



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 214 314

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 04 11 80
(21) PV 7433-80

(11)

(B1)

(51) Int. Cl. H 01 L 21/00

(40) Zveřejněno 15 09 81

(45) Vydáno 01 06 84

(75)

Autor vynálezu HOLÝ ZDENĚK ing., MACHALA FRANTIŠEK, ROŽNOV POD RADHOŠTĚM,
ČIHÁK JOSEF RNDr., VSETÍN

(54)

Způsob čištění a povrchové oxidace součástek z titanu nebo tantalu

Vynález se týká způsobu čištění a povrchové oxidace součástek z titanu nebo tantalu, zejména pro aplikaci v korozivním prostředí, zvláště v biomedicíně ve spojení s polovodičovými prvky, popřípadě v elektrotechnice a chemii. Po mechanickém opracování se součástky z titanu nebo tantalu postupně čistí dvoj až pětinasobným vyvařením v destilovaném trichloretylenu. Po osušení se leptají po dobu 100 až 120 sekund ve směsi kyseliny sírové a destilované vody zahřáté na teplotu 100 - 130 °C. Po omytí v deionizované ultrafiltrované vodě se opláchnou v acetonu nebo etylalkoholu denaturovaném acetonem nebo benzinem.

Uvedeného postupu může být použito pro zvýšení adheze lepidel nebo laků aplikovaných na součástky z titanu nebo tantalu.

Vynález se týká způsobu čištění a povrchové oxidace součástek z titanu nebo tantalu, zejména pro aplikaci v korozivním prostředí, zvláště v biomedicině ve spojení s polovodičovými prvky, popřípadě v elektrotechnice a chemii.

Titan a tantal jsou vzhledem ke své dobré korozní odolnosti velmi často používány pro zhotovení součástek, které přichází do styku s korozním prostředím, například fyziologickým roztokem a desinfekčními a sterilizačními prostředky při aplikaci v biomedicině, nebo s agresivními činidly v elektrotechnice, chemii případně ve farmaceutickém průmyslu. Za účelem dosažení ještě lepších korozních odolností, jsou součástky z titanu a tantalu někdy pokrývány různými vrstvami jiných kovů, nebo jsou na jejich povrchu vytvořeny vrstvy kysličníků, nitridů, karbidů, fosfátů a boridů a to přímo vhodnou chemickou reakcí se základním materiálem součástky zhotovené z titanu nebo tantalu. Také bývá využíváno řady kombinací oxidů, karbidů, fosfátů nebo boridů a nitridů.

Je známo několik postupů na vytváření těchto povrchových vrstev, jejichž vlastnosti jsou pak do značné míry závislé především na zvoleném technologickém postupu a předchozí přípravě povrchu. Nejčastěji jsou vytvářeny oxidační vrstvy a to buď prostým žíháním titanu na vzduchu nebo za přítomnosti oxidačních roztoků, kysličníku chromového nebo kyseliny dusičné. U titanu je také velmi často aplikována anodická ochrana v prostředí kyseliny sírové, solné, fosforečné, mravenčí nebo šťavelové, případně je použito kyseliny chromové nebo boritanu amonného. U titanu jsou ještě používány postupy nitridace, a to žíháním v čistém dusíku při teplotě 800 až 1000 °C, nebo v proudu disociovaného čpavku. Součástka z titanu je pak dále žíhána v argonu nebo vakuu.

Cementace titanu je prováděna žíháním za přítomnosti dřevěného uhlí nebo grafitu v prostředí argonu nebo metanu a propanu, případně ve vakuu. Je možná i cementace v roztavených kyanidech. Velmi často je prováděno elektrolytické boridování nebo žíhání v práškovém boru ve vakuu, při teplotě okolo 1050 °C, nebo ve směsi roztaveného boraxu a karbidu boru. Zřídka kdy bývá u titanu prováděno fosfátování.

