

Plasmová nitridace – teorie a praxe

Jiří STANISLAV – HT-PROGRES, s.r.o.,
BODYCOTE Česká republika, LIBEREC

1. Úvod

Technologie nitridace v plazmě je proces probíhající ve vakuu za asistence nízké ionizovaného plazmatu anomálního doutnavého výboje. Elektrický stejnosměrný výboj umožňuje fyzikálním způsobem disociovat plynné prostředí za podmínek, kdy při klasickém zpracování v plynu by k aktivitě prostředí ještě nedošlo. Tohoto efektu lze s výhodou využít. Lze používat různé plyny (N_2 , Ar, H_2 , C_3H_8 ...) u nichž termické štěpení molekul během nitridace nepřichází vůbec v úvahu, a nebo z nitridačního procesu zcela vyloučit čpavek.

Na obr. č. 1 je znázorněn graf hmotového spektra výskytu jednotlivých iontů čpavku během procesu nitridace při teplotě 510 °C po dobu 6 hodin, a tyto hodnoty jsou porovnány se spektrem atmosféry bez výboje. Srovnáním obou spekter lze stanovit tvorbu jednotlivých iontů při disociaci čpavku výbojem a při disociaci termické. Je zřejmý významný rozdíl a tento rozdíl specifikuje i celý proces nitridace v plazmě. Aktivace částic pro difuzi dusíku je ve výboji nesrovnatelně vyšší a proto i aktivovaný potenciál dusíku je vyšší než u nitridace v plynu. Tento rozdíl ovlivňuje rychlost procesu a je jednou z hlavních výhod plasmy.

Na druhé straně fyzikální podstata procesu má nevýhodu v tom, že tam kde není plyn disociován elektrickým výbojem, k nitridaci vůbec nedochází, a dále že nitridační pole a jeho geometrie je ovlivňována katodovým temným prostorem. Vlastnosti katodového temného prostoru jsou ovlivňovány řadou fyzikálních veličin, např. hmotností částic, proudovou hustotou, potenciálem na katodě atd. Jedná se tedy o velice složitý proces, vyžadující zvláštní znalosti.

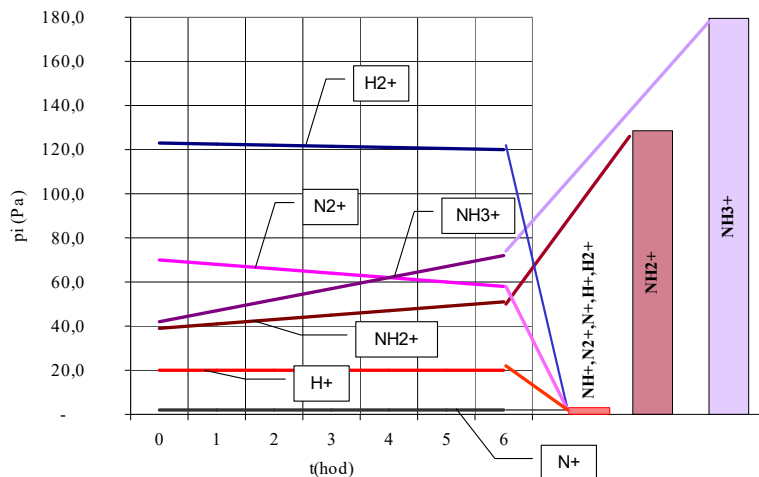
Existuje řada teoretických prací, které vysvětlují fyzikálně-chemických průběh procesů na katodě. I když celá řada teorií se doplňuje nebo si i odporuje, je zřejmé, že výsledné reakce jsou závislé:

- na parametrech elektrického výboje (energie iontů, hustota iontového proudu ...)
- na typu použitých plynů (disociační potenciál, chemická aktivita ...)
- na makro fyzikálních vlastnostech prostředí (teplota, tlak ..)
- na katodovém materiálu a stavu povrchu (emise elektronů ...)

Z hlediska uživatelského se jedná o veličiny, které je nutno převést na hodnoty regulovatelné a kontrolovatelné. Např. napětí, proud, délka pulsu, průtok plynu, tlak, čas atd.

