



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 602 347 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **93116941.1**

51 Int. Cl.⁵: **C23C 8/06**

22 Anmeldetag: **20.10.93**

30 Priorität: **18.12.92 DE 4242967**

71 Anmelder: **MESSER GRIESHEIM GMBH**
Hanauer Landstrasse 330
D-60314 Frankfurt(DE)

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
22.06.94 Patentblatt 94/25

72 Erfinder: **Eschwey, Manfred, Dr.**
Alte Kalkumerstrasse 47
D-40489 Düsseldorf(DE)
Erfinder: **Klebe, Ulrich**
Am Vorstgraben 68
D-47647 Kerken / Aldekerk(DE)
Erfinder: **Schram, Jürgen, Dr.**
Schneiderstrasse 64
D-47798 Krefeld(DE)

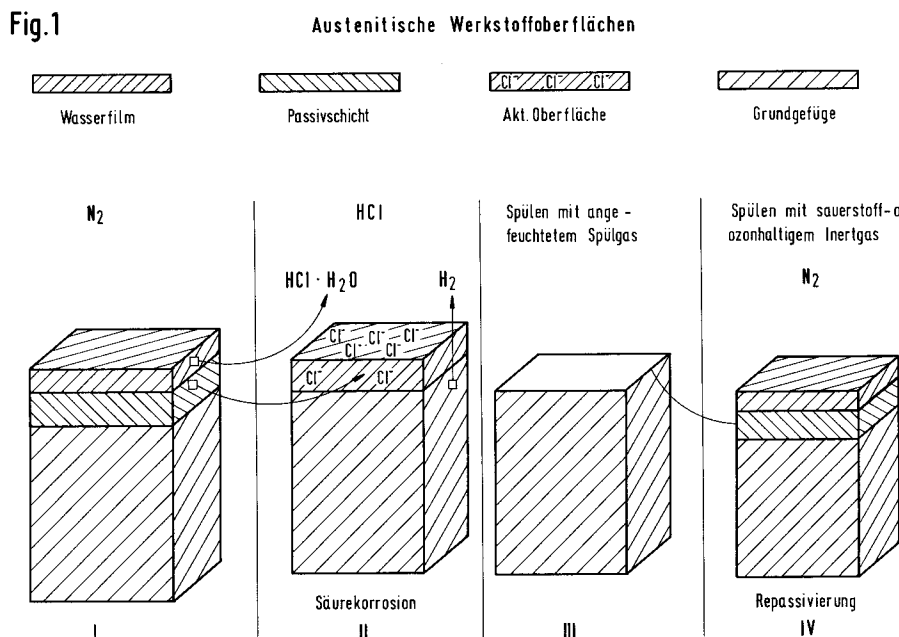
84 Benannte Vertragsstaaten:
AT CH DE FR GB IT LI NL

54 **Verfahren zum Spülen und Rekonditionieren von Transfersystemen.**

57 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Spülen und Rekonditionieren von Transfersystemen für korrosive (gasförmige) Medien aus passivierbaren Werkstoffen, wie zum Beispiel Austenite, oder Austenit-Ferrite.

korrosive Medien zu erhöhen und die Kontamination der Medien zu verringern, erfolgt die Rückbildung der durch ein korrosives gasförmiges Medium aktivierten Oberfläche in den passiven Zustand durch ein ozon-, sauerstoff- und/oder wasserdampfhaltiges Spülgas.

Um die Rückbildung von Transfersystemen für



EP 0 602 347 A1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Spülen und Rekonditionieren von Transfersystemen für korrosive Medien aus passivierbaren Werkstoffen.

