



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

239487

(11) (B1)

(22) Přihlášeno 11 06 84
(21) PV 4382-84

(51) Int. Cl.⁴
C 30 B 29/20
C 30 B 35/00

(40) Zveřejněno 15 05 85

(45) Vydáno 15 04 87

(75)

Autor vynálezu

PERNER BOHUMIL ing. CSc., OHRAZENICE; HAVRDLÍK MIROSLAV; KVAPIL
JIRÍ ing. DrSc.; KVAPIL JOSEF ing. CSc., TURNOV; BOUČEK IVAN ing.,
MALÁ SKALA

(54) Způsob pasivace povrchu výrobků z taveného křemene

Způsob pasivace povrchu výrobků z taveného křemene, určených k teplotnímu zpracování vysoce čistého hydroxidu nebo oxidu hlinitého, zamezující znečištění zpracovávaného produktu difuzí křemíkem z nádoby z taveného křemene, čímž se spojí výhoda taveného křemene v jeho odolnosti proti náhlým změnám teploty a pasivitou korundových nádob, kde cíle je dosaženo tím, že hladký povrch výrobku z taveného křemene se nejprve vystaví působení směsi kyseliny fluorovodíkové a dusičné při teplotě 40 až 80 °C po dobu 5 až 120 min, načež se smočí ve vodném roztoku, obsahujícím 0,1 až 1 gramiont iontů hlinitých na 100 g vody při pokojové teplotě a potom se vystaví působení plynného amoniaku a konečně vyžíná při teplotě 100 až 1300 °C.

Vynález se týká způsobu pasivace povrchu výrobků z taveného křemene, určených k teplotnímu zpracování vysoce čistého hydroxidu nebo oxidu hlinitého a pro pěstování monokrystalů.

Při přípravě oxidu hlinitého vysoké čistoty (99,999 % Al_2O_3) se vychází většinou z hlinitých solí přečištěných rekrytalizací z vodných roztoků. Nejčastěji to bývá síran hlinitoamonný $(\text{NH}_4)\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, který se po vyčištění rozkládá buď tepelně v křemenných mísách při teplotě 1 100 až 1 200 °C na oxid hlinitý, nebo se působením plynného amoniaku přemění topochemickou reakcí na hydroxid hlinitý. Při prvním postupu vznikají velmi nežádoucí exhalace oxidu siřičitého a dochází k znečištění produktu vlivem difuze křemíku z nádoby při tepelném rozkladu. Při druhém postupu je vedlejším produktem nezávadný síran hlinitoamonný, který lze buďto recyklovat nebo využít jiným způsobem, například jako hnojivo. Vzniklý hydroxid hlinitý je třeba žíháním na teplotu 700 až 1 000 °C převést na oxid hlinitý. Toto se běžně provádí v nádobách z platiny, příp. je možné použít nádoby z čistého oxidu hlinitého. Oba materiály zajišťují dodržení vysoké čistoty žíhaného produktu, mají však tyto nevýhody. Platina je velmi drahá, čistý oxid hlinitý - korund je relativně také drahý a kromě toho snáší pouze pozvolné zahřívání i chlazení a i tak často dochází k jeho prasknutí. Tavený křemen je podstatně levnější a snáší rychlé změny teploty při zahřívání i chlazení bez nebezpečí prasknutí. Při žíhání ale dochází k difuzi křemíku z nádoby do kysličníku hlinitého, který se takto znečišťuje, což působí dále nepříznivě při jeho použití pro náročné účely, jako pro pěstování monokrystalů pro optické a laserové materiály, např. safír, rubín nebo yttritohlinitý granát. Znečištění křemíkem způsobuje vznik optických defektů a ovlivňuje nepříznivě spektrální vlastnosti monokrystalů.