Další výhodou procesu v plazmě je vlastní aktivace povrchu součástí trvalým tokem energetických iontů na katodu. Dochází k výraznému „samočisticímu“ efektu a povrch se stává atomárně čistým a bez difusních bariér. Rovněž nepřítomnost kyslíku, nebo výrazná schopnost rozštěpeného vodíku vázat kyslík na sebe znamená, že proces probíhá bezoxidicky a bez vedlejších chemických reakcí. Nezanedbatelnou roli kromě aktivity fyzikální hraje rovněž aktivita chemická. Účast vodíkových iontů H^+ , H_2^+ o energii několika eV zajišťuje extrakci Fe,

popř. dalších prvků z kyslíčkových vazeb a to buď redukčním nebo disociačním mechanismem.



Obr.č. 1 Naměřené hodnoty hmotového spektra atmosféry nedisociovaného čpavku NH_3 s výbojem a bez výboje při celkovém tlaku $p_T=320 \text{ Pa}$ (měřeno přístrojem Balzers QMG511)

2. Difuze

Atomy dusíku jsou adsorbovány na povrchu, a to buď v podobě částic N^+ nebo radikálů typu NH^+ , NH_2 , NH_3^+ . Vzhledem k nízké energii do 10 eV nedochází k jejich implantaci do povrchu součástí. Dusík přechází do materiálu jinými mechanismy a v okamžiku, kdy pronikne do mřížky Fe, je jeho chování ovlivněno pouze difusními zákony. Od tohoto okamžiku se dusík přenáší stejným mechanismem do jádra materiálu jako u jiných difusních procesů. Výhody plasmu se pomalu ztrácí a při časech nad 16 – 20 hodin nitridace zcela mizí.

Difusní rovnice má tvar :

$$x = k \sqrt[2]{D_0 \cdot e^{(-Q/RT)} \cdot t}$$

kde Q je aktivační energie difuze, D_0 koeficient difuze - konstanta nezávislá na teplotě, závislá pouze na struktuře mřížky, t čas procesu.

V případě legovaných ocelí je koeficient difuze závislý na množství a typu legujících prvků, které mají schopnost vázat na sebe dusík. Množství legujících prvků má vliv nejenom na rychlost difuze dusíku, ale i na jeho rozpustnost. Čím větší je množství legujících prvků, tím vyšší je jeho rozpustnost. Vytvářejí se různé strukturní složky podle schémat MeN nebo Me_2N , $(\text{Fe, Me})_{2-3}(\text{N, C})$, $(\text{Fe, Me})_x(\text{N})$, kde $\text{Me} = \text{W}, \text{Mo}, \text{Cr}, \text{Al}, \text{Ti}, \text{V}, \text{Nb}, \text{Zr}$, a tyto fáze mají brzdící účinek na difuzi dusíku. Z téhož důvodu roste i potřebná aktivační energie difuze [1]. Vliv uhlíku je minimální.

Koeficient difuze – korigovaný na teplotu experimentů 510 C, a aktivační energie mají následující regresní rovnice [2] v závislosti na nitridotvorných legujících prvcích :

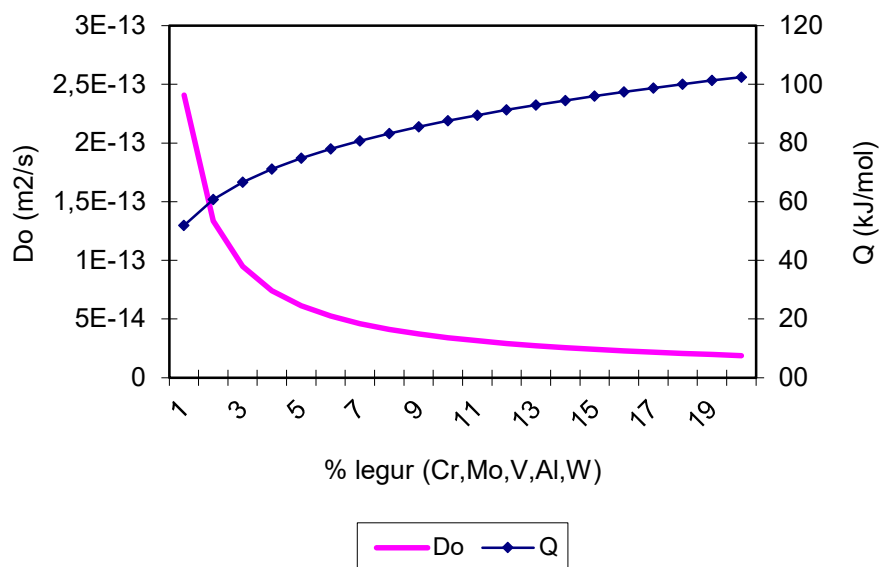
$$D_{0(510)} = 2,4086 * 10^{-13} * (\%legur)^{-0,849}$$

