

SUPERTRDE ZAŠČITNE PREVLEKE

Peter Panjan, Institut Jožef Stefan, Jamova 39, 1001 Ljubljana, Slovenija

Superhard coatings

ABSTRACT

Superhard coatings are those with hardness above 4000 Vickers. Very few candidates do exist, i.e. those which form pure or nearly pure covalent bonds. Only certain compounds that consist of boron, carbon, nitrogen and silicon can form such strong bonds. High hardness of an ideal system (monocrystal without defects) is related to a high value of the bulk modulus. Thus, a high valence charge density (high bond energy) along the tetrahedral bond (sp^3), short bond distance and low polarisation (ionicity) along such a bond are necessary for a high value of the bulk modulus and hardness. However, hardness of real materials is a complex property, which contains both elastic and plastic deformation. Therefore, hardness strongly depends on the microstructure of materials. To improve the hardness of materials we must inhibit the usual mechanisms leading to the fracture of crystalline and amorphous materials.

Ten years ago, only very few candidates for superhard coatings existed, like diamond, cubic boron nitride and boron carbide coatings. Nowadays, the number of superhard coatings is fast increasing and hardness of some of them (coatings in the form of superlattices and nanocrystalline composite) are close to that of diamond.

POVZETEK

Supertrde prevleke so tiste, katerih trdota je višja od 4000 vickersov. Obstaja le nekaj takšnih materialov, za katere je značilno, da imajo čiste ali skoraj čiste kovalentne vezi. Samo spojine določenih elementov, kot so ogljik, bor, dušik in silicij, lahko oblikujejo tako močne kemijske vezi. Velika trdota idealnega sistema (mono-kristala brez napak) je posledica velike vrednosti modula volumnske stisljivosti. Velika gostota valenčnih elektronov vzdolž tetraederskih vezi (velika vezavna energija kristala), kratke vezi in majhna polarizacija vezi, so potreben pogoj za veliko vrednost modula volumnske stisljivosti oz. trdote materiala. Trdota realnih materialov pa je v veliki meri odvisna od mikrostrukture, ki določa elastično in plastično deformacijo le-teh. Če hočemo povečati trdoto materialov, potem se moramo izogniti vsem tistim mehanizmom, ki sodelujejo pri plastični deformaciji materiala in nastajanju razpok v kristaliničnih in amorfni materialih.

Pred desetimi leti smo poznali le nekaj materialov (diamant, kubični borov nitrid in karbid), ki so bili primerni za pripravo supertrdih prevlek. Danes število supertrdih prevlek narašča in trdota nekaterih od njih (prevlek na osnovi superstruktur in nanokristaliničnih kompozitov) je zelo blizu trdoti diamanta.

1 Uvod

Različni postopki utrjevanja površin jekel se v industrijski praksi uporabljajo že več stoletij. Klasični postopki utrjevanja površin jekel so difuzijski (cementiranje, nitriranje), kemijski (fosfatiranje, bruniranje), elektro-kemijski in kemijski (trdo kromanje, eloksiranje) itd. Novejši postopki utrjevanja površin jekel pa so plazemsko nitriranje, vakuumski (fizikalni) postopki (PVD) nanašanja trdih zaščitnih prevlek in modifikacija površin z ioni oz. laserjem.

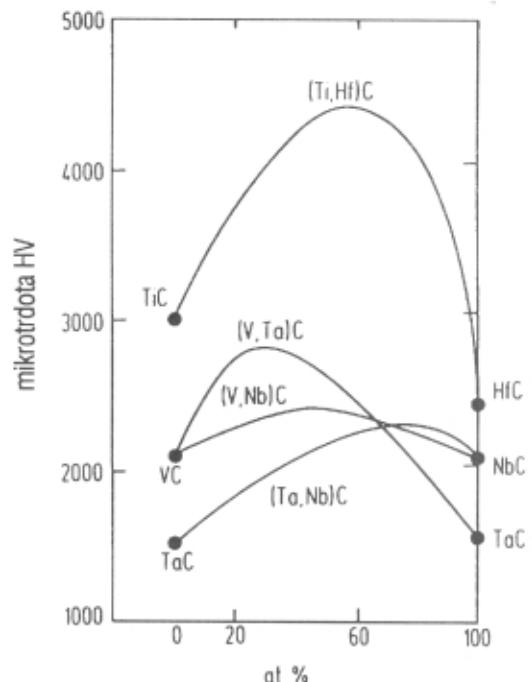
V praksi so se v zadnjih dveh desetletjih najbolj uveljavili postopki zaščite orodij s keramičnimi prevlekami na osnovi **binarnih nitridov prehodnih kovin** (TiN, CrN).

