

5. Plasmanitrieren und -nitrocarburieren

Uwe Huchel

5.1. Reaktionsmedium Plasma

Als Plasma wird ein elektrisch leitfähiges Gas bezeichnet. Damit ein Gas leitfähig ist, müssen freie Ladungsträger für den Stromtransport zur Verfügung stehen. Bei Drücken von $> 0,1$ bar ist diese Bedingung erst bei Temperaturen größer ca. 8000 K erfüllt. Wird der Druck auf ca. 1 mbar verringert, kann ein Plasma auch bei weitaus geringeren Temperaturen erzeugt werden. Dieser Effekt wird bei der Plasma-wärmebehandlung ausgenutzt. Das Niederdruckplasma ermöglicht eine "Hochtemperatur-Oberflächenchemie bei niedrigen Bauteiltemperaturen" und eröffnet für viele Bereiche Verfahrenstechniken, die einzigartig sind. Zur Plasmaerzeugung wird im Vakuum zwischen Bauteil (Kathode) und Behälterwand (Anode) eine Spannung von mehreren hundert Volt angelegt. In Abhängigkeit von der Leitfähigkeit der verwendeten Gase ergibt sich bei angelegter Spannung eine bestimmte Stromdichte. Der Zusammenhang zwischen Spannung und Stromdichte einer Glimmentladung ist in Bild 5-1 schematisch dargestellt.

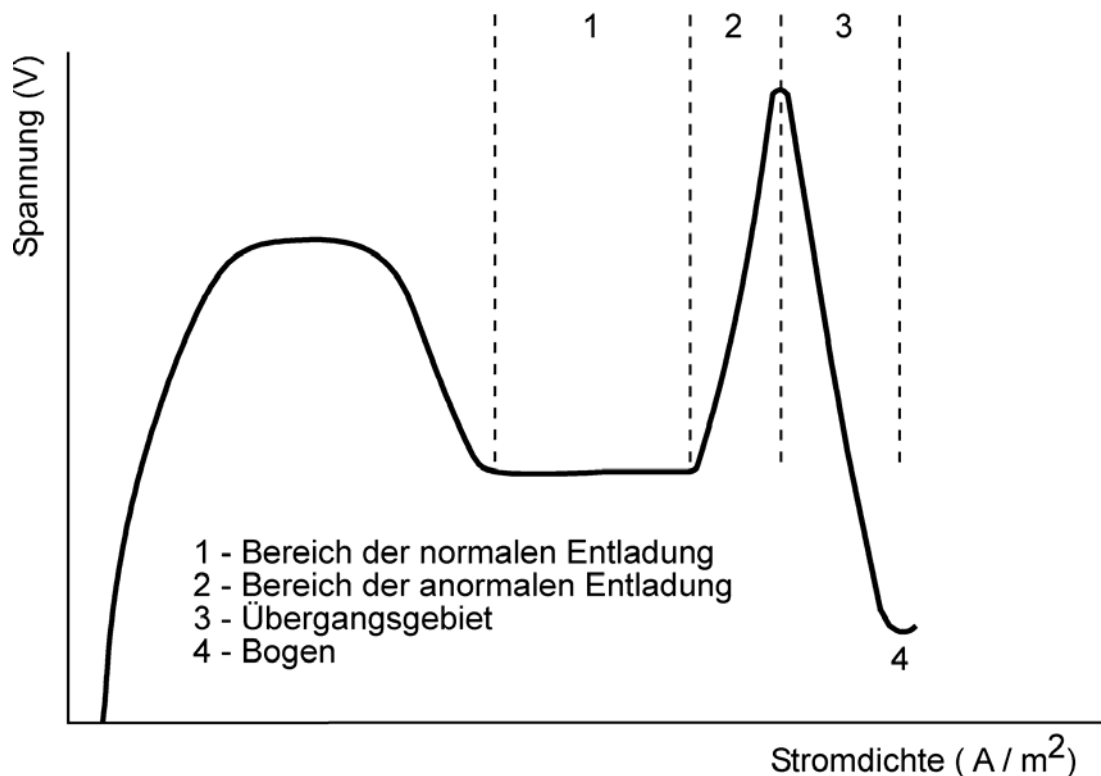


Bild 5-1: Stromdichte Potentialkurve einer Glimmentladung

Der Arbeitsbereich, der für das Plasmanitrieren und -nitrocarburieren genutzt wird, ist der der anormalen Entladung.

Im Plasma wurde bereits vor dem zweiten Weltkrieg nitriert. Danach ergaben sich Ende der fünfziger Jahre mit der Gründung eines Institutes der Gesellschaft zur

Förderung der Glimmentladungsforschung neue Impulse für die industrielle Nutzung des Verfahrens. Diese Entwicklungen sind eng mit den Namen Berghaus verbunden.

Der Stand der Technik bis Anfang der 80er Jahre des 20. Jahrhunderts waren wassergekühlte Anlagen [1], bei denen die Entladung durch eine Gleichspannung gespeist wurde (Kaltwandtechnik). Entscheidende Nachteile dieser Verfahrenstechnik sind große Temperaturdifferenzen in einer Charge und folglich große Streuungen im Behandlungsergebnis sowie eine relativ geringe Chargierdichte, ein hoher Energieverbrauch und die enge Verkopplung von thermischen und chemischen Vorgängen.

Ein wesentlicher Fortschritt konnte durch den Einsatz einer gepulsten Entladung erreicht werden. [2,3] Das Pulsen (siehe Bild 5-2) senkt den Energieeintrag in die Anlage und die Temperaturgleichmäßigkeit in der Charge wird verbessert. Heute sind alle industriellen Anlagen mit dieser Pulstechnik ausgerüstet. Typische Werte für die Pulsdauer liegen bei 50 bis 100 μsec und für die Pulswiederholzeit bei 100 bis 300 μsec .

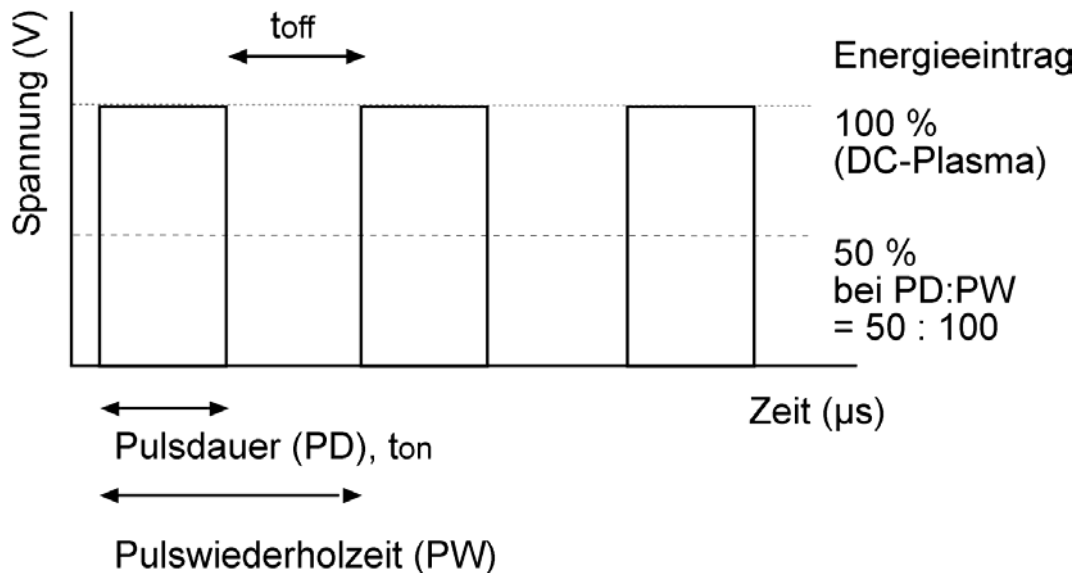


Bild 5-2: Schematische Darstellung des Pulsens

t_{on} / PD	... Pulsdauer
t_{off}	... Pulspause
PW	... Pulswiederholzeit
DC-Plasma	... ungepulstes Plasma

Das Schema einer Plasmanitrieranlage zeigt Bild 5-3.