Výše uvedené rovnice byly sestaveny na základě experimentů s následujícími oceli :

$$Q = 51,917 * (\%legur)^{0,227}$$

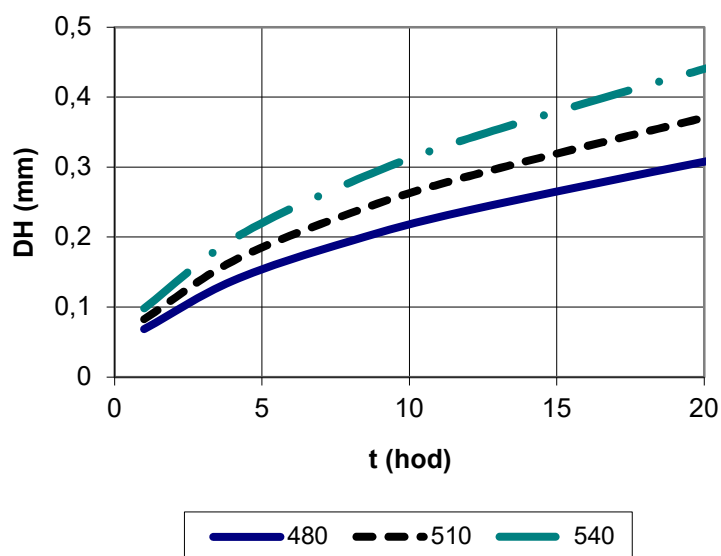
Mat.	Do*E-13	Q	LEGUJÍCÍ PRVKY						
	(m2/s)	(kJ/mol)	C	Cr	Mo	V	Al	W	Celkem
11500/1.0050	2,44	44,20	0,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
14140/1.7034	2,09	46,90	0,4	1,0	0,0	0,0	0,0	0,4	1,4
14220/1.7131	2,23	46,20	0,2	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0
14340/1.8504	1,33	73,16	0,4	1,6	0,0	0,0	1,2	0,0	2,8
15330/1.7707	0,99	66,50	0,3	2,5	0,3	0,2	0,0	0,0	3,0
15340/1.8509	1,11	79,60	0,4	1,5	0,2	0,0	1,0	0,0	2,7
19436/1.2080	0,18	83,10	2,0	12,0	0,0	0,0	0,0	0,0	12,0
19541/1.2365	0,36	101,40	0,3	3,1	3,1	0,7	0,0	0,0	6,9
19550/AISIS7	0,78	66,00	0,6	3,3	1,2	0,1	0,0	0,0	4,6
19552/1.2343	0,28	89,80	0,4	5,0	1,4	0,5	0,0	0,0	6,9
19830/1.3343	0,26	93,60	0,9	4,2	5,0	1,9	0,0	6,3	17,3
19852/1.3243	0,26	93,60	1,3	4,4	0,0	4,0	0,0	11,0	19,4

Tab. č. 1 - Tabulka experimentálních ocelí s výpočtem koeficientů $D_{0(510)}$ a Q



Obr. č. 2 Závislost koeficientu difuze a aktivační energie na množství nitridotvorných legujících prvků

Každý materiál má jiné legování, tedy i jinou rychlost difuze. Tzn. že doba nitridace, potřebná pro dosažení stejné difusní hloubky, je pro každý materiál jiná. U vysoce legovaných ledeburitických 12% ocelí typu 1.2080, nebo austenitických nerezových ocelí lze hovořit i o nedosažitelnosti určitých hloubek za reálně dosažitelné časy (>100 hod). V každém případě uvedené zjednodušené rovnice umožňují pro každý materiál odhadnout základní parametry nitridace, tj. teplotu, čas a difusní hloubku.