Trdoto prevlek na osnovi nitridov in karbidov prehodnih kovin lahko bistveno izboljšamo z delno substitucijo kovinskih ali nekovinskih atomov. Ker kristalizirajo v podobni kristalni strukturi (fcc) in ker imajo podobne

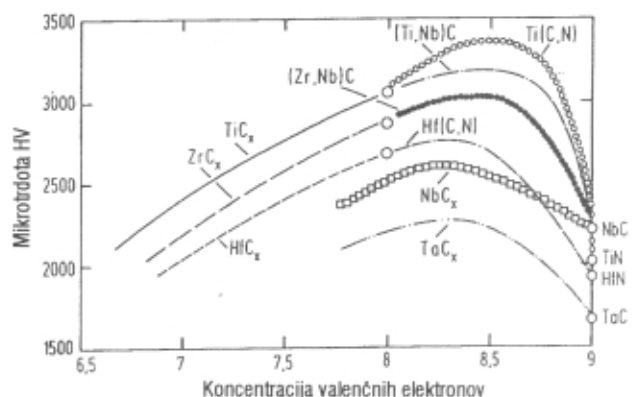
atomske radije, lahko atomi prehodnih kovin oblikujejo najrazličnejše **večkomponentne trde raztopine**. Dodatek atomov z drugačno valenco in različnimi atomskimi radiji v splošnem poveča trdoto prevlek iz binarnih spojin (sl.1,2) /1, 2/. Meritve so pokazale, da je trdota največja, če je gostota valenčnih elektronov med 8 in 8,5 (slika 2).

Od večkomponentnih trdih prevlek se komercialno uporabljajo Ti(C,N), (Ti,Zr)N in (Ti,Al)N. V fazi raziskav pa so še: (Cr,Ti)N, MeAlYCrN (Me=Ti, Fe, Co, Ni), (Ti,V)N, (Ti,Hf)N.

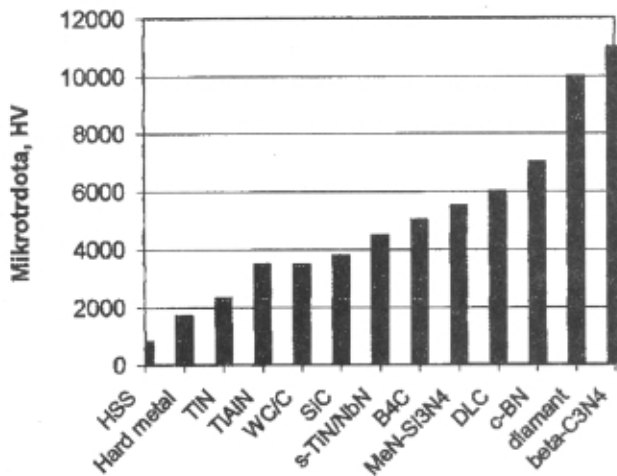
Razvoj trdih zaščitnih prevlek gre v zadnjih letih v smeri priprave supertrdih prevlek /4,5/. Supertrde prevleke so tiste, katerih trdota je višja od 4000 vickersov (slika 3). Najbolj znane takšne prevleke so tiste na osnovi



Slika 1 Mikrotrdota binarnih in mešanih karbidov /1/



Slika 2 Trdota mešanih karbidov v odvisnosti od koncentracije valenčnih elektronov /1/



Slika 3 Mikrotrdota supertrdih prevlek. Za primerjavo so prikazane trdote hitroreznega jekla in prevlek nekaterih binarnih nitridov.