Das Vakuum wird mit Drehschieber- und Wälzkolbenpumpen erzeugt. Die Gasversorgung erfolgt üblicherweise aus Flaschen, da die Medienverbräuche sehr gering sind (Liter / Stunde). Als weitere Ressource benötigt man Kühlwasser für die Behälterflansche. Die Temperatur wird direkt an mindestens einem Bauteil oder Werkzeug in der Charge gemessen.

Eine externe Heizung (\rightarrow Warmwandrezipient) und geeignete Kühleinrichtungen (externer Ventilator / interner Ventilator) übernehmen die Temperaturregelung der

Charge. Das Warmwandkonzept ermöglicht eine weitgehende Entkopplung von thermischen und chemischen Prozessen.

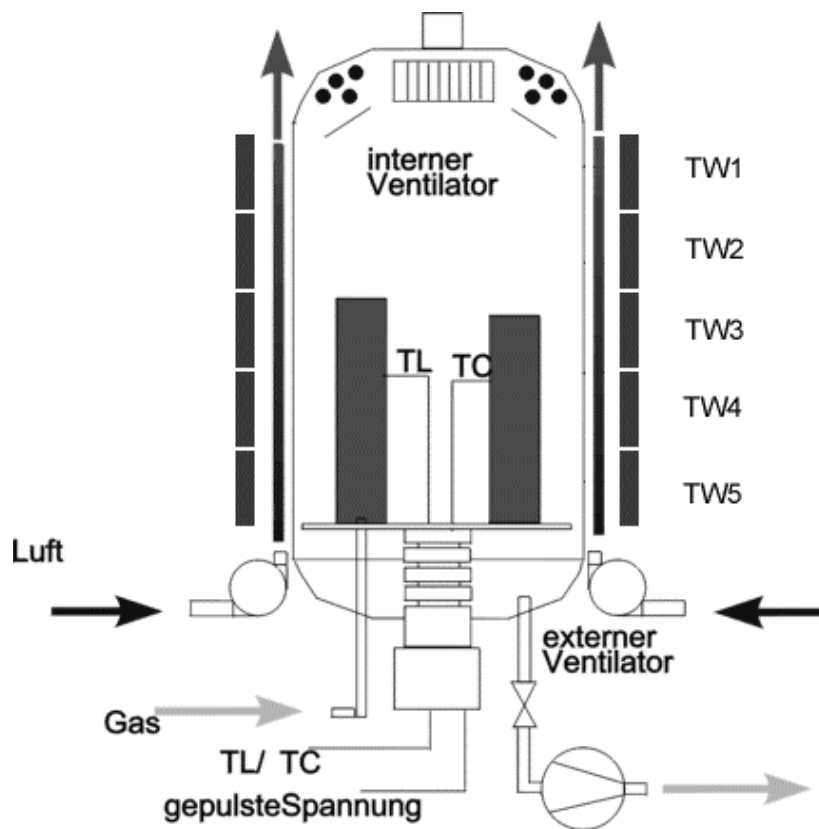


Bild 5-3: Schnitt durch eine Pulsplasmanitrieranlage

TL / TC ... Thermoelemente
TW1 bis TW5 ... Zonen der externen Heizung

5.2. Prozessparameter beim Plasmanitrieren und -nitrocarburieren und deren Wirkungsweise

Die Prozessparameter bei der Behandlung im Plasma sind:

- Temperatur, Dauer der Behandlung
- Gaszusammensetzung (Partialdrucke), Druck
- Spannung, Pulsdauer, Pulswiederholzeit

Der Mechanismus des Stoffübergangs vom Plasma zum Festkörper wird in der Literatur widersprüchlich beschrieben. Das häufig zitierte Modell von Kölbl [1] ist für technische Plasmanitrierprozesse nicht zutreffend.

Auf Grund des Auftretens von Eisennitrid auf nichtleitender Keramik in der Nähe der

Werkstücke (Kathode) wird dabei postuliert, dass Eisen durch Ionenbeschuss von der zu behandelnden Oberfläche abgetrennt (gesputtert) wird und sich in einer Gasphasenreaktion zu Eisennitrid verbindet, welches sich wiederum auf der Oberfläche abscheidet.

Untersuchungen von Hudis [4] haben jedoch ergeben, dass bei den üblichen Arbeitsbedingungen des Plasmanitrierens dieser Vorgang eine untergeordnete Rolle spielt. Heute wird davon ausgegangen, dass der direkt an der Oberfläche erzeugte atomare Stickstoff für den Plasmanitrierprozess bestimmend ist.

Eine Übersicht und Wertung der verschiedenen Vorstellungen ist in der Arbeit von Lampe [5] enthalten.

Modelle zur Steuerung des Verbindungsschichtaufbaus über eine Nitrierkennzahl, wie sie für das Gasnitrieren vorliegen, existieren für das Plasmanitrieren nicht.

Wesentlich ist, dass im Plasma mit einer Stickstoff-Wasserstoff Atmosphäre gearbeitet wird. Es tritt kein katalytischer Zerfall des Spendermediums wie beim Gasnitrieren auf. Molekularer Stickstoff wird im Glimmsaum direkt in "reaktiven Stickstoff" umgewandelt. Dies vereinfacht das Verständnis, wie die Stickstoffaktivität im Plasma beeinflusst werden kann. Sie wird über die Zusammensetzung der Gasphase (Verhältnis von Stickstoff zu Wasserstoff) geregelt.

Hohe Stickstoffpartialdrucke sind mit der Wirkung einer hohen Nitrierkennzahl beim Gasnitrieren vergleichbar. Bei einer Verbindungsschichtfreien Nitrierung wird mit deutlichem Wasserstoffüberschuss gearbeitet.

Diese Zusammenhänge sind in Bild 5-4 dargestellt.

Verbindungsschichttyp	typ. Verhältnis von Wasserstoff und Stickstoff
vorrangig Fe_{2-3}N **)	$\text{H}_2 < \text{N}_2$ 1:3 oder 1:4 CH_4 *)
vorrangig Fe_4N	$\text{H}_2 > \text{N}_2$ 3:1 *)
verbindungsschichtfrei	$\text{H}_2 \gg \text{N}_2$ 8:1

*) in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt des Stahles

***) gebunden an eine ausreichend schnelle Kühlung

Bild 5-4: Typische Gaszusammensetzungen beim Plasmanitrieren und -nitrocarburieren

Nitrocarburiert wird unter Zugabe von geringen Mengen an kohlenstoffhaltigen Gasen (ca. 1 - 5 % Methan oder Kohlendioxid). Hilfreich zur Festlegung von Gaszusammensetzungen für das Plasmanitrieren und -nitrocarburieren sind thermodynamische Zustandsdiagramme, da die Vorgänge im Festkörper nicht "plasmaspezifisch" sind.

