5 ms przed zainicjowaniem wyładowania elektrycznego między elektrodami 1 i 2. Zainicjowanie impulsu prądu płynącego przez zwój 6 przewodnika prądu następuje jednocześnie z wyładowaniem elektrycznym pomiędzy elektrodami 1 i 2 lub w odstępie czasu nie większym niż 5 ms. W czasie wyładowania elektrycznego między elektrodami 1 i 2 w atmosferze gazów wstrzykniętych przez zawór 8 przechodzi gaz w stan plazmy oraz część materiału elektrody przechodzi również w stan plazmy. Po czym plazmy te miesza się i za pomocą pola magnetycznego wytwarzanego przez zwój 6 przewodnika wyrzuca się tę plazmę z przestrzeni międzyelektrodowej z prędkością 10^6 m/s. W czasie wyrzucenia plazmy następuje stygnięcie plazmy i synteza borazonu, a następnie jego kondensacja do postaci wysokodyspersyjnego aerozolu. Cząstki aerozolu osiadają się na podłożu umieszczonym na przeciw wylotu 7 w odległości od 50–100 cm, tworząc w temperaturze pokojowej ciekłą warstwę borazonu.

Cały ten proces powtarza się co 1–15 sek i po czasie 5–30 min otrzymuje się warstwę borazonu o grubości od 400 Å do kilku μ m.

Jak uwidoczniono na fig. 2 rysunku, urządzenie ma szczelną komorę 3 ceramiczną z ceramiki alundowej, wewnątrz której przeciwległe względem siebie i w regulowanej odległości od siebie znajduje się para elektrod 1 i 2 wykonanych z materiału przeznaczonego do reakcji to jest z tytanu. Przez otwór 7 w elektrodzie 1 doprowadzany jest w sposób ciągły gaz stanowiący mieszaninę metanu z wodorem. W przestrzeni między płaszczyznami czołowymi elektrod 1 i 2 znajduje się kanał 4 wyprowadzający produkty w kierunku radialnym z komory. Komora 3 wraz z elektrodami 1 i 2 umieszczona jest symetrycznie w polu elektromagnetycznym 5 prądu stałego tak, że kierunek linii sił pola magnetycznego jest równoległy do osi elektrod 1 i 2 i kierunku przepływu prądu elektrycznego. Elektrody 1 i 2 połączone są z baterią kondensatorów ładowanych ze źródła Z1 impulsów prądowych do napięcia niewystarczającego do samoistnego wywołania wyładowania elektrycznego między elektrodami 1 i 2. Celem wywołania wyładowania w odpowiednim czasie i z odpowiednią częstotliwością powtarzania doprowadza się impulsy wysokiego napięcia do jednej z par elektrod 1 i 2 przez układ S synchronizacji czasowej. Komora 3 wraz z elektrodami 1 i 2 otoczona jest w swej środkowej części, na wysokości przestrzeni między obiema elektrodami 1 i 2, jednym zwojem 6 przewodnika prądu w postaci chłodzonego pierścienia miedzianego z przerwą, przez który przepuszcza się impulsy prądu elektrycznego o natężeniu najlepiej kilkunastu kA z osobnej baterii kondensatorów ładowanych z oddzielnego źródła Z2 impulsów prądowych. Źródło Z2 i źródło Z1 zasilające elektrody 1 i 2 są połączone ze sobą poprzez układ S synchronizacji czasowej co zapewnia czasową zbieżność impulsów pola magnetycznego i impulsów wyładowania elektrycznego. Plazmę z gazu i z materiału dwóch elektrod 1 i 2 wytwarza się przez impulsowe wyładowanie elektryczne między tymi elektrodami poddając je przez przeciąg czasu trwania impulsu prądowego ścisaniu w impulsowym polu magnetycznym wytwarzanym przez zwój 6 tak, że oba impulsy prądowy i magnetyczny kończą się jednocześnie. Od momentu kończenia się impulsów pola magnetycznego i wyładowań elektrycznych przebiega w plazmie synteza chemiczna, kondensacja i rozprężenie się ściśniętej plazmy z prędkością nadźwiękową umożliwiając chłodzenie produktów syntezy plazmowej z szybkością nieosiągalną innymi sposobami. Rozprężająca się plazma reaguje z wybraną mieszaniną gazów, stosowaną jako ośrodek, wprowadzanym przez otwór 7 a w niektórych przypadkach stanowi substrat przepływający przez przestrzeń otaczającą elektrody 1 i 2. Produkt w postaci

aerozolu jest wyprowadzany z otoczenia elektrod 1 i 2 i skierowany do dalszej przeróbki, na przykład krystalizacji, lub wytworzenia warstw.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania trudnotopliwych materiałów w postaci drobnokrystalicznej polegający na wykorzystaniu wysokotemperaturowej i ciśnieniowej syntezy chemicznej oraz przemiany fazowej, w którym substratem reakcji chemicznej jest materiał przynajmniej jednej z elektrod i gaz w stanie plazmy, z n a m i e n n y t y m, że między elektrodami wytwarza się impulsowe wybuchowe wyładowanie elektryczne wytwarzające w przestrzeni między elektrodowej plazmę, którą się następnie poddaje ściskaniu impulsowym polem magnetycznym, które synchronizuje się z impulsami wyładowań elektrycznych, po czym plazmę rozpręża się po zakończeniu impulsu pola magnetycznego i wyładowania elektrycznego.

