

PLAZEMSKO INŽENIRSTVO POVRŠIN

Peter Panjan, Institut Jožef Stefan, Jamova 39, 1000 Ljubljana, Slovenija

Plasma Surface Engineering

ABSTRACT

The use of plasma surface engineering in industrial applications is rapidly increasing. In many cases they provide new, environmentally compatible solutions for old problems. The different plasma surface technologies can be divided into six groups: plasma diffusion, plasma assisted chemical vapour deposition, physical vapour deposition, ion implantation, plasma polymerization and plasma etching. In this paper some most important examples of plasma surface engineering applications are presented.

POVZETEK

Uporaba plazemskih površinskih tehnologij v sodobni industriji strmo narašča. V številnih primerih prinašajo nove, okolju prijazne rešitve za stare probleme. Različne plazemske tehnologije lahko razdelimo v šest skupin: plazemsko difuzijo, kemijsko nanašanje iz parne faze v plazmi, fizikalno (vakuumsko) nanašanje iz parne faze, ionsko implantacijo, plazemsko polimerizacijo in plazemsko jedkanje. V prispevku so opisani nekateri najbolj pomembni primeri uporabe plazemskih površinskih tehnologij.

1 Uvod

Površine trdnih snovi so že dolgo časa predmet znanstvenih raziskovanj. Šele v zadnjih desetletjih pa so pridobile tudi velik tehnološki pomen. Površina je tista, ki predmet povezuje z zunanjim svetom, zato njene lastnosti odločilno vplivajo na tehnično uporabnost izbranega materiala. Spreminjanje lastnosti površine materiala trdne snovi z namenom, da se izboljšajo njegove tehnične lastnosti, imenujemo inženirstvo površin. Lastnosti površine lahko spremenimo bodisi tako, da spremenimo njeno sestavo in strukturo, ali pa tako, da na površino nanese plast drugega materi-

ala. Z modifikacijo površine materialov poskušamo npr. izboljšati odpornost proti obrabi, povečati korozijsko obstojnost, zmanjšati trenje, izboljšati spajkljivost, spremeniti električno prevodnost ali lomni količnik, izboljšati omočljivost, vplivati na biokompatibilnost materialov za implante ali izboljšati katalitične lastnosti površine.

O industrijski uporabi plazemskih površinskih tehnologij smo že pisali v eni od prejšnjih števil Vakuumista /1/. V tem prispevku opisujemo nekatere nove primere uporabe. Hkrati podajamo tudi ekonomski in ekološki vidik omenjenih tehnologij.

2 Osnove plazemskega inženirstva površin

Za začetek inženirstva površin lahko štejemo kemotermično obdelavo kovin, ki jo poznamo že več tisočletij. V prvi polovici prejšnjega stoletja so se pojavili prvi postopki elektrokemijskega nanašanja tankih plasti. Klasični postopki inženirstva površin so še difuzijski postopki (cementiranje, nitiranje) in kemijski postopki (fosfatiranje, bruniranje). Do pravega razcveta inženirstva površin pa je prišlo šele v zadnjih desetletjih, ko so se pojavili: plazemska difuzija (nitiranje, cementiranje, nitrocementiranje), kemijski postopki nanašanja tankih plasti iz parne faze (CVD), fizikalni (vakuumski) postopki (PVD) nanašanja tankih plasti, kemijski postopki nanašanja tankih plasti iz parne faze v plazmi (PACVD), ionska in plazemska implantacije ionov, modifikacije površin z laserjem ali elektronskim curkom itd.

Če primerjamo plazemske postopke inženirstva površin s tradicionalnimi, ugotovimo, da ima vsak od

Tabela 1 Uporabnost postopkov površinskega inženirstva s tehnološkega, ekološkega in ekonomskega vidika.