Bei der Plasmawärmebehandlung muss zusätzlich beachtet werden, dass bei der

Wahl von Plasmaparametern sowohl der Einfluss auf die Stickstoff- und Kohlenstoffaktivität als auch ein Einfluss auf die Temperaturverteilung in der Charge zu berücksichtigen sind. Die Temperaturverteilung in der Charge wirkt auf die Streuungen der Nitrierschichtdicken und auf das Maß- und Formänderungsverhalten der Bauteile.

Während des Haltens auf Nitriertemperatur besteht ein thermisches Gleichgewicht zwischen zugeführter und über die Ofenwand abgeführter Energie. Da der Wärmeübergang beim Plasmanitrieren überwiegend durch Strahlung erfolgt, sind Temperaturunterschiede in Abhängigkeit von der Art des Chargierens und der Chargierdichte erforderlich, um die durch das Plasma eingebrachte Energie aus dem Ofen zu transportieren.

Die in der DIN 17 052 - 1 getroffene Bewertung von Öfen nach ihrer Temperaturgleichmäßigkeit, ist für Plasmanitrieranlagen nicht zutreffend. Temperaturunterschiede können über die Beladungsdichte, das Chargieren und die Wahl geeigneter Prozessparameter optimiert werden.

Es gilt:

$$\text{Energie_zugeführt} = \text{Pulsspannung (V)} \times \text{Stromdichte (A/m}^2\text{)} \times \text{Tastverhältnis} \times \text{beglimmte Fläche (m}^2\text{)} \quad (1)$$

$$\text{Energie_abgeführt} = \text{Ofenfaktor (KW/m}^2\text{)} \times \text{abstrahlende Fläche (m}^2\text{)} \quad (2)$$

Erläuterungen zu den einzelnen Einflussgrößen:

1. Spannung

Zum Zünden des Plasmas ist eine sogenannte Zündspannung notwendig. Diese ist abhängig vom Abstand zwischen Kathode und Anode, von den verwendeten Gasen und dem Druck. (siehe Bild 5-5) Daraus ergibt sich eine Mindestarbeitsspannung. Durch einen Zündimpuls (siehe Bild 5-6) kann die Pulsspannung verringert werden. Mit dem Zündimpuls ist es möglich, auch unter ungünstigsten Verhältnissen (hoher Druck, großer Abstand zwischen Kathode und Anode) ein Plasma stabil zu zünden. Unmittelbar nach der Plasmazündung durch den Zündimpuls kann die Spannung wieder deutlich abgesenkt werden. Die Zündspannung geht auf Grund der sehr kurzen Einwirkzeit nicht in die Energiebilanz ein.

Somit ergeben sich mit dem Zündimpuls und der damit verbunden geringeren Pulsspannung zwei entscheidende Vorteile.

- Bei gleicher Beladungsdichte sind im Vergleich zu einem System ohne Zündimpuls die Temperaturunterschiede geringer. Dies resultiert in engeren Streuungen im Behandlungsergebnis.
- Bei gleicher Ofengröße können im Vergleich zu einem System ohne Zündimpuls mehr Teile bei gleicher Temperaturverteilung behandelt werden.

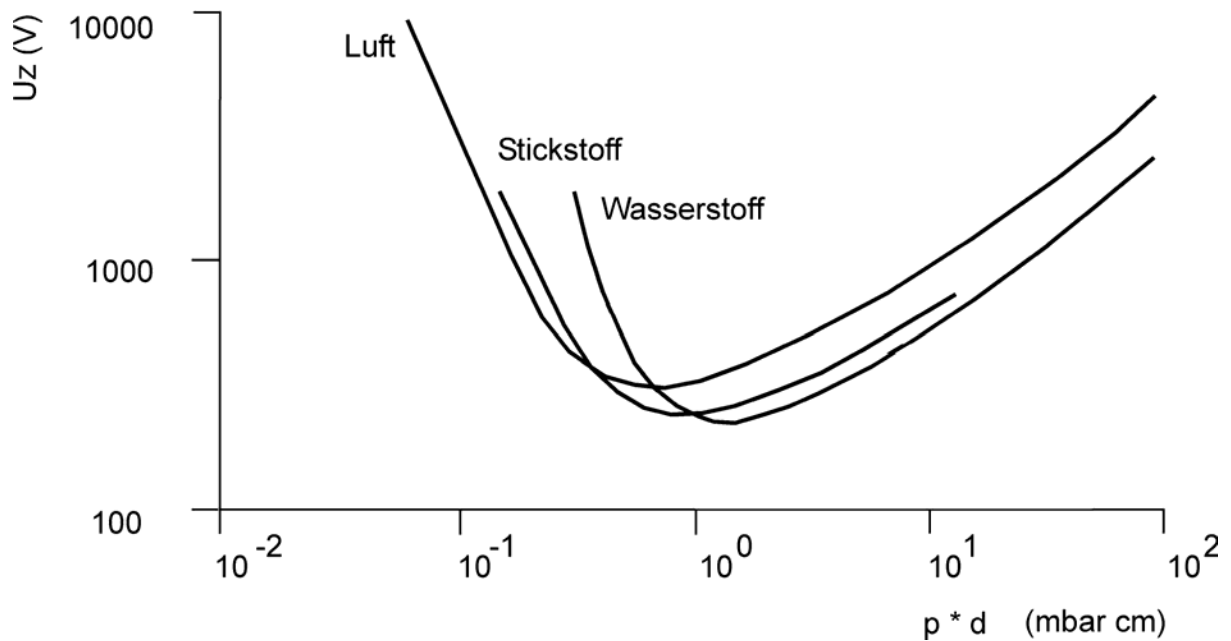


Bild 5-5: Zündspannungen (U_z) zur Plasmazündung für verschiedene Gase in Abhängigkeit vom Druck (p) und vom Abstand zwischen Anode und Kathode (d)