U tantalu jsou vytvářeny hlavně oxidační vrstvy žíháním na vzduchu při teplotách do 1000 °C nebo za přítomnosti oxidačního činidla, podobně jako u titanu.

Jiné typy vrstev jsou u tantalu používány řídce. Postup jejich vytváření je podobný jako u titanu, zpravidla při vyšších teplotách. Před oxidací, nitridací nebo cementováním a fosfátováním je titanová nebo tantalová součástka odmašťována v běžných organických rozpouštědlech, například lihu, acetonu, toluenu nebo trichloretylenu, případně jsou součástky krátkodobě ponořeny do roztoku kyseliny dusičné a kyseliny fluorovodíkové o koncentracích do 20 %, při teplotě okolí do 25 až 30 °C.

Nedostatkem výše uvedených postupů je zpravidla vznik velmi tvrdé a křehké vrstvy a to zvláště v případě nitridování, cementování a fosfátování. Tyto postupy navíc vyžadují dodatečné žíhání v argonu nebo vakuu, dochází často k absorpci vodíku a tím i ke zkřehnutí základního materiálu. Dochází k odlupování vrstev a to zvláště v důsledku vytvoření nerovnoměrné tloušťky vrstvy. Postupy jsou velmi náročné, jsou nutná rozsáhlá a složitá technolo-

gická zařízení. Jsou používány vysoce agresivní lázně na bázi kyselin a to zvláště kyseliny fluorovodíkové, která vytváří zvláště zdraví škodlivé výpary. Při oxidaci je nutné poměrně dlouhodobé žíhání v pecích, buď se speciální atmosférou nebo za přítomnosti oxidačních činidel a je nutné složité a drahé technologické zařízení. Vytvořené vrstvy jsou velmi často křehké, odlupují se, nemají potřebnou trvanlivost, rovnoměrnou tloušťku a homogenní strukturu.

Postup čištění je zpravidla výrazně oddělen od celého technologického procesu a je obvykle velmi málo účinný, takže vzniklá vrstva je nehomogenní, tloušťka vrstvy není po celém povrchu rovnoměrná. Žíhací procesy jsou obvykle voleny především s ohledem na vytvoření potřebné vrstvy v krátkém čase a proto nejsou optimální z hlediska dosažení kvalitní struktury základního materiálu součástky, zhotovené z titanu nebo tantalu, a z hlediska odstranění vnitřního mechanického pnutí, což je zvláště důležité pro dosažení dlouhodobé stability, například ve spojení s polovodičovými prvky, tenzometry, teploměry atd.

Je velmi obtížné dosažení předem požadované tloušťky vrstvy, jen v omezené míře je možná kontrola nárůstu vrstvy během technologického postupu. Velmi často dochází k velkému zhrubnutí zrna základní struktury titanu nebo tantalu a to v důsledku dlouhodobého překročení rekrytalizačních teplot.

Velmi obtížné je vytváření zvláště tenkých oxidačních vrstev, které jsou zvláště mechanicky, chemicky i fyzikálně mimořádně stabilní a odolné.

Tyto nedostatky odstraňuje postup podle vynálezu. Podstata způsobu čištění a povrchové oxidace součástek z titanu nebo tantalu podle vynálezu spočívá v tom, že po mechanickém opracování jsou postupně čištěny dvoj až pětinasobným vyvařením v destilovaném trichloretylenu. Po osušení se následovně leptají po dobu 10 až 120 sekund ve směsi kyseliny sírové a destilované vody v poměru 1 : 3 až 1 : 10, zahřáté samovolným reakčním teplem a udržované na teplotě 100 až 130 °C. Po oplachu v proudu deionizované ultrafiltrované vody nebo destilované vody následuje oplach v acetonu nebo v etylalkoholu denaturovaném acetonem nebo benzínem a v bezprašném prostředí jsou zbytky acetonu nebo etylalkoholu okamžitě odstraněny z povrchu součásti prudkým ofoukáním bezprašným vzduchem nebo dusíkem. Součásti jsou ukládány do křemenného zásobníku, ve kterém se žíhají v bezprašném prostředí na vzduchu při teplotě 400 až 800 °C po dobu 5 až 120 minut, přičemž se vizuálně kontroluje interferenční barva součástky. Po dosažení požadované interferenční barvy odpovídající požadované tloušťce oxidační vrstvy se zásobník se součástkami ihned vyjme z pece a nechá vychladnout na vzduchu. Před žíháním v bezprašném prostředí na vzduchu při teplotě 400 až 800 °C po dobu 5 až 120 minut jsou součástky žíhány ve vakuu při teplotě 400 až 850 °C po dobu 5 až 90 minut.