	Onesnaževanje	Temperatura	Adhezija	Investicija v opremo	Variabilni stroški ¹	Profitabilnost ²
Nitiranje						
Nitiranje v solnih kopelih	-	-	+	30	200	100
Plinsko nitiranje	+	-	+	80	120	100
Plazemsko nitiranje	+	+	+	100	100	100
Ionska implantacija	+	+	+	500	100	100
Nanos prevlek						
Elektrokem. nanos	+	+	-	30	200	100
CVD	—	—	+	100	150	300
PVD	+	+	+	400	300	500
PACVD	+	+	+	200	150	500

- slaba stran postopka; + dobra stran postopka; ekonomski parametri so podani v indeksih

1 Variabilni stroški so materialni stroški, energija in stroški operaterja

2 Indeks profitabilnosti je izračun glede na povečanje obstojnosti in kvalitete izdelka

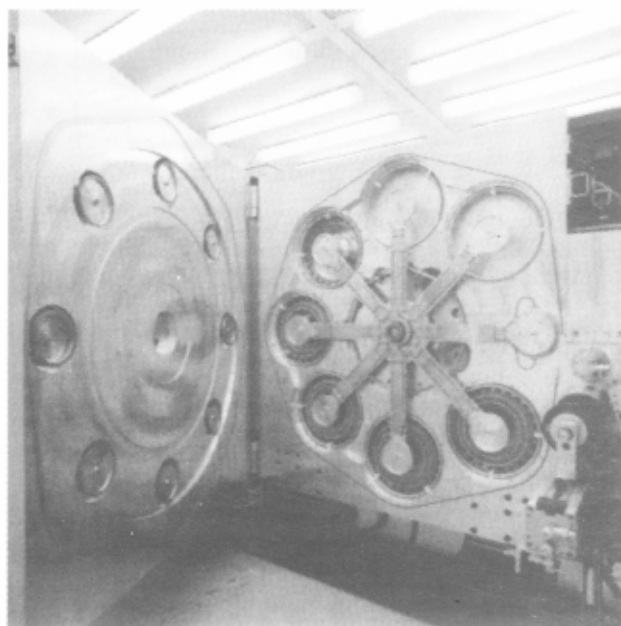
njih svoje prednosti in slabosti /2/. Tako so npr. nitriranje v solnih kopelih in elektrokemijski postopki nanašanja zaščitnih in funkcionalnih prevlek z ekološkega vidika nesprejemljivi, medtem ko so plazemski postopki oplemenitenja površin praktično neoporečni /3/. Po drugi strani pa pri tehnologijah oplemenitenja površin, ki temeljijo na difuzijskih postopkih, nimamo težav z oprijemljivostjo, pri zaščiti s PVD-prevlekami pa so težave z adhezijo pogostejše. Pri uporabi nekaterih od naštetih postopkov (nitriranje v solni kopeli, plinsko nitriranje, CVD) smo omejeni tudi z visoko delovno temperaturo, ki lahko povzroči degradacijo mehanskih lastnosti podlage. **Ekonomska analiza** naštetih postopkov pokaže, da je strošek investicije v opremo za plazemske postopke inženirstva površin veliko večji kot za tradicionalne. Tudi materialni stroški ter stroški energije in delovne sile so nekoliko višji. Ne glede na to, pa je indeks profitabilnosti plazemskih tehnologij zaradi bistveno večje učinkovitosti nekajkrat večji od indeksa tradicionalnih postopkov.

Večina sodobnih postopkov obdelave površin poteka v vakuumu, pri nizki temperaturi podlag in v plazmi. Reakcijski medij so plini in pare izbranih materialov. Ker se v plazmi nahajajo visokoenergijski delci (prosti radikali, nevtralni delci, ioni in elektroni), ki spodbujajo in omogočijo kemijske reakcije pri nizki temperaturi podlag, ponuja plazma številne možnosti za sintezo novih materialov. Področja uporabe plazemskega inženirstva površin so zelo različna. *Plazemska difuzija* se uporablja za zaščito orodij in strojnih delov pred obrabo in korozijo. *Kemijsko nanašanje iz parne faze* v plazmi (PACVD) se uporablja v mikroelektroniki ter za nanos keramičnih zaščitnih prevlek na orodja in strojne dele. *Vakuumski (PVD) postopki* se uporabljajo za nanos keramičnih trdih zaščitnih prevlek na orodja in strojne dele, za pripravo optičnih in dekorativnih prevlek in tankih plasti za mikroelektronska vezja. *Plazemska polimerizacija* se uporablja v optiki in za nanos difuzijskih zapornih prevlek na folije za pakiranje. S *plazemskim jedkanjem* izdelujemo mikroelektronska vezja in čistimo kovinske površine. Plazma se uporablja tudi za aktivacijo površine plastike pred nanosom tankih plasti, lepljenjem ali tiskanjem, za obdelavo sintetičnih tkanin, volne in svile pred barvanjem, za predelavo odpadkov ter za sterilizacijo kovinskih delov in drugih materialov, ki se uporabljajo v medicini (npr. za implante).