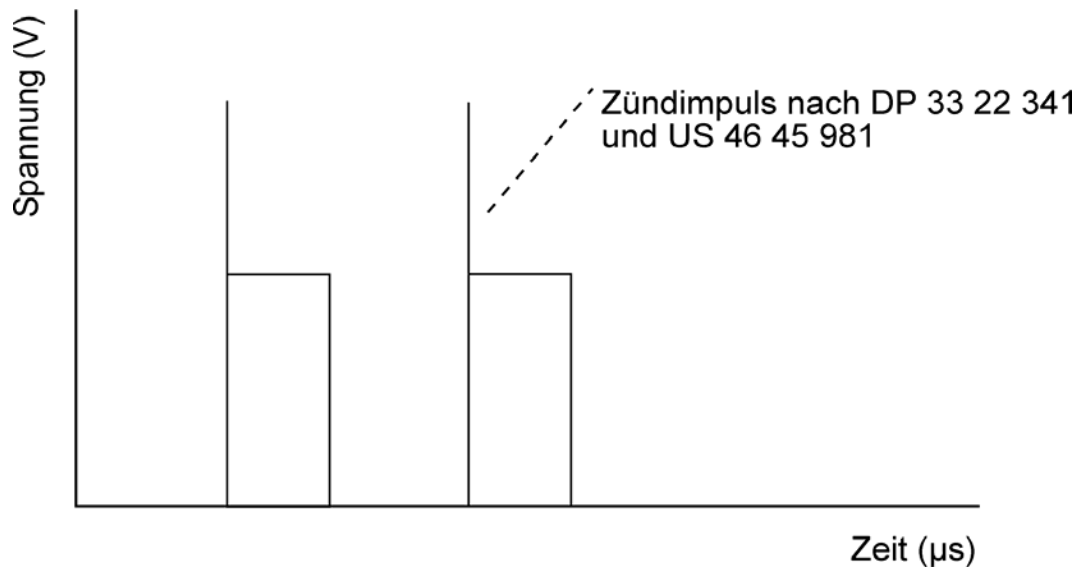


Bild 5-6: Pulsen mit Zündimpuls nach Patent DP 33 22 341 und US 46 45 981

2. Stromdichte

Die Stromdichte während eines Pulses ergibt sich aus der Arbeitsspannung und der Leitfähigkeit der verwendeten Gasmischung (Druck, Partialdrucke der Gase). Über das Tastverhältnis $t_v = t_{on} / (t_{on} + t_{off})$ kann die für die Energiebilanz wirksam werdende mittlere Stromdichte gesenkt werden. Die Wirkung der einzelnen Prozessgrößen auf die Stromdichte ist im Bild 5-7 schematisch zusammengefasst.

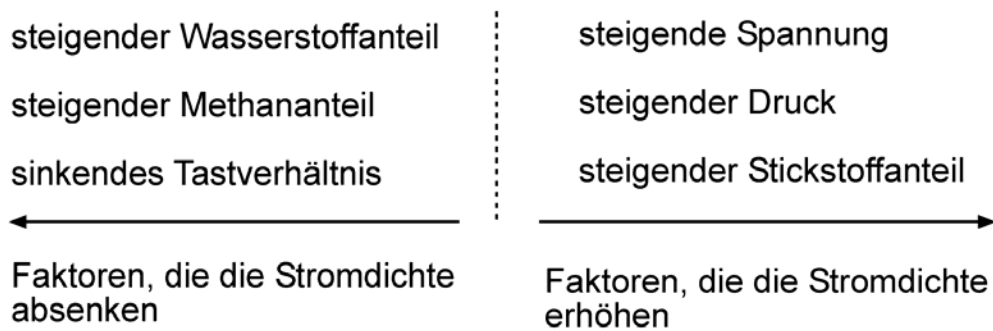


Bild 5-7: Wirkung einzelner Prozessgrößen auf die Stromdichte

3. Beglimmte Fläche

Fläche des Wärmebehandlungsgutes und des Chargiergestells.

4. Ofenfaktor

Charakterisiert die Wärmemenge, die über die Ofenwand abgestrahlt werden kann. Der Faktor ist temperaturabhängig.

5. Abstrahlende Fläche

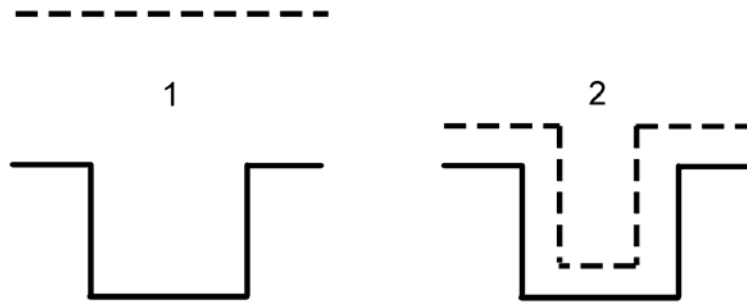
Die abstrahlende Fläche ergibt sich aus der Fläche der Charge, welche mit der Ofenwand im Strahlungsaustausch steht.

Um möglichst viele Teile in einer Charge zu behandeln, kann aus den Gleichungen (1) und (2) leicht gefolgert werden, wie die Prozessparameter zu wählen sind. Minimale Pulsspannungen, Stromdichten und Drucke sind in diesem Zusammenhang wesentlich.

Bei der Parameterwahl ist zu beachten, dass die Glimmsaumdicke durch die Dichte des Gases bestimmt wird. Die Glimmsaumdicke entscheidet, ob das Plasma in einen Spalt oder in eine Bohrung "eindringt" oder nicht. Der Prozessparameter Druck beeinflusst die Glimmsaumdicke und ist damit vorrangig in Abhängigkeit von der Bauteilgeometrie zu wählen. Dieser Zusammenhang ist im Bild 5-8 dargestellt. Über die Zugabe von Argon kann die Glimmsaumdicke verringert werden.

Insgesamt liegt somit ein recht komplexes System von Wechselwirkungen vor. Die Anlagenhersteller tragen dem Rechnung, indem fertige „Kochrezepte“ für ganz konkrete Aufgabenstellungen mitgeliefert werden.

Da die Reproduzierbarkeit im Plasma sehr gut ist, hat man auch für neue Aufgabenstellungen schnell den richtigen Parametersatz entwickelt und kann diesen fortwährend ohne Änderungen nutzen.



1.... geringer Druck, das Plasma beglimmt nicht die Bohrung
2.... hoher Druck, das Plasma beglimmt die Bohrung

Bild 5-8: Einfluss des Druckes auf die Glimmsaumdicke

5.3. Typischer Prozessablauf

Das Nitriergut muss sauber, trocken und frei von passivierenden Rückständen in die Anlage chargiert werden. Der Gesamtprozess gliedert sich in die Schritte:

- Erwärmen
- Oberflächenaktivierung im Plasma (Sputtern)
- Erwärmen auf Behandlungstemperatur
- Nitrieren / Nitrocarburieren
- Abkühlen

Bild 5-9 zeigt Anlagenzustände über den zeitlichen Ablauf einer Charge

Charakteristisch für die einzelnen Teilschritte ist:

Schritt 1 - **Erwärmen**

Nach dem Schließen der Anlage wird ein Vakuum erzeugt und die Bauteile werden über die Wandheizung erwärmt. Die Abpumpdauer auf Enddruck (z.B. 1 Pa) liegt bei ca. 10 - 15 Minuten. Bei Werkstücken mit kleinem Oberflächen/Volumenverhältnis ist es sinnvoll, konvektiv unter einer Schutzgasatmosphäre zu erwärmen.

Schritt 2 - **Sputtern**

In einem Wasserstoffplasma wird die Oberfläche der Bauteile über einen "Teilchenbeschuss" aktiviert. Passivschichten werden beseitigt, so dass auch hochchromhaltige Stähle nitriert werden können. Das Sputtern ersetzt jedoch nicht die Reinigung der Bauteile von groben Fertigungsrückständen. Durch Hinzugabe von Argon kann die Sputterwirkung verbessert werden.