Die Standzeit und Betriebssicherheit von Transfersystemen für korrosive i.d.R. gasförmige Medien, wie sie z.B. im Rahmen einer modernen Halbleiterfertigung eingesetzt werden (HCl, Cl₂, HF, HBr, NH₃ usw.) hängen häufig davon ab, inwieweit Korrosionsvorgänge verhindert werden können. Hierbei steht nicht nur die Standzeit im Vordergrund, sondern es geht vor allem auch um eine deutliche Verringerung der Kontamination der Prozeßmedien durch kritische Schwermetalle, die durch Korrosionsprozesse, z.B. in Rohrleitungssystemen mobilisiert werden und anschließend in hochsensible Anlagenteile oder Produkte gelangen können. Solche passivierbaren Transfersysteme bestehen üblicherweise aus metallischen Werkstoffen. In der Regel sind dies Stähle mit austenitischem Gefüge, wie austenitische Edelstähle bzw. austenitischen Gefügeanteilen, wie Austenit-Ferrite oder CrNi-Legierungen, CuNi-Legierungen oder dergleichen, deren begrenzte Beständigkeit gegenüber korrosiven Medien einzig und allein auf der Ausbildung dichter homogener Passivschichten von ca. 10µm beruht.

Bis heute stehen vielfältige Methoden zur Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit dieser passivierbaren Werkstoffe zur Verfügung.

Hierzu gehören:

- Veränderung der Werkstoffzusammensetzung
- Aufbau einer besonders widerstandsfähigen Passivschicht vor dem Ersteintritt durch Sauerstoff oder Fluor
- Verbesserung der Oberflächengüte z.B. durch Elektropolitur
- Günstigeres Freispülverhalten von Rohrleitungen und Komponenten durch minimierte Toträume
- Verzicht auf kaltverformte Teile.

Medienseitig versucht man die Korrosion durch intensives Trocknen und Spülen der passivierbaren Werkstoffoberflächen der Transfersysteme und durch verschärfte Anforderungen an die korrosiven in der Regel gasförmigen Medien, vor allem hinsichtlich deren Feuchtgehalte wie z.B. in HCl zu verhindern.

Insgesamt muß allerdings festgehalten werden, daß im Zusammenwirken sämtlicher Maßnahmen zwar eine deutliche Verbesserung der Standzeit erreichbar erscheint und z.T. auch realisiert wurde; allein die prinzipiellen Schwächen, passivierbarer z.B. austenitischer Werkstoffe gegenüber halogeninduzierten Korrosionsformen oder mit diesen vergleichbaren Korrosionsformen wie sie z.B. bei dem korrosiven Medium NH₃ entstehen, konnten nicht beseitigt werden, da korrosionsfördernde Fehlstellen im Gefügebau nie gänzlich auszuschließen

sind. Diese korrosionsfördernden Fehlstellen im Gefügebau entstehen auf Grund der Wechselwirkung von Passivschichten mit korrosiven Medien, z.B. mit HCl. Eine einwandfrei passivierte und getrocknete Oberfläche eines austenitischen Werkstoffes besteht aus einer dichten, sehr dünnen, homogenen Metalloxidschicht die hauptsächlich Chromoxide aufweist. Unter den technisch realisierbaren Trocknungsbedingungen ist diese Schicht zumindest mit einer monomolekularen Wasserschicht bedeckt (Fig.2/I). Kommt diese Schicht in Kontakt mit trockenem gasförmigen Chlorwasserstoff, so wird zunächst diese Wasserschicht abgetragen. Die Triebkraft dieser Reaktion ist die enorme Hydratisierungstendenz von HCl. Anschließend wird die ursprüngliche, reinoxidische Passivschicht in ein Gemisch aus Metallchloriden und Oxiden umgewandelt. Die Eisen- und Chromoxide sind dabei gegenüber dem korrosiven Medium HCl, insbesondere bei hohem HCl-Überschuß nur kinetisch nicht aber thermodynamisch stabil. Man nennt diesen Vorgang, der sich unter Sauerstoffausschluß vollzieht, Säurekorrosion (Fig.2/II). Die resultierende Metallhalogenoxidschicht verhindert eine weitere Auflösung des Metalls. Muß allerdings das Transfersystem oder Teile davon freigespült werden (z.B. bei Wartungsarbeiten oder bei Flaschenwechsel), so kann entsprechend der Intensität des eingeleiteten Spülvorgangs mit einem inerten Gas nur der an der Oberfläche adsorbierte Chlorwasserstoff abgetrieben werden. Einmal gebildete Metallhalogenide lassen sich - da im Werkstoffgefüge fest verankert - durch einfaches Spülen, auch mit noch so trockenem Stickstoff nicht entfernen (Fig.2/III). Kommt jetzt Luft als weiteres Medium hinzu (Sauerstoffkorrosion) - wird in Umkehrung der Metallhalogenidbildung die Passivschicht durch Hydrolyse und Oxidation rekonstruiert. Allerdings entsteht hierbei hydratisierter Chlorwasserstoff (Salzsäure), der zu einem "imperfekten" Aufbau der Passivschicht und damit zu schwerwiegenden Korrosionsfolgeschäden führt (Sauerstoffkorrosion Fig.2/IV). Die Korrosionsprodukte - in der Hauptsache Schwermetallchloride und Oxydchloride, die ihrerseits starke Korrosionspromotoren darstellen - sind flüchtig bzw. liegen z.T. in Aerosolform vor: Sie sind daher filtergängig. Bei der Wiederinbetriebnahme des Gasversorgungssystems können sie in hochsensible Anlagenteile gelangen.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zum Spülen und Rekonditionieren von Transfersystemen für korrosive Medien aus passivierbaren Werkstoffen zu schaffen, das es ermöglicht, die Standzeit der Transfersysteme zu erhöhen und die Kontamination der Medien zu verringern.