3 Primeri uporabe plazemskih površinskih tehnologij /4,5/

Uporaba postopkov inženirstva površin je v razvitih državah sveta vezana predvsem na avtomobilsko, letalsko, vesoljsko, elektro in (mikro)elektronsko industrijo ter industrijo optičnih naprav. Na področju inženirskih prevlek prevladujejo še naprej tradicionalni postopki nanašanja (npr. elektrokemijski). Vse pogosteje pa se uporabljajo postopki, ki temeljijo na uporabi hladne plazme.

Eno pomembnejših področij uporabe plazemskih površinskih tehnologij je proizvodnja **trdih diskov** (slika 1). Samo v letu 1999 bodo izdelali približno 5 milijard trdih diskov. Vrednost proizvodnje le-teh se ocenjuje na več milijard dolarjev. Osnova trdega diska je 20-60 nm debela tanka plast kobaltove zlitine z visoko koercitivnostjo (okrog 2500 Oerstedov), ki jo nanašajo s planarnim magnetronskim naprševanjem.



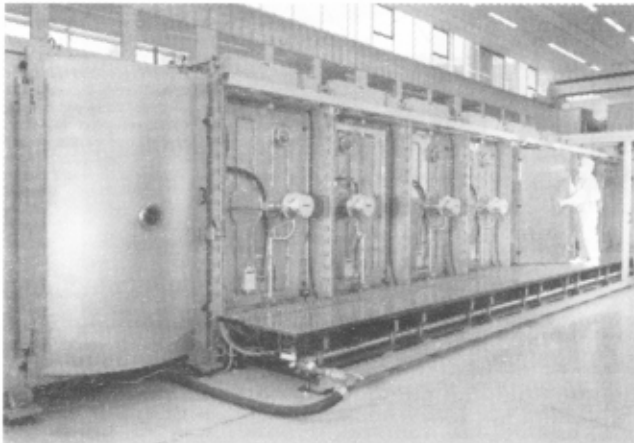
Slika 1. Balzers-Leyboldova naprava CIRCULUS M12 za nanašanje magnetnih tankih plasti na trde diske /4/

S plazemskim postopkom se nanašajo tudi diamantu podobne prevleke, ki ščitijo površino diska pred poškodbami. Ker je od debeline diamantne prevleke odvisna gostota spominskih elementov, poskušajo pripraviti čim tanjše zaščitne plasti. Veliko obetajo tudi nekatere nove vrste prevlek. Tako bosta mogoče ogljikov nitrid ali titanov diborid že kmalu zamenjala amorfni diamant. Še boljše nadomestilo bi bila dvo-funkcionalna plast, ki bi bila hkrati obrabno odporna in magnetna.

Velik ekonomski pomen ima tudi proizvodnja **optičnih pomnilnikov** (CD-jev). Obseg letne proizvodnje, ki raste eksponentno, se ocenjuje na več kot 20 milijard dolarjev. Osnova CD-plošče je tanka plast aluminija ali zlata, ki jo na podlago iz polimera nanesejo s planarnim magnetronom. V primeru t.i. DVD (Digital Video Disc)-plošč, je struktura tankih plasti bolj zapletena. Razvoj na tem področju je zelo inteziven, zato se tehnološki postopek izdelave diskov spremeni na vsaki dve leti. V sodobnem »in-line« sistem, kjer hkrati poteka brizganje plastike, nanašanje tanke odbojne in zaščitne plasti, izdelajo do 20000 CD-jev na dan. Vrednost letne proizvodnje naprav za izdelovanje CD-jev pa je več kot 160 milijonov dolarjev.

Zelo obetavno tržišče so tudi **ravni zasloni** (slika 2). Vrednost letne proizvodnje je približno 40 milijard dolarjev. Ravni zasloni so narejeni iz večplastne strukture, ki je sestavljena iz prepustne električno prevodne plasti indij-kositer oksida (ITO), SiO₂-zaporne plasti, kovinske plasti za povezave, plasti črnega kroma (CrNO), Si₃N₄ in α-silicija.