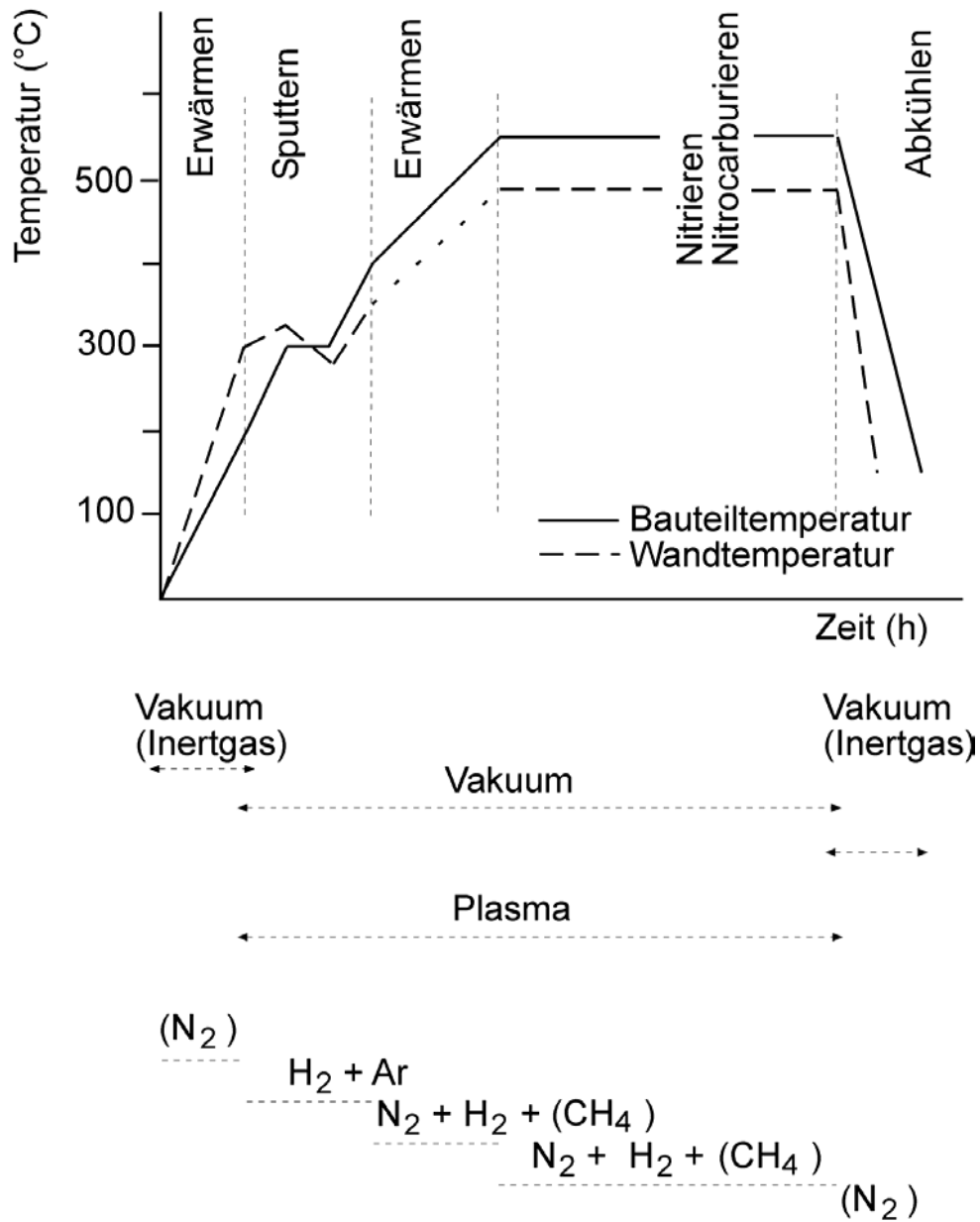


Bild 5-9: Anlagenzustände über den zeitlichen Ablauf einer Charge

Schritt 3 - **Erwärmen**

Unter Ausnutzung der Plasmaenergie und der Wandheizung werden die Bauteile bis auf Nitriertemperatur erwärmt.

Schritt 4 - **Nitrieren / Nitrocarburieren**

Behandlungstemperatur und -dauer ergeben sich aus der zu erreichenden Aufgabenstellung (Art der Verbindungsschicht, Schichtdicken, Eigenschaften). Die Wahl der Prozessparameter ist eine Funktion der Prozesszielstellung.

Schritt 5 - **Abkühlen**

Ist die vorgeschriebene Haltedauer erreicht, wird die Wandheizung abgeschaltet. Die Charge wird mittels externer Ventilatoren abgekühlt. Zusätzlich ist der Einsatz von Schnellkühleinrichtungen (Gas-Wasser-Wärmetauscher) möglich. In speziellen Fällen ist ein Abkühlen im Plasma sinnvoll.

Der oben dargestellte Prozessablauf ist sehr stark verallgemeinert. Für spezielle Aufgabenstellungen können die Behandlungsparameter und damit die Prozessabläufe optimal angepasst werden.

5.4. Anlagen zum Nitrieren und Nitrocarburieren im Plasma

Für die Behandlung von unterschiedlichsten Bauteilen in einer Charge werden beim Gasnitrieren häufig Kammeröfen eingesetzt. In der Plasmawärmebehandlung haben sich Haubenöfen (Bild 5-10) durchgesetzt. Der Rezipient wird zum Be- und Entladen nach oben gefahren. Die Charge ist von allen Seiten frei zugänglich und die Teile können einfach von Hand oder Kran geladen werden. Der gesamte Chargenraum lässt sich sehr gut ausnutzen. Der Energieeintrag durch das Plasma, der bei konventionellen Öfen nicht existiert, kann in dieser vertikalen Bauform unter Berücksichtigung minimaler Temperaturdifferenzen optimal an die Wand abgegeben werden. Das Beladen kann relativ viel Zeit in Anspruch nehmen und oftmals ist es zweckmäßig, direkt in den Ofen zu laden. Aus diesem Grund wurden Doppelbödenöfen entwickelt. Im Bild 5-11 ist eine solche Anlage zu sehen. Während auf dem einem Boden eine Behandlung läuft, kann auf dem anderen die nächste Charge vorbereitet werden. Die Haube schwenkt nach Prozessende automatisch auf den anderen Boden. Somit ist eine Anlagenausnutzung über 24 Stunden möglich, auch wenn das Personal nicht anwesend ist.



Bild 5-10: Haubenofen



Bild 5-11: Doppelbodenanlage

Ein ähnliches Konzept stellen Tandemöfen dar. Hier sind zwei Rezipienten an eine Stromversorgung angeschlossen. Da das Plasma bei Nitrierprozessen heute praktisch über den ganzen Zyklus genutzt wird, kommen die Vorteile des Tandemkonzeptes nicht mehr zur Geltung. Der kostengünstige Doppelbodenofen gewinnt deshalb gegenüber der Tandemanlage ständig an Bedeutung. Lange, schlanke Teile werden aus Verzugsgründen hängend chargiert. Für derartige Teile sind Schachtofen (siehe Bild 5-12) am besten geeignet. Sie können aus Platzgründen auch unter Flur abgesenkt werden. Ein Chargieren von Hand ist für diese Öfen sehr aufwendig. Dagegen eignen sie sich ganz besonders für einen vollautomatischen, direkt in die Fertigung integrierten Betrieb.

