RZECZPOSPOLITA POLSKA

Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **215960**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **391501**

(22) Data zgłoszenia: **14.06.2010**

(51) Int.Cl.
C23C 14/35 (2006.01)
D06M 11/58 (2006.01)
A41D 13/00 (2006.01)

(54) **Sposób wytwarzania ceramicznych warstw na tkaninie**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
19.12.2011 BUP 26/11

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
28.02.2014 WUP 02/14

(73) Uprawniony z patentu:
AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE, Kraków, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:
RYSZARD MANIA, Kraków, PL
ELŻBIETA GODLEWSKA, Kraków, PL
KRZYSZTOF MARS, Kraków, PL
JERZY MORGIEL, Kraków, PL
ROBERT WOLAŃSKI, Kraków, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Barbara Kopta

PL 215960 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania ceramicznych warstw na tkaninie, pozwalający na uzyskanie tkanin przeznaczonych na odzież ochronną przeznaczoną do akcji ratowniczych podczas pożaru.

Z polskiego opisu patentowego nr PL 170157 znany jest sposób wytwarzania warstw o wysokiej twardości na dowolnym podłożu, który polega na tym, że powierzchnię elementu w dowolny sposób pokrywa się cienką warstwą metalu węglikotwórczego, a następnie element wygrzewa się. Wygrzewanie odbywa się w atmosferze dowolnego gazu pod ciśnieniem nie wyższym od 10^{-3} Pa, bądź w atmosferze dowolnego gazu obojętnego, w szczególności azotu, pod dowolnym ciśnieniem dla podłoża bogatego w węgiel, bądź też w atmosferze azotu dla podłoża bezwęglowego. Zakres temperatur wygrzewania elementu wynosi od 900K do temperatury topnienia bądź sublimacji podłoża, względnie do temperatury topnienia bądź sublimacji metalu warstwy.

Również z polskiego opisu patentowego nr PL 175964 znany jest sposób wytwarzania warstw ochronnych z azotku krzemu na węglikach spiekanych. Sposób polega na wygrzewaniu wyrobów i syntezie powłoki z fazy gazowej. Wyroby z węglików spiekanych ogrzewa się do temperatury 900-1250°C. Następnie do reaktora wprowadza się mieszaninę gazów o temperaturze otoczenia, złożoną z gazu obojętnego, azotu, wodorku krzemu oraz czystego amoniaku. Natężenia przepływu wynoszą odpowiednio: gazu obojętnego 5-20 moli/h, azotu 0,01-0,1 mola/h, SiH_4 $3\cdot10^{-4}$ - $30\cdot10^{-4}$ mola/h, amoniaku $7\cdot10^{-3}$ - $20\cdot10^{-3}$ mola/h. Proces syntezy prowadzi się przez 20-60 minut.

Z polskiego zgłoszenia nr P-382163 znany jest sposób wytwarzania cienkich warstw TiO_2 i target tytanowy. Sposób charakteryzuje się tym, że kołowy metaliczny target tytanowy, stanowiący katodę, umieszcza się na dystansującej kołowej przekładce, która jest wykonana z trudnotopliwego i elektrycznie przewodzącego materiału o grubości od 0,5 mm do 3 mm i średnicy nie większej niż 5 mm, po czym w procesie bombardowania jonowego i dodatkowo przez ograniczenie odprowadzania ciepła do układu chłodzenia katody, podgrzewa się target do temperatury co najmniej 773K i nanosi się warstwę materiału targetu w reaktywnej atmosferze tlenu o ciśnieniu poniżej 10^{-1} Pa na podłoża podgrzane do temperatury powyżej 370K, przy czym przed właściwym procesem rozpylania targetu uzdatnia się jego powierzchnię roboczą. Target ma szczelinę dystansującą w kształcie pierścienia, usytuowaną na obwodzie kołowej tarczy (T). Szczelinę dystansującą stanowi przestrzeń uformowana pomiędzy dolną powierzchnią tarczy (T) i dystansującą kołową przekładką (K), wykonaną z trudnotopliwego i elektrycznie przewodzącego materiału o grubości od 0,5 mm do 3 mm i o średnicy nie większej niż 5 mm, a powierzchnią chłodzącą magnetronu (M).