Plazemske površinske tehnologije so nepogrešljive v **polprevodniški** industriji. Vrednost letne proizvodnje mikroelektronskih vezij je več kot 150 milijard dolarjev in se podvoji na vsakih 5 let. Tudi v tem primeru je planarni magnetron osnova za pripravo metalizacijskih in drugih plasti, ki jih potrebujemo pri izdelavi mikro-



Slika 2. Balzers-Leyboldova naprava
NEW ARISTO 1200 za nanašanje tankih plasti
na ravne zaslone /4/

elektronskega vezja. Z enakim postopkom nanašamo tudi tanke plasti na senzorje, upore, kondenzatorje, glave termičnih tiskalnikov itd.

Tankoplastne tehnologije so že več desetletij osnova **optike in optoelektronike**. Vrednost proizvodnje tankih plasti na tem področju je približno 500 milijonov dolarjev. Za pripravo optičnih tankih plasti se uporablja ionsko prekrivanje (ion plating) in nanašanje tankih plasti z ionskim curkom. Oba postopka omogočata nanos zelo stabilnih tankih plasti z veliko gostoto.

V zadnjem desetletju poteka inteziven razvoj funkcionalnih prevlek za **arhitekturna stekla** /6/. Elektrokromne prevleke zmanjšajo izgube toplote skozi steklo (pozimi) oz. preprečijo prenos toplote v prostor (poleti). S takšnimi prevlekami lahko prihranimo 1000-krat več energije, kot jo porabimo za njihovo izdelavo. V Evropi je obseg letne proizvodnje arhitekturnih stekel, prekritih z elektrokromnimi plastmi, približno 40 milijonov m². Sodobni naprševalni sistemi omogočajo nanos prevlek na steklene podlage dimenzij do 3,1 x 6 m. Zmogljivost takšne naprave je 8 milijonov m² prevlek na leto. Kapacitete obstoječih naprav na svetu pa so približno 120 milijonov m² prevlek.

Eno od pomembnejših področij uporabe plazemskega inženirstva površin je **zaščita orodij in strojnih delov** pred obrabo in korozijo. Vrednost svetovne proizvodnje trdih zaščitnih prevlek je približno 850 milijonov dolarjev. Trde prevleke nanašamo z ionskim prekrivanjem ali naparevanjem s katodnim lokom.

V svetu poteka inteziven razvoj novih, bolj univerzalnih trdih zaščitnih prevlek v obliki **večkomponentnih, kompozitnih materialov** v enojnih plasteh ali **večplastnih strukturah oz. superstrukturah** /7/. Raziskovalci poskušajo kombinirati tudi različne postopke zaščite površin hkrati (npr. plazemsko nitiranje in nanos PVD zaščitne prevleke - **duplex postopek**).

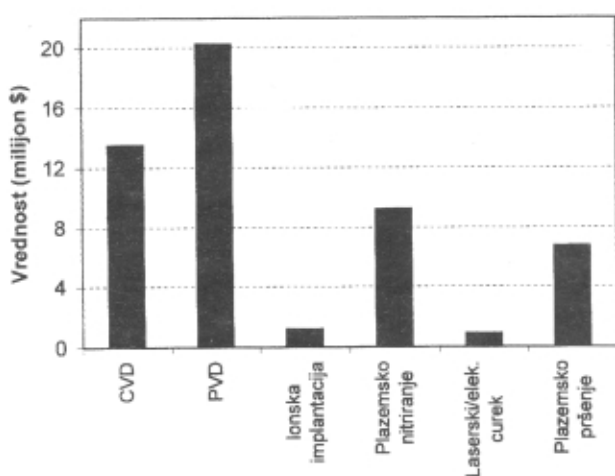
Veliko laboratorijev raziskuje **visokotemperaturne zaščitne prevleke** (npr. za orodja za tlačno litje aluminijevih zlitin), prevleke, ki bi omogočile obdelavo materialov **brez hladilnih in mazalnih sredstev** (to so vodne emulzije mineralnih olj), ki so ekološko nevarne in zdravju škodljive /8/. Poraba takšnih sredstev je zelo velika. V Nemčiji npr. ocenjujejo, da jih porabijo okrog milijon ton na leto. Najobetavnejša je visokotemperaturna trda prevleka TiAlN, ki omogoča obdelavo brez hlajenja in mazanja. TiAlN-prevleka je zelo trda, slabo prevaja toploto (orodja se manj segrejejo) in je oksidacijsko zelo obstojna. Zelo inteziven je tudi razvoj **samomazivnih zaščitnih prevlek** /9/. Danes se komercialno uporabljata dve vrsti takšnih prevlek: MoS₂ in WC/C. Trdo mazivo bi lahko vgradili tudi preko difuzijske reakcije z ionsko implantacijo, ali pa bi ga dodali v obliki nanodelcev. Raziskujejo možnost implantacije primernih ionov v keramično plast, na katere bi se lahko vezale polarne molekule aditiva ter pri tem oblikovale samomazivno plast.