Obr. 3 Vypočtené difusní rovnice pro materiál 14220 / 1.7131

3. Zařízení nové generace

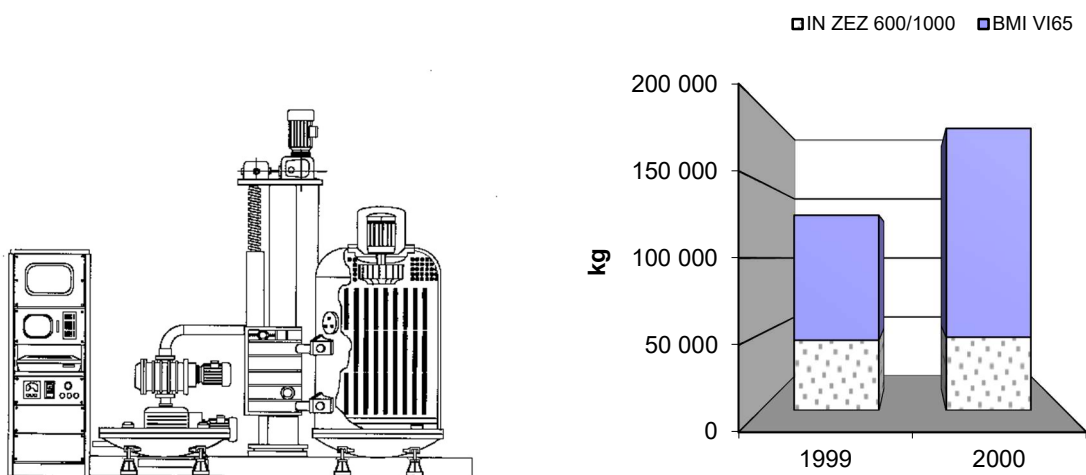
Z výše uvedeného diagramu je vidět, že teplota procesu je jeden z nejvýznamnějších parametrů nitridace. K jejímu dosažení je u klasických zařízení využíván pouze elektrický stejnosměrný výboj. Energetické ionty bombardují katodu – tedy součást, a jejich kinetická energie se přeměňuje na energii tepelnou. Tento způsob zajišťuje sice všechny potřebné parametry procesu, nevýhodou však je možnost koncentrace výboje v místech se složitější geometrií nebo v dutinách. V těchto místech může dojít k místnímu přehřívání nebo dokonce i k natavení dílů.

Nevýhodou je rovněž i nutnost dokonalého vyčištění povrchu. Pokud není povrch čistý, doutnavý výboj je nestabilní a má snahu přecházet do režimu obloukového výboje. V první fázi procesu se proto pouze oddělují nečistoty od povrchu, k ohřevu však nedochází, neboť ustálený iontový proud je malý. Proces se tedy prodlužuje a v případě nepříznivého znečištění je nesnadné docílit ekonomického využití zařízení. V extrémních případech nelze proces najet vůbec.

U zařízení nové generace je pouze část výkonu předávána z plazmatu (30-70%), zbývající tepelný výkon se pak předává především z vnějšího ohřevu. Ten může být konvekční nebo radiální. Současně tedy může probíhat proces ohřevu součástí a čištění výbojem.

Vzhledem k tomu, že řada nečistot je vázána pouze slabými absorpčními silami, řada nečistot je organického charakteru a teplotní rozklad může znamenat značně urychlení procesu jejich odstranění, pak celý proces se významně urychluje.

Vliv potlačení výkonu elektrického výboje je příznivý i na vznik koncentrovaných výbojů nebo míst s vyšší hustotou iontového proudu. V těchto zařízeních lze proto lépe kombinovat rozdílné součásti, nebezpečí velkého rozdílu teplot se významně snižuje.



Obr.č. 4 Zařízení nové generace s vnějším radiálním ohřevem ve třech zónách

Obr.č. 5 Porovnání výkonnosti zařízení staré a nové generace

Ve většině případů je tato koncepce zařízení ještě kombinována s pulsním zdrojem plasmy, který umožňuje lepší regulaci procesu a snižuje nebezpečí přechodu do zkratu a poškození povrchu. Kombinace výkonové části pulsu a pulsní mezery je další parametr, který umožňuje zlepšení řízení procesu

4. Závěr

Všechny výše uvedené parametry se promítají do produktivity zařízení. Na obr. č. 5 je porovnávána „výkonnost“ zařízení ION ZEZ 600/1000 staré koncepce se studenou stěnou a zařízení BMI VI65 s radiálním ohřevem a pulsní plasmou. I když zařízení nejsou rozměrově zcela totožná, produktivita práce na zařízení nové generace je významně vyšší. Významně vyšší

je však i spolehlivost parametrů nitridace, především teploty. U zařízení staré generace nelze docílit lepší výsledek než ± 10 C, ale v mnoha případech je rozdíl teploty >100 C.

U zařízení nové generace lze regulovat s přesností ± 1 C i u velice komplikovaných vsázek, a tyto hodnoty lze docílovat reprodukovatelně a trvale.

[1] Lachtin J. – Azotirovanije stali, Masinostrajenije, 1976, Moskva

[2] Stanislav J – Iontová nitridace a nitrid titanu – disertační práce, říjen 1991, Liberec