2. Urządzenie do otrzymywania trudnotopliwych materiałów w postaci drobnokrystalicznej, składające się z komory wewnątrz której umieszczone są co najmniej dwie elektrody usytuowane przeciwległe, z których co najmniej jedna jest źródłem substratu do reakcji plazmowej, z n a m i e n n e t y m, że komora (3) umieszczona jest symetrycznie w polu magnetycznym elektromagnesu (5) wewnątrz którego znajdują się co najmniej dwie elektrody (1 i 2) usytuowane przeciwległe i w regulowanej odległości, przy czym przestrzeń między płaszczyznami czołowymi elektrod (1 i 2) jest objęta pojedynczym zwojem (6) przewodnika prądu, połączonym ze źródłem (Z2) impulsów prądowych, które poprzez układ (S) synchronizacji czasowej jest połączony ze źródłem (Z1) impulsów prądowych, zasilających elektrody (1 i 2).

3. Urządzenie według zastrz. 2, z n a m i e n n e t y m, że elektroda (1) zaopatrzona jest w wlot (7) gazu, zaś w przestrzeni między powierzchniami czołowymi elektrod (1 i 2) usytuowany jest wylot (4) gazu.

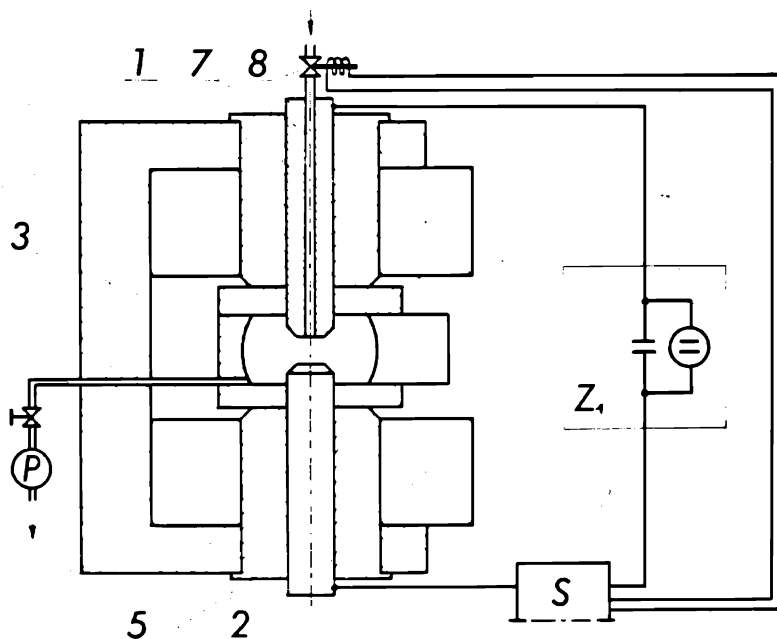


Fig. 1

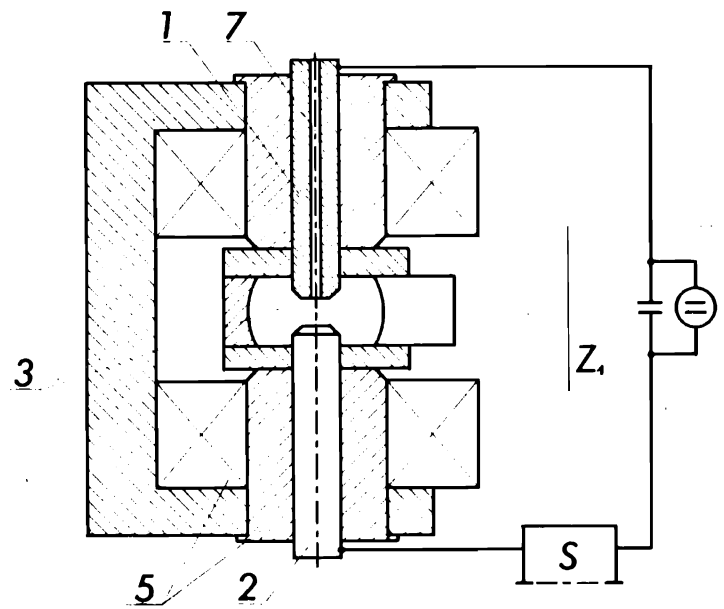


Fig. 2

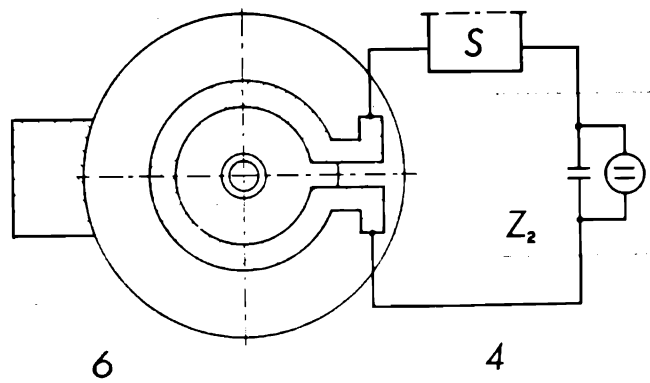


Fig. 3