diamanta, ki velja za najtrši material /3,5-9/. Čeprav je Moissanu že konec prejšnjega stoletja uspelo sintetizirati diamant, je do prave proizvodnje prišlo šele po letu 1954, ko je družba General Electric patentirala industrijski postopek pridobivanja diamantov. Danes je obseg proizvodnje tega pomembnega brusilnega materiala več sto ton na leto. Vzporedno je tekkel tudi razvoj **diamantnih tankih plasti**. Danes se v praksi uporabljajo diamantne prevleke, ki jih pripravimo s kemijskim nanašanjem iz parne faze (CVD), diamantu podobne prevleke (DLC), ki jih pripravimo z vakuumskimi postopki nanašanja (PVD), diamantne prevleke v kovinski matrici (npr. WC/C) in diamantne prevleke, dopirane z dušikom (C₃N₄) /10/.

Diamantnim prevlekam so podobne tiste na osnovi **kubičnega bor nitrida** (c-BN), ki ima podobno strukturo kot diamant /3,6,8/.

Preučevanje fizikalnih osnov trdote snovi je raziskovalce pripeljalo do ugotovitve, da bi bilo mogoče pripraviti zelo trde prevleke tudi na osnovi kompozitov v obliki nanokristalov nitridov prehodnih kovin z vezivom iz amorfne Si₃N₄ (nc-MeN/a-Si₃N₄). Mehaničnim, ki omogoči utrditev snovi, bomo opisali v naslednjem poglavju /11,12/.

Zelo trde prevleke so tudi tiste na osnovi periodičnih ali neperiodičnih večplastnih struktur in superstruktur (npr. TiN/TiAlN) /13-14/. Če je modulacijska perioda (vsota debelin posameznih plasti) manjša od 10 nm, je vpliv stičnih površin na fizikalne lastnosti snovi odločilen (govorimo o superstrukturah). Periodičnost takšne strukture in kratke razdalje med posameznimi plastmi prinašajo celo vrsto novih fizikalnih lastnosti. Meje med plastmi preprečujejo gibanje dislokacij, elastične napetosti na mejah pa onemogočajo delovanje dislokacijskih izvirov. Oba pojava pa povečata trdoto takšne strukture.

2 Fizikalna razlaga trdote snovi

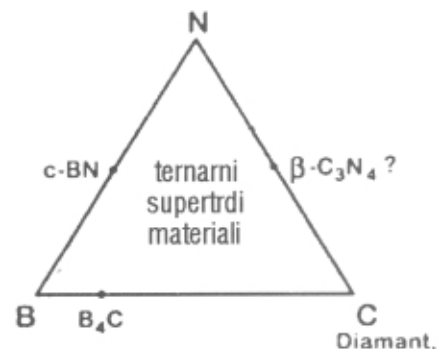
Čeprav se nam zdi pojem trdote materialov nekaj samoumevnega, pa fizikalna definicija le-te ni enostavna. Trdota je namreč kompleksna lastnost trdnih

snovi. Pravimo, da je snov tembolj trda, čimbolj je odporna na elastično in plastično deformacijo. Na tak način trdoto tudi merimo. Z diamantno konico izbrane oblike (piramida s kvadratno osnovno ploskvijo in kotom med stranskima ploskvama 136° v primeru metode po Vickersu) naredimo odtis v material. Iz izmerjene diagonale odtisa in obtežitve izračunamo trdoto, npr. po Vickersu: $HV = 2(F/d^2) \cos 22^\circ$. Tako izmerjena trdota orodnih jekel je približno 800 HV, keramične prevleke TiN 2300 HV, TiAlN 3500 HV, kubičnega bor nitrida 6500 HV diamanta pa 10000 HV (slika 3). O supertrdih materialih oz. prevlekah govorimo, kadar je njihova trdota po Vickersu več kot 4000 HV.