Ze zgłoszenia nr P-382758 znany jest sposób otrzymywania warstw za pomocą impulsowego procesu magnetronowego, w którym anomalne wyładowanie jarzeniowe w stanowisku próżniowym inicjuje się po wprowadzeniu gazu roboczego i po spolaryzowaniu targetu wykonanego z rozpylanego metalu, charakteryzuje się tym, że po osiągnięciu krytycznej wartości mocy wydzielanej w targecie, przy której ilość jonów materiału rozpylanego jest zdolna do podtrzymania wyładowania, wyłącza się dopływ gazu roboczego, a wyładowanie jarzeniowe podtrzymuje się wyłącznie jonami materiału rozpylanego, przy czym magnetron zasila się impulsami, pomiędzy którymi występuje przerwa o czasie mniejszym niż czas zaniku plazmy.

Sposoby te pozwalają jednak na uzyskanie twardych powłok na twardych podłożach w szczególności na narzędziach skrawających.

Obecnie warstwy metaliczne najczęściej nanoszone są na tkaniny ,przeznaczone na odzież ochronną techniką przyklejania cienkich folii, najczęściej aluminiowej. Znana jest również z literatury (J. Ziaja, J. Koprowska, J. Janukiewicz) metoda magnetronowego nanoszenia warstwy Zn-Bi na włókna z polipropylenu.

Z brytyjskiego opisu patentowego GB 796138 znany jest sposób metalizacji materiałów włókienniczych poprzez próżniowe naparowywanie. Materiał wygrzewany jest w temperaturze 100°C w celu zwiększenia przyczepności nanoszonego metalu. Przed naniesieniem metalu tkaninę można pokryć cienką warstwą naturalnej żywicy np. szelakiem lub kalafonią albo warstwą żywicy spolimeryzowanej. Przed rozpoczęciem metalizacji materiały włókiennicze, zawierające naturalne lub sztuczne włókna celulozowe poddaje się obróbce w celu zredukowania ich pęcznienia. Również przed metalizacją tkanina poddawana jest wygładzaniu, po czym nanosi się metaliczny wzór poprzez technikę drukowania na tkaninie pastą oporową rozpuszczalną w wodzie, a następnie prowadzi się proces metalizacji, a następnie wymywa się pozostałą pastę. Inna technika nanoszenia wzoru metalicznego

polega na drukowaniu na tkaninie roztworem lub emulsją z naturalnej lub syntetycznej żywicy nierozpuszczalnej w wodzie, nałożenie metalu, a następnie wymycie metalu z niezadrukowanych powierzchni. Przed metalizacją tkanina może być poddana wyładowaniu jarzeniowemu. Tkanina z naturalnej i regenerowanej celulozy w końcowym etapie wygrzewana jest w temperaturze 120-240°C, natomiast z pochodnych celulozy w temperaturze 120-190°C,

Z opisu patentowego nr CN 1978190 znany jest wielowarstwowy materiał w którym niekrystaliczna warstwa Si_3N_4 o grubości 0,6-1,0 nm znajduje się pomiędzy dwiema cienkimi warstwami Ti/TiN lub CrN/TiN. Taka wielowarstwowa powłoka otrzymywana jest poprzez naprzemienne nanoszenie z wielu targetów metodą kontrolowanego rozpylania magnetronowego.

