

Plazemsko čiščenje kovinskih površin

Discharge Cleaning of Metal Surfaces

M. Mozetič, M. Kveder, F. Breclj, *Inštitut za elektroniko in vakuumsko tehniko, Teslova 30, SLO-61000 Ljubljana, Slovenia*

M. Drobnič, *Institut Jožef Stefan, Jamova 39, SLO-61000 Ljubljana, Slovenia*

Prikazujemo metodo za čiščenje kovinskih površin v nizkotlačni, šibko ionizirani plazmi. V vodikovi plazmi uspešno odstranimo s površin večine kovin kemijsko vezan kisik, klor in žveplo, ne da bi sicer poškodovali površino, spremenili kristalno strukturo površine ali spremenili lastnosti osnovnega materiala. Temperatura, pri kateri čiščenje hitro poteka, je odvisna od kemijskih lastnosti posamezne kovine, vendar je v vseh primerih sorazmerno nizka. Srebro lahko čistimo že pri 25° C, za železo in nerjavno jeklo pa je spodnja meja 400° C. Za odstranjevanje organskih nečistoč s površin je šibkoionizirana vodikova plazma manj primerna. V tem primeru je ugodneje uporabiti plazme oksidativnih plinov. V mnogih primerih dosežemo zadovoljiv učinek že tako, da v razelektritveno komoro vpuščamo zrak. V komori, kjer poteka čiščenje površin, lahko pri določenih kovinah na preprost in cenen način izvedemo tudi pasivizacijo površine tako, da površino obstreljujemo z nizkoenergetskimi dušikovimi in ogljikovimi ioni.

Ključne besede: plazemsko čiščenje, vodikova plazma, pasivizacija

Discharge cleaning of metal surfaces is described. By the use of a low pressure weakly ionized hydrogen plasma, chemically bonded oxygen, chlorine and sulphur are successfully removed without making any damage to the surface. Discharge cleaning of metal surfaces may be provided at different bulk temperatures, but it is generally lower than in the absence of plasma. Silver, for instance, is successfully cleaned at the temperature of 25° C, while iron or steel have to be heated up to 400° C. For removal of organic compounds from metal surfaces, weakly ionized hydrogen plasma is less successful. In this case, it is better to use plasmas of oxidative gases. Plasma cleaning is often effective enough if air is introduced into the discharge vessel. The same vessel may be used also for the passivation of some metal surfaces providing it is filled with other gas mixture to bombard the surface with energetic nitrogen or carbon ions.

Key words: discharge cleaning, hydrogen plasma, passivation

1 Uvod

Za čiščenje kovinskih površin uporabljamo razne kemijske in fizikalne metode. Za posamezne primere izberemo tisto, ki najbolj ustreza specifičnim zahtevam. Kadar npr. zaradi agresivnosti ne smemo uporabljati tekočih reagentov ali je oteženo naknadno temeljito spiranje, se odločimo za čiščenje pri visokih temperaturah. S pravilno izbiro atmosfere v komori, kjer poteka čiščenje, lahko v nekaterih primerih dosežemo izredno čistost površine. Znan primer je npr. prežarevanje kovinskih materialov v vlažnem vodik. Vodik sam reagira z oksidnimi, vlaga pa z organskimi nečistočami. Žal ima omenjena metoda slabosti in omejitve. Med slabosti sodijo dolgi časi ohlajanja peči, visoki stroški za porabljeno energijo in razmeroma velika poraba plina. Popolnoma neuporabna pa postane ta metoda pri čiščenju površin kovinskih delov, ki so vgrajeni v izdelke, ki ne prenesejo pregrevanja pri visokih temperaturah. V takšnih primerih postane plazemsko čiščenje edina možnost, da bi dosegli željene visoke čistosti kovinskih površin.

2 Plazma

V nizkotlačnih plazmah prihaja pri trkih hitrih elektronov z molekulami plina do različnih fizikalnih in kemijskih pojavov, kot so ionizacija, disociacija, ekscitacija, tvorba

radikalov in različni tipi rekombinacij. Verjetnost za določeno reakcijo je odvisna predvsem od temperature elektronov in tlaka plina. Nekatere reakcije, ki potekajo v vodikovi plazmi, so prikazane v tabeli 1.

Iz tabele 1 je razvidno, da je disociacija molekul vodika v plazmi pogost pojav. Pri sobni temperaturi je atomarna oblika seveda termodinamsko neravnovesna, vendar pa je rekombinacija tipa $H + H \rightarrow H_2$ pri nizkih tlakih malo verjeten proces, zato lahko pri nizkotlačni vodikovi plazmi v splošnem pričakujemo razmeroma visoko stopnjo disociiranosti molekul. V navadnih plazemskih komorah zlahka dosežemo stopnjo disociiranosti nekaj odstotkov¹, z nekaterimi izboljšavami pa dosežemo tudi 50% disociiranost vodika².