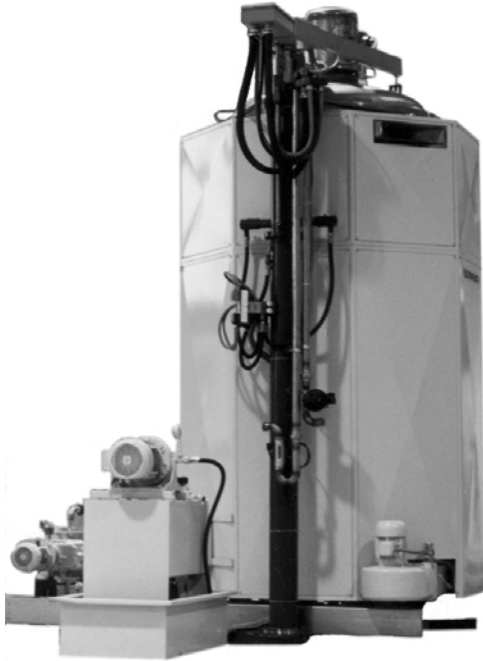


Bild 5-12: Schachtofen

Die Vor- und Nachteile der verschiedenen Ofenbauarten sind in Tabelle 5-1 gegenübergestellt. Zum Vergleich sind Öfen horizontaler Bauart, die als Plasmaanlagen kaum verwendet werden, mit aufgenommen worden.

Um Chargendauern zu verkürzen, werden in Hauben- oder Schachtofen interne Ventilatoren zum konvektiven Erwärmen oder Abkühlen in Inertgas integriert. Geringste Abkühlauern erreicht man mit zusätzlichen Gas - Wasser-Wärmetauschern. Es ist möglich, diese direkt im Rezipienten anzuordnen oder als externe Variante zu bauen.

	Schachtofen	Haubenofen	horizontale Bauart
Durchmesser	++	+	+
Länge / Tiefe	++	+	0
Integrierbarkeit	++	+	+
Beladbarkeit	0	++	+
interner Teiletransport	+	++	0
kleine Teile	0	++	0
große Teile	+	++	0
lange Teile	++	+	0
schwere Teile	+	++	0
Platzbedarf	++	+	0

Tabelle 5-1 Anlagentypen und deren Bewertung

++ sehr gut | + gut | 0 weniger gut

Allen bisher beschriebenen Ofenkonzepten ist gemein, dass sie nur im Batchbetrieb genutzt werden können. Für kleine Teile, die nur relativ kurze Behandlungsdauern benötigen, eignen sich kontinuierlich arbeitende Anlagen. Das Erwärmen erfolgt in einer Vorkammer. Entsprechend der Prozesszielstellung kann die Verweildauer in der Hauptkammer frei gewählt werden. Das Abkühlen (Abschrecken) oder eine Nachbehandlung (Oxidieren, Beschichten) ist in beliebig anflanschbaren Kammern möglich. Mit diesem Konzept ergeben sich völlig neue Anwendungsmöglichkeiten für die Plasmawärmebehandlung. Im Bild 5-13 ist eine solche Anlage dargestellt.

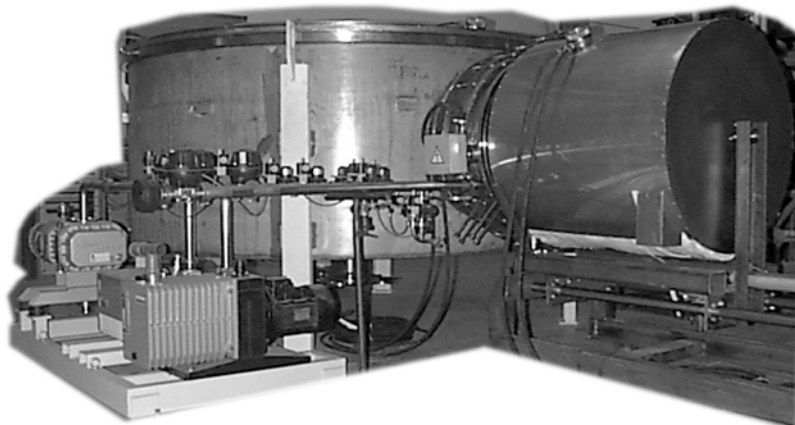


Bild 5-13: Kontinuierlich arbeitende Plasmanitrieranlage

Die Arbeitsabläufe in der Fertigung untergliedern sich unabhängig vom Ofentyp in die Teilprozesse:

- Beladen,
- Pulsplasmaprozess (Erwärmen/Thermochemischer Prozess/Abkühlen)
- und Entladen.

Eine typische Kostenverteilung eines Plasmanitrierprozesses gestaltet sich wie folgt:

- 60% Kapitalkosten
- 35% Lohnkosten
- 5% Verbrauchsmaterial.

Da die günstigen Verbrauchskosten des Plasmanitrierens die etwas erhöhten Kapitalkosten praktisch immer ausgleichen, sind die Lohnkosten der entscheidende Faktor beim Vergleich der Wirtschaftlichkeit mit anderen Verfahren.

Das Nitriergut muss im Plasma mit einem Abstand von einigen Zentimetern definiert chargiert werden. Berücksichtigt man Qualitäts- oder andere Vorteile (Integrierbarkeit, Umweltaspekte) nicht, entscheiden letztendlich die Kosten des Chargierens über die Wettbewerbsfähigkeit des Verfahrens.

Die Prozessdauer ist de facto durch die Anforderungen an den Schichtaufbau (Verbindungsschichtdicke, Nitrierhärte) festgelegt. Moderne Anlagen erlauben das Aufheizen und Abkühlen im Inertgas, so dass hier selbst Chargen von mehreren Tonnen Nutzlast in kürzester Zeit erwärmt bzw. abgekühlt werden können. Mit einer Schnellkühlung sind ebenfalls werkstoffkundliche Effekte (Phasenzusammensetzung der Verbindungsschicht, Härte, Verschleißverhalten) im Vergleich zu einer Abkühlung im Vakuum verbunden. [6]

Wesentliche Kosteneinsparungen sind durch die Erhöhung der Anlagenverfügbarkeit zu erzielen. Insbesondere bei einschichtigem Batchbetrieb hat sich in diesem Zusammenhang das Doppelbodenkonzept bewährt. Optimale Wirtschaftlichkeit bei höchster Qualität bieten bei entsprechender Stückzahl vollautomatische in die Linie integrierte Systeme mit automatischen Be- und Entladevorrichtungen. Bei diesen Systemen werden die Teile kontinuierlich über entsprechende Transporteinrichtungen der Anlage zugeführt und verlassen diese wieder kontinuierlich. Im Idealfall geschieht dies ohne Unterbrechung. Die Produktivität wird dabei in Sekunden pro Teil angegeben. Anlagen mit 2 oder 3 Sekunden pro Teil wurden bereits realisiert. Für den Anlagenbauer bedeutet dies eine große Herausforderung, muss doch der kontinuierlich ankommende Teilefluss unterbrochen werden. Das Behandlungsgut wird wegen der üblichen langen Behandlungsdauern von 4 bis 12 Stunden je Behandlung in den Anlagen "gespeichert". Erst danach werden die Teile wieder kontinuierlich der weiteren Produktion zugeführt.