Trdota je v veliki meri določena z naravo kemijskih vezi. Za idealen sistem, t.j. monokristal brez napak, je trdota direktno povezana z modulom volumske stisljivosti B, ki je po definiciji enak drugemu odvodu vezavne energije kristala: $B = Vdp/dV = Vd^2W/dV^2$, $T=0$, kjer je dW sprememba energije kristala, če se spremeni njegova prostornina za dV. Za ionske kristale in kovine lahko modul stisljivosti eksaktno izračunamo, za kristale s kovalentno vezjo pa obstaja le semiempirični model. Modul volumske stisljivosti je tem večji, čim večja je gostota valenčnih elektronov vzdolž tetraederskih vezi (velika vezavna energija kristala), čim krajše so vezi in čim manjša je polarizacija vezi. Velik modul stisljivosti pa pomeni veliko trdoto materiala. Očitno je, da so najtrši tisti materiali, ki imajo kovalentne vezi. Obstaja le nekaj materialov, za katere je značilno, da imajo čiste ali skoraj čiste kovalentne vezi. Takšni materiali so spojine samo določenih elementov, kot so ogljik, bor, dušik in silicij (slika 4).

Najtrši so torej materiali, ki imajo kovalentne vezi. Čim večji je delež ionskih vezi, manjša je trdota. Tako npr. trdota treh titanovih spojin: TiO₂, TiN in TiC, ki vse kristalizirajo v ploskovno centrirani kubični strukturi, narašča v isti smeri kot delež kovalentne vezi med kovinskimi in nekovinskimi atomi.

Na trdoto monokristalov z napakami in polikristalnih materialov pa odločilno vplivajo mikrostrukturne lastnosti. Povedali smo že, da je trdota materiala definirana kot odpornost materiala na elastično in plastično deformacijo. Če hočemo povečati trdoto materialov, potem se moramo izogniti vsem tistim mehanizmom, ki sodelujejo pri plastični deformaciji materiala in nastajanju razpok. To pomeni, da moramo zavreti delovanje dislokacijskih izvirov in zmanjšati gibljivost dislokacij. V nadaljevanju bomo podrobneje opisali postopke, s katerimi lahko to naredimo.



Slika 4 Supertrdi materiali na osnovi bora, ogljika in dušika

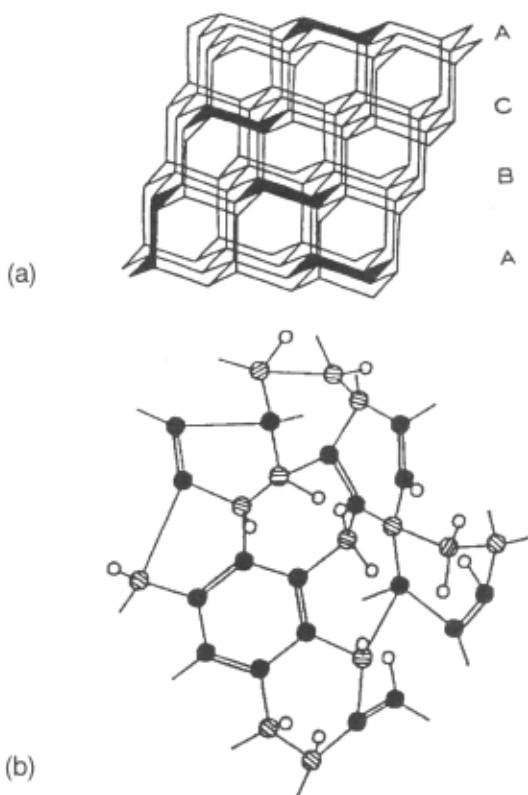
3 Supertrde prevleke

a) Diamantne prevleke, narejene s kemijskim nanašanjem iz parne faze (CVD)

V diamantu, ki je najtrši material, obstajajo čiste kovalentne vezi. Prost ogljikov atom ima $2s^2 2p^2$ konfiguracijo zunanjih orbital, ki v kristalu hibridizirajo v sp^3 . To pomeni, da štirje valenčni elektroni vsakega od atomov oblikujejo z elektroni sosednjih atomov štiri močne in lokalizirane vezi σ . Dolžina teh vezi je 0,154 nm. Tetragonalna konfiguracija kristala zagotavlja veliko gostoto in velik modul elastičnosti. Samo štirje elementi: bor, ogljik, dušik in silicij, lahko oblikujejo takšne močne vezi σ (sp^3). Kakor hitro pa nastanejo π vezi (sp^2 hibridizacija), dobimo mehek material, npr. grafit.