Atomarni vodik je za razliko od molekularnega kemijsko izredno aktiven. Če poteka reakcija $H_2 + CuO \rightarrow H_2O + Cu$ z znatno verjetnostjo šele pri temperaturah, ki so višje od 450° C, pa poteka reakcija $2H + CuO \rightarrow H_2O + Cu$ že pri sobni temperaturi. Zaradi tega je uporaba plazme izredno učinkovita pri čiščenju kovinskih površin že pri nizkih temperaturah.

3 Nekateri primeri uporabe

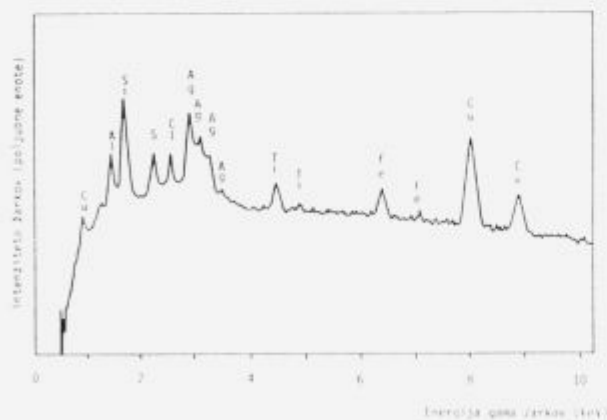
Za čiščenje površin različnih kovinskih predmetov v plazmi konstruiramo vakuumski sistem. Pri tem moramo biti po-

Tabela 1. Vrste reakcij v vodikovi plazmi

| reakcija | energ. prag [eV] | max. presek [$\cdot 10^{-16}$ cm ²] | referenca |
|--------------------------------------|------------------|--|-----------|
| $H_2 + e \rightarrow H_2^+ + 2e$ | 15.4 | 1.1 | 1 |
| $H_2 + e \rightarrow H^+ + H + 2e$ | 18.0 | 0.005 | 2 |
| $H_2 + e \rightarrow H^+ + H^+ + 3e$ | 46 | 0.005 | 3 |
| $H_2^+ + e \rightarrow H^+ + H + e$ | 12.4 | 3-16 | 4 |
| $H_2 + e \rightarrow H + H + e$ | 8.5 | 0.6 | 5 |
| $H_2^+ + e \rightarrow H + H$ | 0 | 100 | 6 |
| $H + e \rightarrow H^+ + 2e$ | 13.5 | 0.65 | 7 |
| $H + e \rightarrow H^*(2P) + e$ | 10.2 | 0.7 | 8 |
| $H^+ + e \rightarrow H^+ + 2e$ | 3.3 | 15 | 9 |
| $H_2 + e \rightarrow H_2^+ + e$ | 10.3 | 0.2 | 8 |

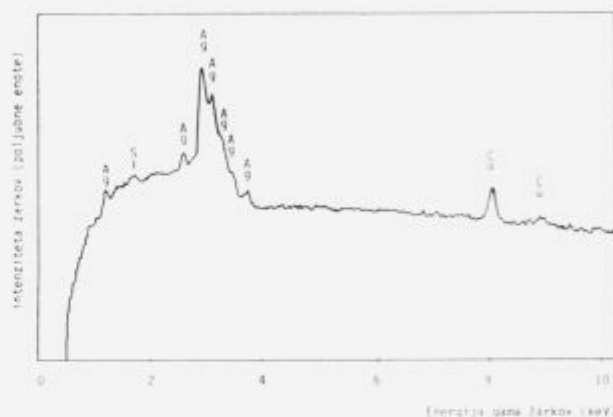
zorni predvsem na to, da reakcijski produkti ne poškodujejo sistema. Pri odstranjevanju kompleksnih nečistoč v vodikovi plazmi lahko pride namreč do tvorbe korozivnih in strupenih plinov, kot so HCl, H₂S, NH₃, ... Zato je ugodno, da je reakcijska komora steklena, takoj za njo pa montiramo past, ki je hlajena s tekočim dušikom, ki zamrzne škodljive produkte reakcij. Vakuumski sistem črpamo s pretočnimi črpalkami, ki dosežejo razmeroma velike črpalne hitrosti in končni tlak okoli 10^{-4} mbar. Idealna je kombinacija roots in rotacijske črpalke. Za generiranje plazme je najugodnejša uporaba robustnih RF generatorjev. Delovni tlak čistilnega plina je običajno med 10^{-2} mbar in 10^1 mbar.