Z polskiego opisu patentowego nr PL 163335 znane jest urządzenie wyposażone w ekranowaną wewnętrznie komorę pracy, wyposażoną w elektrody i tygiel z wsadem materiałowym, zamocowane w płycie dolnej tej komory oraz w komorę próżniową z działem elektronowym, połączone przewodem o osi symetrii wspólnej z osią symetrii obydwu komór, przy czym katodę stanowią trzy czasze zamocowane z możliwością wykonywania wewnątrz komory pracy ruchu planetarnego, charakteryzuje się tym, że jest wyposażone w nieruchomy pierścień o średnicy odpowiadającej 0,8-0,9 średnicy komory pracy, z wyprofilowaną na jego górnej powierzchni bieżnią, osadzony na wspornikach przymocowanych do dolnej płyty komory, na którym są wsparte krawędzie czasz przymocowanych za pomocą dwuczęściowych łączników do ułożyskowanego na płycie dolnej komory pracy koła zębatego sprzężonego z kołem napędzającym osadzonym na przepuście obrotowym przekładni. Na płycie dolnej komory są zamocowane także co najmniej dwa koła prowadzące do prowadzenia koła zębatego. Czasze są połączone z górnymi częściami łączników za pośrednictwem łożysk ślizgowych. Części górne i dolne łączników są połączone przegubami. Części dolne wszystkich łączników są połączone ze sobą co najmniej jednym pierścieniem o osi symetrii pokrywającej się z osią symetrii komory. Nadto na zewnętrznej ścianie komory są ewentualnie umieszczone cewki magnetyczne w układzie Helmholtza.

Sposób według wynalazku polega na tym, że na podłoże z tkaniny nanosi się techniką magnetronową ceramiczną warstwę nanokrystaliczno-amorficzną z azotku tytanu, chromu bądź innych metali wraz z azotkiem krzemu, przy czym do komory reakcyjnej wprowadza się argon z azotem, o stosunku ciśnień parcjalnych P_{N2}/P_{Ar} = 2,0-2,5, a proces nanoszenia warstwy prowadzi się w zakresie ciśnień reagentów od $5x10^{-3}$ do $8x10^{-2}$ mbar i temperaturze podłoża nie przekraczającej 0,15 wartości temperatury zredukowanej, która jest określana przez wartość ilorazu temperatury podłoża (w skali Kelvina) do temperatury topnienia nanoszonego materiału, przy czym katodę magnetronową będącą źródłem tytanu i krzemu, wykonuje się ze spieku, będącego roztworem stałym krzemu w tytanie z równomiernie rozmieszczonymi ziarnami krzemu o wielkości kilku mikrometrów W sposobie według wynalazku w miejsce tytanu można wprowadzić chrom lub inne metale.

Zamykając dopływ azotu do komory reakcyjnej i prowadząc dalej rozpylanie magnetronowe uzyskuje się na wcześniej otrzymanej warstwie ceramicznej warstwę metaliczną składającą się z metalu wchodzącego w skład azotku, tworzącego warstwę ceramiczną.

Sposób według wynalazku pozwala na nanoszenie na tkaniny warstw z materiałów ceramicznych, w którym jeden ze składników tworzy nanokrystality, a drugi fazę amorficzną.

Utworzona, na tkaninach z włókien aramidowych, sposobem według wynalazku powłoka podwyższa zdecydowanie ich odporność na strumień energii cieplnej. Strumień energii cieplnej o gęstości ok, 36 kW/m^2, ze źródła o temperaturze 600°C, przenika przez tkaninę np. typu Nomex w czasie kilku do kilkunastu sekund. Pokrycie tkaniny powłoką otrzymaną sposobem według wynalazku, korzystnie nc-TiN-a-Si_3N_4 pozwala na znaczne wydłużenie tego czasu z ok. 10 sekund do ok. 120 sekund, co w warunkach prowadzonej akcji ratowniczej jest nie do przecenienia. Ponadto ze względu na dobrą przyczepność powłok metalicznych do ceramiki (lepszą niż do tkanin) warstwa otrzymana sposobem wg wynalazku jest dobrym materiałem podłożowym do nanoszenia warstw metalicznych w celach ochrony radiacyjnej.