Předností způsobu čištění a povrchové oxidace součástek z titanu nebo tantalu podle vynálezu je především velmi jednoduchý, rychlý, účinný a energeticky nenáročný technologický proces, který je možné aplikovat v běžných laboratorních podmínkách stejně jako ve výrobních a experimentálních provozech s minimálními nároky na jednocílové zařízení. Je využito zařízení a technologických prostředků běžného komerčního charakteru.

Předností je jednoduchý a velmi účinný čistící proces, který zaručuje dokonalé odmaštění a zbavení součástek povrchových nečistot. Současně je dosaženo leptáním vysoké kvality povrchu a odstranění mechanicky narušené vrstvy materiálu po třískovém obrábění. Je dosaženo částečné předoxidace povrchu součástek z titanu nebo tantalu. Tím je zaručen rovnoměrný a definovaný další nárůst oxidačních vrstev během dalšího technologického procesu.

Je použito běžných látek normální technické čistoty, které nemají extrémně nepříznivý vliv na životní prostředí. Krátkodobé žíhání ve vakuu zaručuje další definovaný nárůst oxidačních vrstev a vede k odstranění mechanického pnutí ve vnitřní struktuře součástek zhotovených z titanu nebo tantalu, je dosaženo uvolnění plynů absorbovaných v titanu nebo tantalu, zvláště pak kyslíku, vodíku a dusíku, což má velmi příznivý vliv na fyzikální vlastnosti materiálu a jeho mikrostrukturu. Následné žíhání na vzduchu umožňuje již snadnou kontrolu konečného nárůstu oxidační vrstvy a kontrolu jejich tloušťek podle náběhu interferenčních barev. Uvedeným postupem je dosaženo nárůstu homogenních oxidačních vrstev, fyzikálně i chemicky stabilních, s vysokou adhezí k základnímu materiálu. Je dosaženo esteticky vzhledného a vysoce kvalitního hladkého povrchu, v různých odstínech barev, např. u titanu od žluté, oranžové, modré fialové, modrozelené, žlutozelené, žluté a šedé. Oxidací je mimo to dosaženo zviditelnění skrytých defektů a strukturálních poruch na povrchu součástky nebo v blízkosti povrchu. Je umožněna snadná kontrola čistoty povrchu součástky. Tím je dosaženo možnosti vyřazování vadných součástek ještě před montáží polovodičového prvku a tím i snížení výmětnosti hotových výrobků.