Že več kot 40 let lahko masiven diamant sintetiziramo iz grafita le pri visoki temperaturi ($\sim 2000^\circ\text{C}$) in ekstremno visokem pritisku (5300 MPa). V začetku osemdesetih let pa so bili razviti različni CVD-postopki priprave diamantnih prevlek iz plinske faze pri nizkih tlakih. Razvoj na tem področju je od tedaj izjemno intenziven in raziskovalci objavijo vsako leto več kot tisoč publikacij.

Prve diamantne plasti je leta 1956 pripravil Schellenmaier, ko je opazoval razelektritev v ogljikovodikovi atmosferi. 15 let pozneje pa sta Aisenberg in Chabot pripravila diamantne prevleke med opazovanjem električnega loka med ogljikovima elektrodama. Danes je osnovni princip priprave diamantnih prevlek naslednji.



Slika 5 a) Diamantna struktura, b) dvodimenzionalna predstavitev predlagane strukture za diamantu podobne prevleke (a-C:H) (šrafirani krožci ogljikovi atomi s sp^3 vezmi, polni krožci ogljikovi atomi s sp^2 vezmi, prazni krožci pa vodikovi atomi)

Uporabimo mešanico vodika in približno 1% ogljikovodikov (metan ali acetilen), v nekaterih primerih dodamo tudi kisik. Tlak plinske mešanice je od 1 do 1000 mbara, temperatura podlag pa je med 650 in 1200°C . Zaradi visoke temperature nanašanja lahko za podlage uporabimo le orodja iz karbide trdine in silicij nitrdne keramike. Nanos diamantnih prevlek je možen tudi pri temperaturi pod 650°C , vendar je hitrost nanašanja premajhna ($< 0,1 \mu\text{m/h}$), da bi bil nanos ekonomsko sprejemljiv. Ogljikovodiki se razcepijo na reaktivne radikale ali molekule, iz katerih se na vročih podlagah izloča diamant in druge modifikacije ogljika (grafit, amorfni ogljik). Molekule vodika disociiramo bodisi termično z vročo nitko, katodnim lokom, ali pa z mikrovalovno, enosmerno ali RF plazmo. Osnovni pogoj je, da metoda aktivacije plinske mešanice zagotovi zadostno koncentracijo atomarnega vodika (in/ali kisika oz. atomov halogenidov) in ogljikovodikovih radikalov. Disociiran vodik se veže z grafitom in amorfnim ogljikom nazaj v plinaste ogljikovodike. Ker atomski vodik ne reagira z diamantom, mu na ta način omogoči nemoteno rast. Podoben učinek kot ga ima atomarni vodik, ima tudi kisik.

Pri nanosu CVD-diamantnih prevlek na orodja se pojavita dva problema: a) difuzija atomov iz podlage (npr. kobalta v primeru karbidnih trdin) v diamantno plast in difuzija ogljika v podlago, b) napetosti in slaba adhezija. Oba problema lahko v veliki meri rešimo, če površino podlag predhodno obdelamo. To naredimo tako, da npr. podlago iz karbidne trdine prekrijemo s prahom bora ali silicija in jo 24 ur segrevamo na temperaturi 700°C . Kobalt iz karbidne trdine pri tem tvori stabilne kobaltove boride in silicide, ki potem zmanjšajo gibljivost kobaltovih atomov in tako zmanjšajo topnost ogljika. Delež kobalta v karbidni trdini mora biti pod 6 at%.

CVD-diamantne plasti so polikristalinične in hrapavost površine je primerljiva z velikostjo kristalnih zrn, ki imajo v splošnem premer nekaj mikrometrov. Površino prekritih orodij moramo zato spolirati, kar pa je zamudno in zato drago opravilo.

Diamantne prevleke sev manjšem obsegu uporabljajo za zaščito orodij šele zadnjih nekaj let /15-17/. Odlikujejo se z najvišjo znano trdoto, veliko termično prevodnostjo, veliko električno upornostjo, majhnim koeficientom trenja (primerljiv je s teflonom), izjemno kemijsko stabilnostjo do večine snovi razen železa in optično presojnostjo (od 225 nm do daljnega IR področja).