Die ankommenden Teile werden in einer Waschmaschine im Durchlauf gewaschen. Anschließend gelangen sie zu einer Beladeeinrichtung, welche die Teile in die Chargiergestelle lädt. Abhängig von Teilgewicht und Anzahl kann dies zweidimensional (z. B. mit einem SCARA Roboter) oder dreidimensional mit einem Knickarmroboter oder auch mit einem Portal geschehen. Vorteilhafterweise entlädt man dabei auch direkt die behandelten Teile, so dass ein Umladen erfolgt. Die beladenen Chargiergestelle werden zwischengespeichert bzw. bei zweidimensionaler Beladung gestapelt, um dann bei Beendigung eines Behandlungszyklus in

der Plasmaanlage mit behandelten Gestellen getauscht zu werden. Ein solches System zum Vakuumglühen und zum Plasmanitrieren von bis zu je 45.000 Ventilen pro Tag (1,92 s/Ventil) wird in Bild 5-14 gezeigt. Die zu glühenden bzw. zu nitrierenden Ventile werden der Anlage über Rutschen zugeführt und laufen dann vereinzelt in je drei Reihen parallel durch eine 5-stufige Spritzwaschmaschine. Als Waschmedium reicht ein Neutralreiniger aus. Ein SCARA Roboter mit Dreifachgreifer entnimmt jeweils 3 geglühte bzw. nitrierte Ventile aus einem Chargierteller, legt sie auf entsprechenden Rutschen ab und greift je 3 gewaschene Ventile aus dem laufenden Band, um diese in die Aufnahmen des Chargiertellers zu stecken. Der umgeladene Teller wird auf Zwischenspeicherplätzen durch eine Chargiergestelltransportanlage gestapelt, um bei Prozessende in eine der Plasmaanlagen umgeladen zu werden. Die Behandlungskosten sind vom einzelnen Anwendungsfall abhängig. Typisch sind 5 - 10 Cent pro Teil im Fall der Ventile. [7]



Bild 5-14: Teilansicht einer vollautomatischen Behandlungslinie für Ventile

5.5. Kenndaten zur Charakterisierung einer Plasmaanlage

Der Vergleich von Plasmanitrieranlagen ist komplex, da er immer in Hinblick auf die zu behandelnden Teile vorgenommen werden sollte. Als objektive Qualitätskriterien können für einen Vergleich genutzt werden:

- Maße**; z.B. Durchmesser und Höhe
- Retortenmaterial** (max. Behandlungstemperatur)
- Die **Leckrate** der Anlage.
- Vakuumsystem** (Auspumpdauer, Enddruck)
- Aufheiz- und Abkühlsystem**
- Plasmastromversorgung**

Steuerung

In Abhängigkeit vom Chargiergut, dessen Oberfläche und den Behandlungsparametern (Druck, Gaszusammensetzung, Spannung) kann das Rezipientenvolumen nicht vollständig ausgenutzt werden. So ist einerseits ein Mindestabstand zwischen den Teilen selbst und andererseits zwischen Charge und Retortenwand notwendig.

Bei Heißwandanlagen bestimmt das Rezipientenmaterial und dessen Dimensionierung die max. zulässige Wand- und damit Teiletemperatur.

Die Leckrate ist von wesentlicher Bedeutung für eine Plasmanitrieranlage, da z.B. im Gegensatz zu einem mit Grafitstäben beheizten Vakuumofen kein Material zum Gettern von Restgasen existiert. Das gilt insbesondere bei der Behandlung von hochchromhaltigen Stählen oder Titan. Hier sollte beim Anlagenbau die gleiche Sorgfalt wie bei UHV-Anlagen angewendet werden. So müssen Spalte (virtuelle Lecks) vermieden werden und das Material darf nicht ausgasen. Leckraten von kleiner 10^{-5} mbar l / s sind im leeren, sauberen Zustand eines Ofens anzustreben. Bei den geringen Gasmengen die durch eine Plasmanitrieranlage fließen, kann eine mangelnde Vakuumqualität nicht durch erhöhte Pumpleistungen ausgeglichen werden.

Das Vakuumsystem sollte in der Lage sein, die Plasmanitrieranlage innerhalb von 10 –15 Minuten auf ca. 1 Pa abzupumpen.

Das Aufheiz- und Abkühlssystem wird weitgehend durch die Charge und deren Behandlung bestimmt. In modernen Anlagen sind Aufheizdauern von 1 –2 Stunden und Abkühlauern von 1 Stunde realisierbar.

Die in einer Plasmanitrieranlage maximal bei definierten Behandlungsparametern behandelbare Fläche, ergibt sich im Grenzfall aus dem max. Pulsstrom, den die Stromversorgung liefern kann.

Da die Umschaltverluste mit der Schaltfrequenz ansteigen, die relevante Lebensdauer der Ladungsträger aber im Millisekundenbereich liegen, ist eine Frequenz von 5 – 10 KHz ausreichend.

Wesentlich ist die Abschaltdauer für die Stabilität des Plasmas. Größenordnungen von einigen Mikrosekunden sind anzustreben.

Als max. Spannungen sind 500 – 600 V ausreichend, da typische Pulsspannungen der Entladung ca. 450 – 500 V betragen. Bei gleicher Leistung steht mehr Strom zur Verfügung, je niedriger die Spannung gewählt wird. Umgekehrt benötigt man hohe Spannungen zum Zünden der Entladung. Abhilfe schafft hier die Verwendung des Zündimpulses. (Patent DP 33 22 341, US 46 45 981, siehe Bild 5-6)

Von den einzelnen Anlagenanbietern werden bezüglich der Beschreibung der Stromversorgung unterschiedliche Angaben verwendet. Nachstehend eine Erläuterung von verwendeten Begriffen. [8]

Plasmaspannung: Spannung welche die Entladung kontinuierlich aufrecht erhält oder mit einem **Tastverhältnis** $t_v = t_{on} / (t_{on} + t_{off})$ gepulst wird. (siehe Bild 5-2)

Plasmastrom: Strom, der sich aus der Entladungsspannung dividiert durch den Innenwiderstand der Entladungsstrecke ergibt.

Plasmaleistung: $\text{Plasmaleistung} = \text{Plasmaspannung} \times \text{Plasmastrom} \times \text{Tastverhältnis}$.

Die Plasmaleistung entspricht der zugeführten Energiemenge in Gleichung (1).

Nennspannung: Ausgangsspannung des Generators unter Nennlast.

Nennstrom: Ausgangsstrom des Generators unter Nennlast.

Nennleistung: $\text{Nennleistung} = \text{Nennspannung} \times \text{Nennstrom}$

Pulsspannung: Momentane Spannung während des Pulses

Pulsstrom: Momentaner Strom während des Pulses

Pulsleistung: Momentane Leistung während des Pulses

Während die Plasmaleistung im direkten Zusammenhang mit der der Anlage zugeführten Energie steht, ist die Pulsleistung ein weiterer entscheidender Faktor zur Anlagenauslegung.