Ausgehend von dem im Oberbegriff berücksichtigten Stand der Technik ist diese Aufgabe

erfindungsgemäß gelöst mit den im kennzeichnenden Teil des Anspruches 1 angegebenen Merkmalen.

Vorteilhafte Weiterbildungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen angegeben.

Es hat sich überraschend gezeigt, daß durch den Einsatz von Spülmedien, die Sauerstoff und/oder Ozon und/oder Wasserdampf enthalten eine entscheidende Reduzierung des Schwermetallaustrags von Transfersystemen für korrosive Medien realisieren läßt, weil eine Rückbildung der durch ein korrosives gasförmiges Medium aktivierten Oberfläche in den ursprünglichen passivierten Zustand bewirkt wird. Diese prinzipielle Änderung der Vorgehensweise bei diesen Spül- und Konditionierungsschritten, während des Betriebes eines Transfersystems für korrosive Medien ist insofern überraschend, da der Stand der Technik auf den Einsatz immer reinerer, d. h. trockener und sauerstoffreicher Spülmedien abhebt.

Durch das erfindungsgemäße Spülen mit sauerstoff- und/oder ozon- und/oder wasserdampfhaltigen Spülgasen wird das Metallhalogenid mittels des Wasserdampfes in das entsprechende Hydroxid überführt. Der gebildete Halogen-Wasserstoff wird durch Hydratbildung abgeführt. Danach wird das Hydroxid mittels des trockenen Sauerstoffs oder Ozons in eine stabile passive Oxydschicht umgewandelt.

Die bevorzugten Bereiche für die erfindungsgemäßen Beimischungen O₂ erstrecken sich von 0.1 % bis 100 % und/oder von O₃ von 0.1 bis 100 g/m³ und/oder von Wasserdampf von 10ppm bis 100 %.

Durch das Spülgas Luft werden in besonders wirtschaftlicher Weise diese Vorteile erreicht.

Das Rekonditionieren der Metallhalogenid-Oberflächen kann durch eine ein- oder zweistufige Verfahrensweise vorgenommen werden:

Ausführungsbeispiel 1

Eine einwandfrei passivierte und getrocknete Oberfläche eines austenitischen Werkstoffes besteht aus einer dichten, sehr dünnen, homogenen Metalloxidschicht, die bei ca. 200 °C mit einer monomolekularen Wasserschicht bedeckt ist (Fig.1/I). Bei Kontakt mit einem trockenen gasförmigen halogenidhaltigen korrosiven Medium wird zunächst diese Wasserschicht abgetragen. Die Triebkraft dieser Reaktion ist die Hydratisierungstendenz von halogenidhaltigen korrosiven Medien. Anschließend wird die ursprüngliche, reinoxidische Passivschicht in ein Gemisch aus Metallhalogeniden und Oxiden umgewandelt (Fig.1/II). Die resultierende Metallhalogenoxidschicht verhindert eine weitere Auflösung des Metalls. Wird das Versorgungssystem oder Teile davon nun mit einem angefeuchte-