Powłoka zapobiega również gromadzeniu się ładunku elektrostatycznego na tkaninie, co ma znaczenie dla odzieży ochronnej wykorzystywanej w warunkach grożących wybuchem np. w obecności gazów łatwopalnych.

P r z y k ł a d 1

Mieszaninę mikroproszków, zawierającą 90% at tytanu i 10% at krzemu poddaje się homogenizacji, a następnie techniką prasowania na gorąco formuje spiek, który obrabia się mechanicznie nadając mu kształt katody do wyrzutni magnetronowej o średnicy 60 mm. Następnie w komorze próżniowej

umieszcza się materiał podłożowy z włókien aramidowych PBI/kevlar i odpompowuje się komorę do ciśnienia około $5x10^{-5}$ mbar, po czym wprowadza się argon do momentu osiągnięcia ciśnienia $2x10^{-2}$ mbar i uruchamia magnetron, korzystając z zasilacza impulsowego o częstotliwości 160 kHz. Równocześnie do komory wprowadza się azot, przy czym proces rozpylania reaktywnego kontroluje się tak, aby nie doszło do zatruwania targetu, gdyż wówczas radykalnie obniżyłaby się szybkość procesu nanoszenia warstwy. Proces nanoszenia warstwy nanokrystaliczny Ti**N** - amorficzny Si_3**N_4** rozpoczął się po osiągnięciu ciśnienia parcjalnego azotu ok, $6x10^{-2}$ mbar, przy czym w celu otrzymania nanokrystaliczno-amorficznej mikrostruktury warstwy, w trakcie procesu kontroluje się i stabilizuje temperaturę materiału podłożowego, tak aby nie przekraczała wartości 150°C.

P r z y k ł a d 2

Po naniesieniu warstwy nanokrystalicznego Ti**N** z amorficznym Si_3**N_4** na tkaninę PBI/kevlar, jak w przykładzie 1, zamknięto dopływ azotu do komory reakcyjnej i kontynuowano proces rozpylania magnetronowego. Zmiana składu gazu w strefie reakcji powoduje osadzanie warstwy metalicznej Ti_xSi_y. W ten sposób na powierzchni tkaniny otrzymuje się powłokę dwuwarstwową z ceramiczną warstwą wewnętrzną i metaliczną warstwą zewnętrzną. Pomiędzy warstwami wytwarza się obszar gradientowy spowodowany malejącym stężeniem azotu. Obszar gradientowy korzystnie wpływa na przyczepność warstwy zewnętrznej.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania ceramicznych warstw na tkaninie wykorzystujący technikę rozpylania magnetronowego, **znamienny tym**, że na podłoże z tkaniny nanosi się techniką magnetronową ceramiczną warstwę nanokrystaliczno-amorficzną z azotku tytanu, chromu bądź innych metali wraz z azotkiem krzemu, przy czym do komory reakcyjnej wprowadza się argon z azotem, o stosunku ciśnień parcjalnych P_{N2}/P_{Ar} = 2,0-2,5, a proces nanoszenia warstwy prowadzi się w zakresie ciśnień reagentów od $5x10^{-3}$ do $8x10^{-2}$ mbar i temperaturze podłoża nie przekraczającej 0,15 wartości temperatury zredukowanej, która jest określana przez wartość ilorazu temperatury podłoża do temperatury topnienia nanoszonego materiału, przy czym katodę magnetronową będącą źródłem tytanu i krzemu, wykonuje się ze spieku, będącego roztworem stałym krzemu w tytanie z równomiernie rozmieszczonymi ziarnami krzemu o wielkości kilku mikrometrów.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że po naniesieniu warstwy ceramicznej wyłącza się dopływ azotu do komory reakcyjnej i prowadzi się dalej rozpylanie magnetronowe uzyskując na wcześniej otrzymanej warstwie ceramicznej warstwę metaliczną składającą się z metalu wchodzącego w skład azotku, tworzącego warstwę ceramiczną.

Departament Wydawnictw UP RP
Cena 2,46 zł (w tym 23% VAT)