Durch das Pulsen wird der Energieeintrag in die Anlage reduziert. Der "reaktionsfähige" Stickstoff wird aber ausschließlich in der Zeit t_{on} , also nur während der Pulsdauer erzeugt. Zur Vermeidung von Überhitzungen von sehr formkomplizierten Bauteilen, wird das Verhältnis von Pulspause und Pulsdauer sehr groß gewählt. (z.B. 10:1) Um formkomplizierte Bauteile in großen Mengen in einer Charge zu behandeln, sind der maximale Spitzenstrom und der periodische Spitzenstrom, den die Stromversorgung liefern kann, wesentlich. Hier sind Stromversorgungen in industriellen Anlagen interessant, die Spitzenströme von mehr als 1000 A liefern und ausreichend schnell genug "handhaben" können.

Spitzenstrom: Maximaler Strom, den die Stromversorgung mit einer gegen Null gehenden mittleren Leistung abgeben kann.

Periodischer Spitzenstrom: Strom, den der Generator unter definiertem Tastverhältnis kontinuierlich abgeben kann. Hierbei sollten die folgenden Tastverhältnisse benutzt werden:

z.B.	I_{peak}	DC	100 A
	I_{peak}	50 %	200 A
	I_{peak}	25 %	400 A
	I_{peak}	5 %	2000 A

Entsprechend ergeben sich die periodischen Pulsleistungen zu:

P DC	100 KVA
P 50 %	200 KVA

P 25 %	400 KVA
P 5 %	2000 KVA

Dabei sind die Ströme und Leistungen nicht linear abhängig. Außerdem sind die Schaltverluste näherungsweise proportional der Frequenz, so dass die jeweilige Pulsfrequenz zusätzlich zum Tastverhältnis anzugeben ist. Die vollständige Definition des Arbeitsbereiches einer Stromversorgung hat daher zweckmäßigerweise in einem Strom-/Spannungsdiagramm zu erfolgen. Außerdem ist die dazugehörige Abweichung von der Rechteckform der Pulse zu definieren.

Die Steuerung bestimmt weitgehend die Praktikabilität und das Leistungsvermögen einer Plasmanitrieranlage. Sie muss die vollständige Prozessdefinition ermöglichen, ohne dabei kompliziert bedienbar zu sein. Vorteilhaft ist eine einfache sequentielle Programmierung, die vergleichbar einem Spreadsheet den gewünschten Ablauf beschreibt. Wesentlich ist beim Ablauf des Programms die Rückkopplung der aktuellen physikalischen Abläufe. Eine SPS kann dies nicht leisten. Vielmehr benötigt man leistungsfähige Algorithmen, die den Prozess im Sinne des Bedieners führen. [9] Dies bezieht sich ebenfalls auch auf Effekte wie die Hohlkathodenbildung. Im stationären Betrieb wird die Leitfähigkeit des Plasmas durch das Gleichgewicht von Ladungsträgererzeugung und –vernichtung bestimmt. Dieses Gleichgewicht ist z.B. in Bohrungen gestört. Es werden mehr Ladungsträger erzeugt, was zu einer höheren Leitfähigkeit und damit zu einem erhöhten Stromfluss führt. Der Vorgang kann zu einer Konzentration des Entladungsstromes auf die Bohrung führen, eine Überhitzung ist die Folge. [8] Durch das Pulsen wird die Gefahr der Hohlkathode weitgehend ausgeschlossen. Werden jedoch unzureichende Behandlungsparameter gewählt, ist die Hohlkathodenbildung nicht auszuschließen. Um Beschädigungen an den Bauteilen zu vermeiden, muss die Prozesssteuerung die Hohlkathodengefahr erkennen und Prozessparameter zielgerichtet ändern.

5.6. Spezifische Vor- und Nachteile der Behandlung im Plasma

Vorteile:

- Partielle Behandlungen eröffnen dem Konstrukteur wesentliche Möglichkeiten für Verbundkonstruktionen
- Sehr gute Optimierungsmöglichkeiten des Schichtaufbaus hinsichtlich der Beanspruchung. (z. B. dünne Verbindungsschichten bei großer Nitrierhärte tiefe)
- Sehr gute Reproduzierbarkeit und enge Toleranzen im Behandlungsergebnis
- Geringer Medienverbrauch
- Umweltfreundlichkeit
- Keine Einschränkung hinsichtlich der Behandelbarkeit nitrierbarer Werkstoffe
- Geringere Rauigkeiten im Vergleich zur Behandlung im Salzbad und Gas
- Kompakte, dichte Verbindungsschichten
- Sehr gute Integrierbarkeit (Eine Plasmaanlage kann direkt in die Fertigungslinie gestellt werden.)
- Prozesskombinationen in einer Anlage, z. B. Nitrieren und Beschichten oder Nitrieren und Oxidieren

- Bei Sinterteilen ist nach einer Behandlung im Plasma mit der besten Maß- und Formbeständigkeit zu rechnen. Zusätzlich können beim Plasmanitrieren während der Aufheizphase Reste von Kalibriermitteln sicher entfernt werden.
/ 10 /

Nachteile:

- Plasmaprozesse erfordern, bis auf wenige Ausnahmen, ein definiertes Chargieren der zu behandelnden Teile
- Da das Plasma nicht in Spalte kleiner 0,6 - 0,8 mm eindringt, ist die Behandlung von Schüttgut nicht möglich

Literatur

- [1] Kölbel, J.:
Die Nitridschichtbildung bei der Glimmentladung
Forschungsbericht des Landes NRW; Nr.155
Köln; Opladen; Westdeutscher Verlag; 1965
- [2] Wilhelmi, H. ; Strämke, S.; Pohl, H.C.:
Nitrieren mit gepulster Glimmentladung
Härtereitechn. Mitteilungen 37 (1982) 6, S. 263 - 310.
- [3] Strämke, S.; Stein, W.:
Pulsation Improves Results in Plasma Nitriding
Wire World International, vol. 26, March/ April 1984
- [4] Hudis, M.
Study of ion nitriding
J. Appl. Phys. 44 (1973) S. 1489 - 1496
- [5] Lampe, Th.; Eisenberg, S.; Laudin, G.
Verbindungsschichtbildung während der Plasmanitrierung und -
nitrocarburierung
AWT - Tagung „Nitrieren und Nitrocarburieren“, 10. - 12. 04. 1991, Darmstadt
Tagungsband: S.39 – 57
- [6] J. Betzold, G. Laudin, S. Strämke, U. Huchel
Pulsplasmanitrieren von Nockenwellen in der Fertigung
Härtereitechn. Mitteilungen 49(1994) 3 , S.186-190
- [7] U. Huchel, S. Strämke
Moderne Anlagenkonzepte für das Pulsplasmanitrieren
Stickstoff im Randgefüge metallischer Werkstoffe, Aachen 10.-12.04.2002

- [8] S. Strämke
Moderne Anlagenkonzepte in der Plasmawärmebehandlung
Pulsplasma-seminar der ELTRO GmbH vom 29.September 2004
- [9] S.Strämke
Einführung in die Plasmawärmebehandlung
ELTRO GmbH, Baesweiler
- [10] U.Huchel; S.Strämke

Quelle: „Nitrieren und Nitrocarburieren“, Expertverlag, Veröffentlichung demnächst

Dewaxing und Pulsed Plasma Nitriding in one step - Production Experiences
Proc. European Conference on Advances in Structural PM Component
Production
Munich Trade Fair Centre, Germany, Oct. 15-17. 1997