Diamantne prevleke se uporabljajo za zaščito orodij v primerih, ko imamo opraviti z močno abrazijsko obrabo (npr. pri rezanju močno abrazijske zlitine Al-Si). Diamant je tudi odporen proti skoraj vsem kislina. Rezilna orodja, prekrita z diamantno prevleko, so idealna za obdelavo nefiritnih kovinskih materialov (kot so npr. aluminijeve in bakrove zlitine) ter nekovinskih materialov (npr. les, papir, umetne mase, utrjene s steklenimi vlakni, keramika, bakelit). Nanos diamantnih prevlek CVD na rezilna orodja iz karbidne trdine ponujajo v Evropi številna podjetja, med njimi Balzers, CemeCon, Güring, Plansee in Sandvik.

b) Diamantu podobne prevleke (DLC)

Poleg kristaliničnih diamantnih prevlek obstaja tudi veliko število **diamantu podobnih prevlek** (diamond

like carbon - DLC) /7,8,18/. Pripravimo jih pri relativno nizkih temperaturah z različnimi vakuumskimi (PVD) ali kemijskimi postopki v plazmi (PACVD). Nasprotno od diamantnih prevlek CVD imajo prevleke DLC amorfno strukturo (a-C). Ker potekajo postopki nanašanja pri nizki temperaturi, se v prevleko vgradi veliko vodika (od nekaj at% do 50 at%). Količina le-tega je odvisna od postopka priprave. Vodik med drugim preprečuje razpad diamantne strukture v grafitno ter poveča električno upornost. Naravo in lastnosti DLC prevlek lahko spreminjamo z dopanti (npr. silicij, fluor, dušik in različne kovine) /18/.

Najbolj uveljavljeni postopki priprave diamantu podobnih prevlek so: a) polimerizacija plinastih ogljikovodikov v plazmi, b) nanašanje z ionskim curkom in c) nanašanje z dvojnim curkom.

V vseh primerih priprave diamantu podobnih prevlek so navzoči ioni z energijo najmanj 100eV. Nekateri raziskovalci zato takšne prevleke označujejo z »i-C«. Ion, ki prileti v stabilno in amorfno plast diamanta, prodre nekaj atomskih plasti globoko. Njegova energija se po eni strani porabi za zgostitev snovi, kar povzroči nezaželene notranje napetosti, po drugi strani pa se na tak način del vezi sp^2 pretvori v vezi sp^3 , ki omogočajo rast diamantne plasti. Optimalna energija ionov je 100 eV.

Tako kot diamantne prevleke tudi DLC uporabljamo za zaščito orodij pred obrabo. Ker imajo majhen koeficient trenja, so zanimive kot samomazivne prevleke pri številnih strojnih delih (npr. zaščita trdega diska v računalniku).

c) Prevleke WC/C

Velika ovira pri uporabi prevlek DLC je njihova slaba oprijemljivost na različne podlage zaradi velikih notranjih napetosti. Vzrok velikih napetosti je ionsko obstrlejevanje plasti med njeno rastjo. Napetostim se v veliki meri izognemo, če na podlago najprej nanesemo tanko plast kake trde kovine (npr. Cr, Mo, W) ter postopoma dodajamo ogljik in zmanjšujemo odstotek kovine. Tako naredimo zvezen prehod iz kovinske v diamantno plast, kar izboljša oprijemljivost in ublaži razlike v razteznostnih koeficientih. Prevlekam DLC za zaščito orodij pred obrabo najpogostje dodajamo volfram (WC/C), kadar pa jih uporabimo v dekorativne namene jim dodajamo titan. Prevleka WC/C vsebuje do 30% kovine in je praviloma večplastna. Najprej nanesemo tanko plast kroma, ki deluje kot adhezijska plast, nato sledi nanos plasti WC ter plast DLC z volframom.

d) Diamantne plasti, dopirane z dušikom (C₃N₄ - prevleke)