Tento nedostatek nádob z taveného křemene lze odstranit podle vynálezu způsobem pasivace povrchu výrobků z taveného křemene, určených k teplotnímu zpracování vysoce čistého hydroxidu nebo oxidu hlinitého, jehož podstata spočívá v tom, že hladký povrch výrobku z taveného křemene se nejprve vystaví působení směsi kyseliny fluorovodíkové 20 až 40%ní a kyseliny dusičné 30 až 60%ní v poměru 3 : 1 až 1 : 3 objemových dílů při teplotě 40 až 80 °C po dobu 5 až 120 min, načež se smočí ve vodném roztoku, obsahujícím 0,1 a 1 gramiont iontů hlinitých na 100 g vody při pokojové teplotě a na to se vystaví působení plynného amoniaku a konečně vyžehne při teplotě 1 100 až 1 300 °C.

Povrch taveného křemene aktivovaný působením směsi kyselin fluorovodíkové a dusičné je schopen rovnoměrně absorbovat hlinité ionty z vodného roztoku a na takto absorbované hlinité ionty působí plynný amoniak za vzniku vysoce reaktivního hydroxidu hlinitého, který v následující operaci - žíhání na 1 100 až 1 300 °C zreaguje s aktivním povrchem taveného křemene za vzniku ochranné mulitové vrstvy o složení $72 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 28 \text{SiO}_2$ o tloušťce 0,1 až 10 μm . Takto upravené nádoby z taveného křemene spojují v sobě vysokou odolnost taveného křemene proti tepelným změnám s pasivitou povrchu, blízkou nádobám korundovým.

Příklad 1

Vnitřní povrch mísy z taveného křemene o průměru 160 mm a výšce 100 mm a tloušťce 5 mm byl vystaven působení směsi 2 obj. dílů kyseliny fluorovodíkové 35%ní a 1 obj. dílu kyseliny dusičné 50%ní při teplotě 70 °C po dobu 30 min. Potom byl povrch omyt destilovanou vodou a vysušen. Takto aktivovaný povrch byl smočen do roztoku síranu hlinitoamonného, obsahujícího 0,5 gramiontů hlinitých ve 100 g vody při teplotě 21 °C po dobu 10 min. Po oschnutí bylo na povrch působeno plynným amoniakem po dobu 10 min, načež byla nádoba vystavena zahřátí na teplotu 1 200 °C po dobu 2 hodin. Vytvořená ochranná vrstva mulitu o tloušťce 2 μm chránila surový vysoce čistý hydroxid hlinitý při žíhání na 800 °C před znečištěním křemíkem z nádoby tak, že hotový produkt, oxid hlinitý obsahoval křemíku méně než 2 ppm.

Příklad 2

Vnitřní povrch kelímku z čírého taveného křemene o průměru 100 mm a výšce 100 mm

o tloušťce stěny 2 mm byl vystaven působení směsi 1 obj. dílu kyseliny fluorovodíkové 40% a 1 obj. dílu kyseliny dusičné 60% při teplotě 80 °C po dobu 5 min. Potom byl povrch omyt destilovanou vodou a vysušen, načež byl smočen do roztoku síranu hlinitoamonného o obsahu 0,2 gramiontu iontů hlinitých na 100 g vody při teplotě 30 °C po dobu 10 min. Po oschnutí bylo na povrch působeno plynným amoniakem po dobu 10 min a potom byl kelímek zahřát na teplotu 1 300 °C po dobu 2 hodin. Vytvořila se vrstva mulitu o tloušťce 0,5 μ m, které chránila surový vysoce čistý hydroxid hlinitý při žhání v tomto kelímku od znečištění křemíkem difusí z kelímku tak, že vyžháný konečný produkt, oxid hlinitý obsahoval méně než 2 ppm křemíku.

PŘEDMĚT VYNALEZU

Způsob pasivace povrchu výrobků z taveného křemene, určených k teplotnímu zpracování vysoce čistého hydroxidu nebo oxidu hlinitého, vyznačený tím, že hladký povrch výrobku z taveného křemene se nejprve vystaví působení směsi kyseliny fluorovodíkové 20 až 40% a kyseliny dusičné 30 až 60% v poměru 3 : 1 až 1 : 3 objemových dílů při teplotě 40 až 80 °C po dobu 5 až 120 min a potom se smočí ve vodném roztoku, obsahujícím 0,1 až 1 gramiont iontů hlinitých na 100 g vody při pokojové teplotě, načež se vystaví působení plynného amoniaku a konečně vyžhává při teplotě 1 100 až 1 300 °C.