Pomembno področje raziskav so tudi **biokompatibilne prevleke za implante** /10/, ki se uporabljajo v ortopediji. Umetni sklepi so mehanski sistemi, ki se uporabljajo kot nadomestki obolelih sklepov. Sestavljeni so iz kovinske komponente in polietilenske čašice. Nasprotno od mnogih drugih triboloških sistemov pa umetni kolčni ali kolenski sklepi navadno kažejo zelo nizek nivo obrabe in lahko zelo uspešno delujejo vrsto let. Kljub temu pa v nekaterih primerih nastane povečana obraba, ki v končni fazi pripelje do potrebe za predčasno zamenjavo sklepa oz. do predčasnega operativnega posega. Da bi zmanjšali število takih primerov, skušajo obrabo umetnih sklepov zmanjšati z različnimi tehnikami za modifikacijo površin. Dejavniki, ki vplivajo na dolgoročno delovanje umetnih sklepov so: (a) obraba in posledična tvorba obrabnih polietilenskih in kovinskih delcev, ki v tkivu povzročajo različne biološke reakcije in povzročijo omajanje implanta, (b) mikroabrazija površine pasivne plasti kovinske komponente ali triplastna abrazija zaradi ujetih delcev kostnega cementa, (c) sproščanje kovinskih ionov v okoliško tkivo in posledični sistemski efekti, (d) strižna napetost na polietilensko čašico. Modifikacije površine kovinskih komponent umetnih sklepov vključujejo različne postopke obdelave. Najpogosteje se uporablja zlitina Ti₆Al₄V, ki je biokompatibilna in ima majhen elastični modul. Za izboljšanje obrabne odpornosti te zlitine so primerne trde keramične prevleke (TiN ali diamantu podobne prevleke) in ionska implantacija dušikovih ionov. Za izboljšanje biofiksacije zlitine pa se uporabljajo postopki nanašanja različnih bioaktivnih osteogenih materialov, kot so kalcij-fosfatna keramika, različna biostekla in podobno.

Plazemske površinske tehnologije se uporabljajo tudi pri razvoju t.i. »**pametnih prevlek**«. Takšne prevleke naj bi imele sposobnost, da se odzovejo na zunanje spremembe. Primer so npr. termokromne prevleke, katerih prepustnost za svetlobo izbrane valovne dolžine se samodejno spreminja s temperaturo. Drug primer so npr. materiali z oblikovnim spominom, ki si zapomnijo svojo izvirno obliko, v katero se v določenih razmerah povrnejo tudi po navidez trajni deformaciji.

4 Ekonomski pomen plazemskih površinskih tehnologij

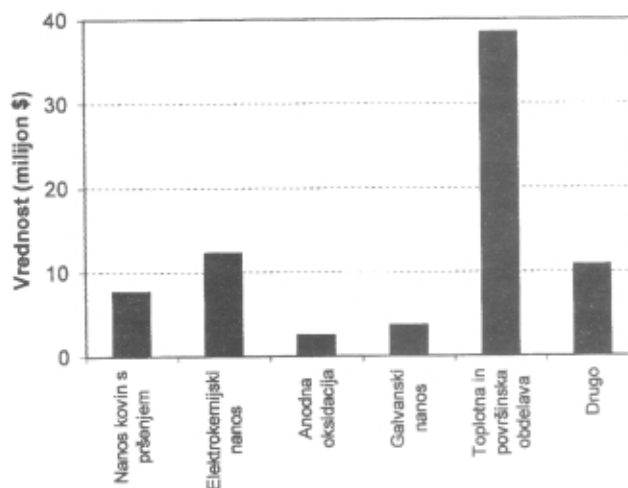
V literaturi najdemo več študij tržišča za plazemske površinske tehnologije /11-13/. V tem prispevku povzemamo nekatere bistvene ugotovitve. Pomembna značilnost omenjenih tehnologij je visoka stopnja rasti proizvodnje, ki je bila v letu 1995, po oceni BCC Inc. (Velika Britanija), okrog 11,5% /12/. Po oceni iste inštitucije je bilo v letu 1995 svetovno tržišče na področju plazemskih površinskih tehnologij ocenjeno na 8,7 milijard dolarjev. Na osnovi teh podatkov menijo, da bo leta 2000 vrednost proizvodnje omenjenih prevlek približno 15 milijard dolarjev. Bolj natančne študije so bile narejene za Veliko Britanijo. Rezultati teh raziskav so predstavljeni na sliki 3 /13/. Na sliki 4 pa so za primerjavo prikazane ocene vrednosti proizvodnje funkcionalnih prevlek, ki jih pripravimo s tradicionalnimi postopki nanašanja.