Způsob čištění a povrchové oxidace součástek z titanu nebo tantalu spočívá především ve velmi účinném čistícím procesu. Opakovaným vyvaňováním v destilovaném trichloretylenu je povrch součástek zbaven všech hrubších mechanických nečistot a organických látek, zvláště zbytků olejů po třískovém obrábění, mastnoty. Po volném osušení jsou součástky okamžitě leptány ve zředěné kyselině sírové v poměru 1 : 3 až 1 : 10 při teplotě 100 až 130 °C. Po dobu 10 až 120 sekund probíhá velmi intenzivní čistící proces, během kterého jsou součástky zbaveny posledních stopových nečistot. Povrch součástek je zbaven leptáním i jehlových otřepů, jsou zmírněny případné rýhy na povrchu součástek. Je sleptána povrchová vrstva materiálu, která byla mechanicky narušena při třískovém obrábění. Zbytků leptadla zbavuje součástky následně opláchnutí a odstranění zbytků rozpouštědla prudkým ofoukáním bezprašným vzduchem nebo dusíkem zabrání tvorbě odparků, které by byly další příčinou defektů a nehomogenit oxidové vrstvy. Současně začíná probíhat oxidační proces, který vytváří základ rovnoměrné oxidační vrstvy. Příprava povrchu za standardních podmínek zaručuje vysoce kvalitní povrch pro další technologické operace. Případné žíhání ve vakuu při teplotě 400 až 800 °C po dobu 5 až 90 minut umožňuje především zbavit součástky vnitřního pnutí, dosažení homogenní mikrostruktury a je hlavně docíleno uvolnění plynů, kyslíku, dusíku a vodíku, absorbovaných v základním materiálu. Tím je dosaženo zlepšení vlastností materiálu. Uvolněním plynů, zvláště kyslíku, dochází k poklesu vakua a další pozvolné povrchové oxidaci součástek. Žíhání na vzduchu při teplotě 400 až 800 °C po dobu 5 až 120 minut dokončuje celý technologický proces, nárůstem zbytků požadované tloušťky oxidační vrstvy. Během žíhání na vzduchu je možná snadná vizuální

kontrola nárůstu oxidační vrstvy podle změny interferenčních barev a okamžité zastavení žíhání a tím i další zvětšování tloušťky oxidační vrstvy. Relativně nízká teplota žíhání součástek na vzduchu zaručuje nepřekročení rekrytalizační teploty a tím i zachování původně dosažené mikrostruktury titanu nebo tantalu, a to i při delší době žíhání, tedy při dosahování případného nárůstu silnějších oxidačních vrstev.

Vizuální kontrola je možná podle referenčních vzorků, čímž je dosaženo relativně vysoké přesnosti kontroly tloušťky oxidační vrstvy.

Jako příklad praktického provedení podle vynálezu bude popsán postup oxidace titanových součástek.

Titanové součástky se uloží do skleněného košíčku a vloží se do kádinky s horkým destilovaným trichloretylenem, kde se vyvaří cca po dobu 1 min., pak se součástky v košíčku přenesou do druhé a pak do třetí kádinky, vždy s čistým rozpouštědlem. Odmaštěné součástky se v digestoři vysypou na filtrační papír, kde se nechají volně usušit. Odmaštěné součástky se mohou dlouhodobě skladovat ve skleněných prachotěsných zásobnících.

Do skleněné kádinky se připraví leptací směs složená z 6 dílů koncentrované kyseliny sírové /min. 96 %/ a jednoho dílu deionizované vody. Slitím deionizované vody s kyselinou sírovou se leptací směs samovolně zahřeje na teplotu 100 až 120 °C. Kádinka s leptací směsí se uloží na elektrický ohřívač, který udržuje teplotu lázně v průběhu následujícího leptání. Odmaštěné titanové součástky se uloží do skleněných košíčků tak, aby se navzájem nedotýkaly a postupně se vkládají do 100 až 120 °C teplé leptací směsi na dobu 30 až 40 sekund, odkud se ihned přenesou pod sprchu tekoucí deionizované vody, kde se nechají promývat cca po dobu 1 min. Oleptané a omyté součásti se ve skleněném košíčku smočí v kádince s čistým acetone a vysypou se do další skleněné nádoby s čistým acetone, odkud se pomocí pinzety jednotlivě vyjímají. Zbytky kapek acetonu se ze součástek jednotlivě odstraní prudkým ofoukáním proudem bezprašného dusíku. Oleptané součástky se uloží do křemenného žíhacího zásobníku tak, aby funkční strana součástek byla v zásobníku směrem nahoru a aby se součástky navzájem nedotýkaly. Zásobník se součástkami se zasune do žíhací pece vyhřáté na teplotu 600 ± 20 °C, kde se nachází oxidovat po dobu 20 ± 5 min. V průběhu žíhání se kontroluje růst oxidové vrstvy pomocí postupně nabíhajících interferenčních barev. Po dosažení požadovaného stupně oxidové barvy u celého souboru součástek /např. tmavě modré/ se vyjme křemenný zásobník se součástkami, položí se na ohnivzdornou podložku, na které se nechají samovolně vychladnout na pokojovou teplotu. Takto oxidované součástky se přeloží např. do skleněného prachotěsného skladovacího zásobníku, ve kterém se předávají na další zpracování. Uvedeným způsobem se obdrží souvislá vysoce homogenní oxidová vrstva s minimálním rozptylem tloušťky oxidů na součástce mezi jednotlivými součástkami. Rozptyly v tloušťkách oxidů se pohybují v rozmezí 1 až 10 nm.