Dolžina čiščenja je odvisna od vrste in debeline nečistoč, temperature vzorcev in parametrov plazme. Tanke plasti kovinskih oksidov lahko očistimo v vodikovi plazmi že v nekaj minutah³, bolj kompleksne nečistoče pa čistimo tudi več ur⁴. Kot primer odstranjevanja kompleksnih nečistoč si oglejmo čiščenje starinskih kovancev. Slika 1 prikazuje atomarno sestavo površine srebrnega kovanca iz preloma stoletja pred čiščenjem. Na površini imamo poleg kloridov in sulfidov še razne okside in organske snovi, ki pa jih s SEM analizo ne moremo določiti. Kovanec smo izpostavili plazmi vlažnega vodika za dve uri. Po čiščenju je dobil kovanec lep kovinski sijaj. SEM analiza površine kaže, da smo odstranili s površine večino klora in žvepla, ki sicer veljata za izredno trdoživi nečistoči.



Slika 1. SEM analiza površine srebrnega kovanca pred plazemskim čiščenjem.

Figure 1. SEM analyses of the surface of a silver coin before plasma cleaning.



Slika 2. SEM analiza površine srebrnega kovanca po plazemskem čiščenju.

Figure 2. SEM analyses of the surface of a silver coin after plasma cleaning.

Nekatere kovinske površine, predvsem železo, lahko v plazemski komori tudi delno zaščitimo pred kasnejšo korozijo⁵. Znan je postopek pasivacije površin z nitriranjem ali karboriranjem. Pri teh procesih obstrlejujejo kovinsko površino z ioni dušika ali ogljika, ki imajo tipično energijo reda 100 eV⁶. Energija pozitivnih ionov iz induktivno vezane RF plazme, ki dosežejo kovinsko površino, je sicer le reda velikosti 10 eV, vendar pa jo lahko povečamo tako, da na vzorec, ki ga čistimo, pritiskamo enosmerno napetost. V tem primeru seveda potrebujemo v plazmi še referenčno elektrodo. Gostoto ionov pa znatno povečamo z uporabo Penningovih zmesi plina (npr. helij z nekaj odstotki dušika).

4 Zaključki

Prikazali smo metodo za čiščenje kovinskih površin v nizkotlačni plazmi. Metoda je posebej uporabna za odstranjevanje tankih plasti različnih oksidov, kloridov, sulfidov in ogljikovodikov. V primeru, ko je potrebno očistiti tanko plast čistega kovinskega oksida, uporabimo vodikovo plazmo in postopek čiščenja običajno traja le nekaj minut, rezultat pa je v mnogih primerih molekularno čista površina. V primeru bolj kompleksnih nečistoč uporabimo različne pline. Najpogostejša je uporaba vlažnega vodika, saj v takšni plazmi dobimo poleg atomarnega vodika, ki odstranjuje okside, kloride, in sulfide še atomarni kisik, ki je izredno agresiven za ogljikovodike. Odstranjevanje takšnih

nečistoč je običajno dolgotrajnejši postopek. V plazemski komori, ki jo uporabljamo za čiščenje, lahko izvedemo tudi pasivizacijo nekaterih kovinskih površin z uporabo plazme, ki jo generiramo v dušiku in/ali metanu.

5 Literatura

- ¹ M. Drobnič, M. Mozetič, F. Brecej and M. Kveder, Proc. XX ICPIG 1, (1991), 313.
- ² F. Brecej, M. Mozetič, K. Zupan and M. Drobnič, Proc. 12 IVC, v tisku.
- ³ F. Brecej and M. Mozetič, Vacuum 40, (1990), 177.
- ⁴ V. Daniels, Studies in Conservation, 26, (1981), 45.
- ⁵ J.T. Tate and P.T. Smith, Phys. Rev., 39 (1932), 270.
- ⁶ H.F. Newhall, Phys. Rev., 62 (1942), 11.
- ⁷ W. Bleakney, Phys. Rev., 35 (1930), 1180.
- ⁸ E.V. Ivash, Phys. Rev., 112 (1958), 155.
- ⁹ L.A. Edelstein, Nature 182 (1958), 932.
- ¹⁰ E. Bauer and T.Y. Wu, Canad. J. Phys., 34 (1956), 1436.
- ¹¹ W.L. Fite and R.T. Brackman, Phys. Rev., 112 (1958), 1141.
- ¹² W.L. Fite and R.T. Brackman, Phys. Rev., 112 (1958), 1151.
- ¹³ S. Veprek, J.T. Elmer, C. Eckermann and M. Jurčik-Rajman, J. Electrochem. Soc., 31 (1986), 29.
- ¹⁴ H.V. Boenig, Plasma Science and Technology, Cornell University Press, London (1982), 271.