Slika 3. Struktura trga in vrednost proizvodnje, ki temelji na tradicionalnih postopkih inženirstva površin v Veliki Britaniji /13/

5 Sklep

Plazemske tehnologije so nedvomno tiste, ki bodo zaznamovale začetek 21. stoletja. V študiji, ki jo je pripravilo nemško ministrstvo za znanost in tehnologijo, so plazemske površinske tehnologije uvrščene med petnajst tehnologij, ki bodo temelj razvoja na začetku 21. stoletja. Nekatere od njih so se že uveljavile na industrijskem nivoju, druge pa so se šele začele uvajati. Prodor plazemskih tehnologij na področje inženirstva površin v veliki meri zavira konzervativna miselnost uporabnikov v industriji, ki zelo počasi sprejemajo nove in za njih še "nepreizkušene" tehnologije. Zato je za uspešno uvajanje novih tehnologij treba ne samo razviti industrijski postopek, ampak ga tudi uspešno tržiti. Trženje pa po ocenah nekaterih strokovnjakov stane trikrat več kot razvoj industrijskega postopka oplemenitenja površin.



Slika 4. Struktura trga in vrednost proizvodnje, ki temelji na plazemskih postopkih inženirstva površin v Veliki Britaniji /13/

Zahvala

Za koristno diskusijo pri pripravi tega prispevka se zahvaljujem dr. Ingrid Milošev z Inštituta Jožef Stefan, Vojtehu Leskovšku, dipl. ing. z Inštituta za kovinske materiale in tehnologije ter Karlu Požunu z Inštituta za elektroniko in vakuumsko tehniko.

6 Literatura

- /1/ P. Panjan, T. Kralj, M. Mozetič, M. Maček, Vakuumist, 18 (1998) 3, 4-12
- /2/ S. Bull, Surface engineering in UK academia, Surf. Eng., 13 (1997) 3, 177-178
- /3/ R. Grun, Economical and ecological aspects of plasma surface engineering, Surface and Coating Technology, 60 (1993), 613-618
- /4/ H. Heidsieck, Status of vacuum and plasma technology, Surf. Coat. Technol., 112 (1999), 324-338
- /5/ H. Kaufman, Industrial application of plasma and ion surface engineering, Surf. Coat. Technol., 74-75 (1995), 23-28
- /6/ B. Orel, U. Opara, F. Švegl, U. L. Štangar, M. Maček, A. Šurca, M. Gaberšček, A. Krainer, Vakuumist, 26 (1996) 1, 10-18
- /7/ P. Panjan, Vakuumist 18 (1998) 2, 12-16
- /8/ H.K.Tonshoff, A. Mohlfeld, PVD coatings for wear protection in dry cutting operations, Surface and Coatings Technology, 93 (1997), 88-92
- /9/ V. Derflinger, H. Brandle, H. Zimmermann, Surf. Coat. Technol., 113 (1999), 286-292
- /10/ P. Favio, R. Agostino, Surf. Coat. Technol., 98 (1998), 1102-1106
- /11/ A. Matthews, R.J. Artley, P. Holiday, The future is bright for surface engineering, Materials World, June 1998, 346-347
- /12/ UK surface engineering industry worth £21.3 billion in 2010, Surf. Eng., 14 (1998) 2, 91
- /13/ M. Sarwar, Application of advanced surface engineering treatments to multi-point cutting edges, Surf. Coat. Technol., 108-109 (1998), 612-619