Uvedného postupu povrchové úpravy součástek z titanu nebo tantalu může být s výhodou použito i pro zvýšení adheze lepidel nebo laků aplikovaných na uvedené součástky. U některých výrobků jsou kladeny extrémní požadavky na kvalitu a dlouhodobou stálost vyrobeného

lepeného spoje i při jeho stálém mechanickém namáhání. Např. u lepených mechanicko elektrických převodníků - snímačů síly nebo tlaku i nepatrný posuv přilepeného aktivního prvku nebo i změny povrchového pnutí ve styčných slepených plochách již výrazně mění původní vlastnosti, čili výchozí výstupní parametry dané měrné soustavy. Povrchovou úpravou součástí dle uvedeného postupu se zlepší stabilita povrchových vlastností nosné součástky a výrazně se zvýší adheze lepidla, čímž se zlepší kvalita a hlavně stálost, dlouhodobá životnost těchto výrobků, které často pracují ve vlhkém nebo korozivním prostředí.

Při aplikacích uvedeného postupu pro následující povrchovou úpravu součástí z titanu nebo tantalu se zvýší adheze povrchové vrstvy a tím i její odolnost proti korozi, případně mechanická pevnost při namáhání.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob čištění a povrchové oxidace součástí z titanu nebo tantalu, vyznačený tím, že součástky se po mechanickém opracování postupně čistí dvoj až pětinasobným vyvařením v destilovaném trichloretylenu, po osušení se následovně leptají po dobu 10 až 120 sekund ve směsi kyseliny sírové a destilované vody v poměru 1 : 3 až 1 : 10, zahřáté samovolným reakčním teplem a udržované na teplotě 100 až 130 °C, načež se omyjí v proudu deionizované ultrafiltrované vody nebo destilované vody a potom opláchnou v acetonu nebo v etylalkoholu denaturovaném acetonem nebo benzínem a v bezprašném prostředí jsou zbytky acetonu nebo etylalkoholu okamžitě odstraněny z povrchu součástí prudkým odoukáním bezprašným vzduchem nebo dusíkem, pak se součástky ukládají do křemenného zásobníku, ve kterém se žíhají v bezprašném prostředí na vzduchu při teplotě 400 až 800 °C po dobu 5 až 120 minut, přičemž se vizuálně kontroluje růst interferenčních barev součástí a po dosažení požadované interferenční barvy, odpovídající požadované tloušťce oxidační vrstvy, se zásobník se součástkami ihned vyjme z pece a nechá vychladnout na vzduchu.
2. Způsob čištění a povrchové oxidace součástí z titanu nebo tantalu podle bodu 1, vyznačený tím, že před žíháním v bezprašném prostředí na vzduchu při teplotě 400 až 800 °C po dobu 5 až 120 minut, jsou součástky žíhány ve vakuu při teplotě 400 až 850 °C po dobu 5 až 90 minut.