ten sauerstofffreien Spülgas freigespült, werden die Metallhalogenide in die entsprechenden Hydroxide umgewandelt. Gleichzeitig wird der gebildete Halogenwasserstoff durch Hydratbildung abgeführt (Fig.1/III). Es bildet sich eine metallisch blanke Werkstoff-Oberfläche. Die Repassivierung erfolgt durch das Spülen mit einem Gasgemisch, das neben einem inerten Trägergas ein gasförmiges Oxidationsmittel wie Sauerstoff oder Ozon enthält. Hierbei werden die Hydroxide größtenteils in die stabileren Oxide des jeweiligen Metalls überführt (Fig.2/IV).

Ausführungsbeispiel 2

Bei einer Temperatur zwischen Raumtemperatur und 400 °C eines sauerstoff- und wasserdampfhaltigen Spülgases (z.B. 20 % O₂; 100ppm H₂O) wird die Metallhalogenid-Oberfläche eines passivierbaren Werkstoffes rekonditioniert. Hierbei werden die Metallhalogenide in die entsprechenden Hydroxide umgewandelt, gleichzeitig der gebildete Halogenwasserstoff durch Hydratbildung abgeführt und die Hydroxide in Oxide des jeweiligen Metalls überführt. Durch die simultan ablaufende Oberflächenreaktion wird vorteilhaft der im Ausführungsbeispiel 1 beschriebene zweistufige Prozeß durch einen einstufigen abgelöst.

Wesentlich ist in jeden Fall, daß das Spülgas ein gasförmiges Oxidationsmittel, wie Sauerstoff oder Ozon enthält, das auch direkt in der Lage ist, die Metallhalogenide zu oxidieren.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Spülen und Rekonditionieren von Transfersystemen für korrosive (gasförmige) Medien aus passivierbaren Werkstoffen, wie zum Beispiel Austenite, oder Austenit-Ferite, dadurch gekennzeichnet, daß die Rückbildung der durch ein korrosives gasförmiges Medium aktivierten Oberfläche in den passiven Zustand durch ein ozon-, sauerstoff- und/oder wasserdampfhaltiges Spülgas bewirkt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Spülgas Luft ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur des Spülgases zwischen Raumtemperatur und 400 °C liegt.
4. Verfahren nach Anspruch 1 für metallhalogenid enthaltende Oberflächen, gekennzeichnet

durch eine zweistufige Verfahrensweise derart, daß zunächst das Metallhalogenid mittels eines Feuchtigkeit enthaltenden Spülgases in das entsprechende Hydroxid überführt wird, wonach das Hydroxid mittels eines trockenen, Sauerstoff oder Ozon enthaltenden Spülgases in eine stabile passive Oxidschicht umgewandelt wird.

5

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das korrosive gasförmige Medium eines aus der Gruppe HCl, Cl₂, HF, HBr, NH₃ ist. 10
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Spülgas 0,1 bis 100 Vol.% O₂, 0,1 bis 100 g/m³ O₃ und/oder 10ppm bis 100% Wasserdampf enthält. 15

20

25

30

35

40

45

50

55

4

Fig.1

Austenitische Werkstoffoberflächen

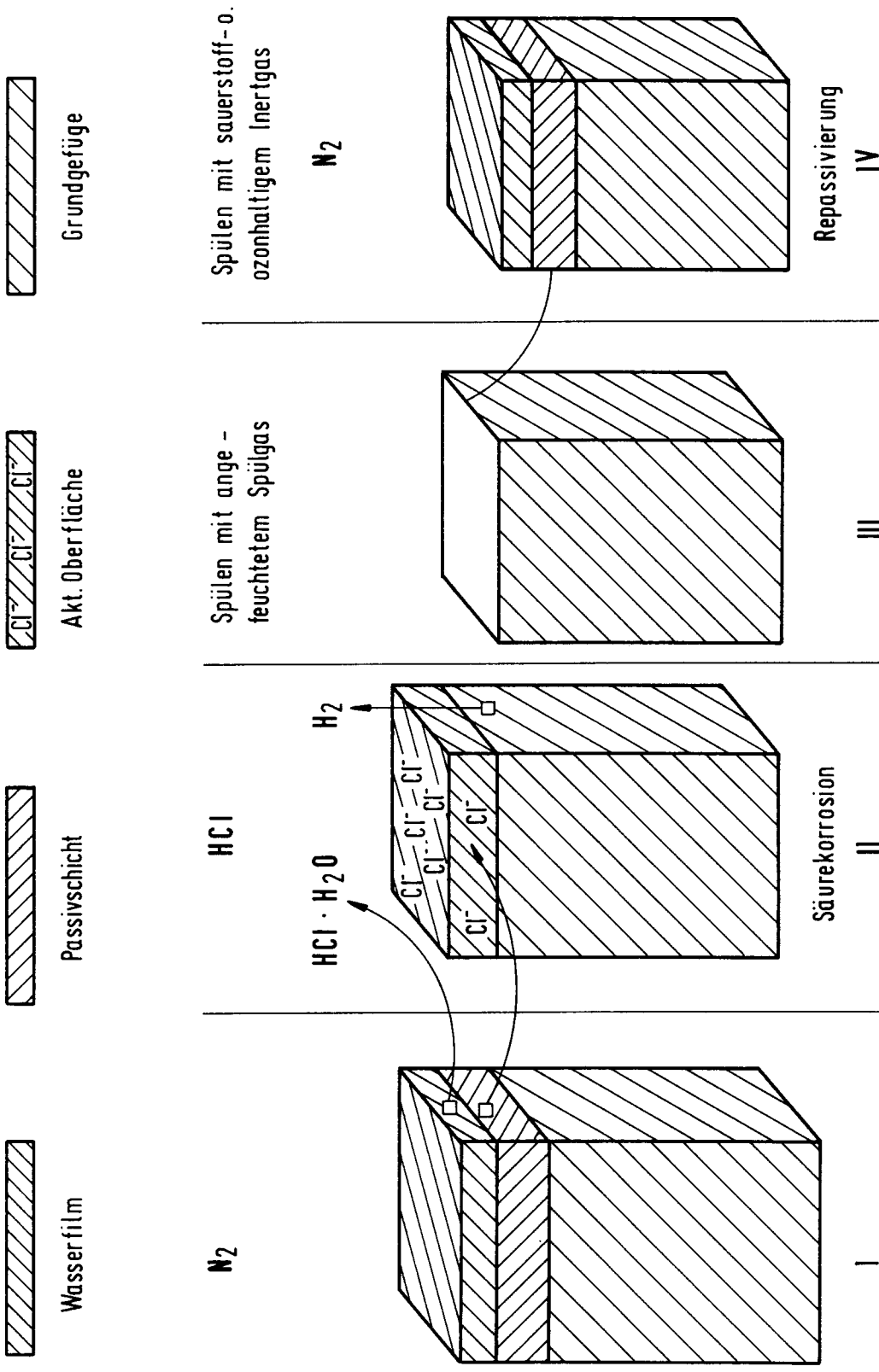
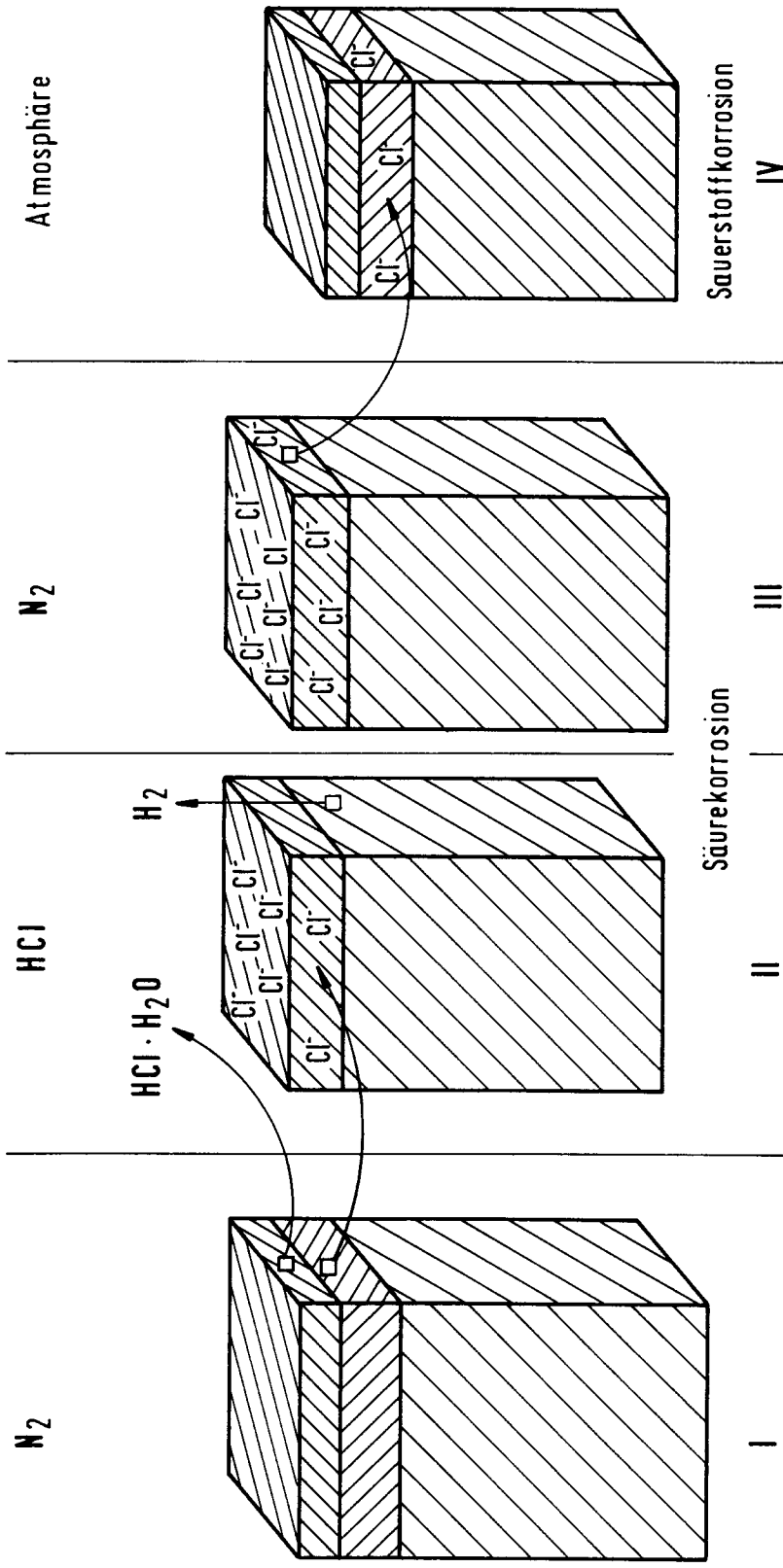


Fig. 2

Austenitische Werkstoffoberflächen



Mechanismen, die zur Mobilisierung kritischer Schwermetalle führen :





EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 93116941.1
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
A	<u>EP - A - 0 512 782</u> (THE BOC GROUP) * Spalten 1-4; Spalte 7, Zeilen 4-44 * ---	1, 3, 5, 6	C 23 C 8/06
A	<u>EP - A - 0 504 621</u> (UREA CASALE) * Ansprüche 1-3,5; Seite 2, Zeilen 5-16 * ---	1, 5, 6	
A	<u>EP - A - 0 168 609</u> (IBM) * Ansprüche * ---	1	
A	<u>US - A - 4 475 958</u> (MÜHLRATZER ET AL.) * Ansprüche 1,2,6; Zusammenfassung * -----	1, 6	
			RECHERCHIERTER SACHGEBIETE (Int. Cl.)
			C 23 C 8/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 15-03-1994	Prüfer KÖRBER
KATEGORIE DER GENANNTE DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			