Leta 1990 sta Liu in Cohen objavila rezultate računov modula volumske stisljivosti B za kovalentne trde snovi, ki je bil v naslednji zvezi z dolžino vezi d in parametrom λ , ki meri delež ionskih vezi /10/:

$$B = (19,71 - 2,20\lambda)/d^{3,5}.$$

Izračunala sta strukturne lastnosti in gostoto elektronskih stanj za hipotetično spojino β -C₃N₄, ki naj bi imela podobno kristalno strukturo kot dobro znana spojina β -Si₃N₄. Izračunala sta, da je dolžina vezi C-N

0,147 nm, iz gostote valenčnih elektronov vzdolž vezi C-N pa sta izračunala, da je parameter λ enak 1/2 (to pomeni, da je težišče gostote naboja premaknjeno k dušikovim atomom). Modul volumske stisljivosti, ki sta ga na osnovi teh podatkov izračunala, je bil 4,83 MPa, kar je bistveno večja vrednost od tiste za diamant, ki je 4,35 MPa.

V zadnjih letih so si številni raziskovalci prizadevali pripraviti in identificirati takšno spojino /19-21/. Preizkusili so različne postopke priprave, npr. pirolizo organskih spojin z veliko vsebnostjo dušika pri visokih temperaturah in pritiskih ter PVD-metode, kot npr. RF-razprševanje grafitne tarče v dušikovi atmosferi. Vendar dosedanj rezultati raziskav še ne potrjujejo dovolj zanesljivo obstoja takšne metastabilne faze v amorfni ali kristalinični obliki.

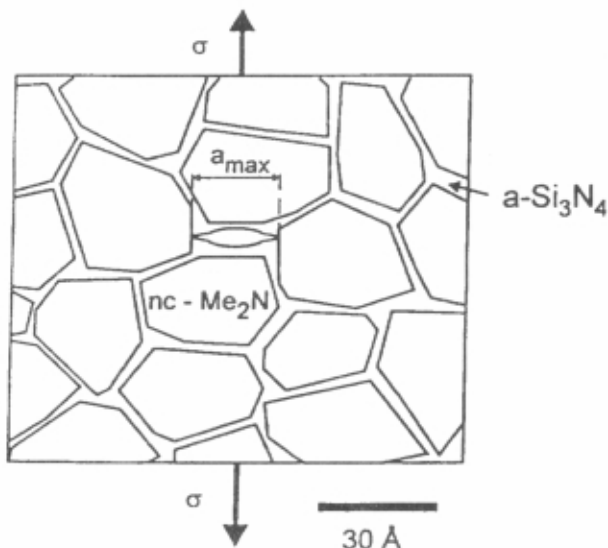
e) Prevleke na osnovi kubičnega bor nitrida (c-BN)

Podobne vezi oz. strukture kot diamant oblikujejo tudi kubični borov nitrid in silicijev karbid. Nanos prevlek c-BN poteka na podoben način kot nanos diamantnih prevlek. Kot izhodne snovi lahko uporabimo eno izmed borovih plinastih spojin (npr. boran, BCl₃) in dušik ali amoniak. Sinteza c-BN je možna le ob učinkoviti aktivaciji molekul v plazmi. Sinteza c-BN je lažja, če za izhodno snov uporabimo katero od kovino-organskih spojin (npr. borazin - B₃N₃H₃Cl₃), kjer je razmerje med borom in dušikom 1:1. Tako kot pri prevlekah DLC se tudi pri njih kažejo podobni pojavi, kot npr. visoke notranje napetosti, ki povzročajo gubanje in luščenje plasti. Prevleke kubičnega bor nitrida so oksidacijsko obstojne do temperature 1400°C (diamantne le do 600°C), in z železom, nasprotno od diamanta, ne tvorijo karbidov. Uporabljajo se za zaščito rezalnih orodij, s katerimi obdelujejo močno abrazivne materiale. Nasprotno od diamantnih prevlek so prevleke c-BN primerne za zaščito orodij za obdelavo feritnih zlitin. Njihova slabost pa je slaba oprijemljivost na podlage zaradi velikih notranjih napetosti.

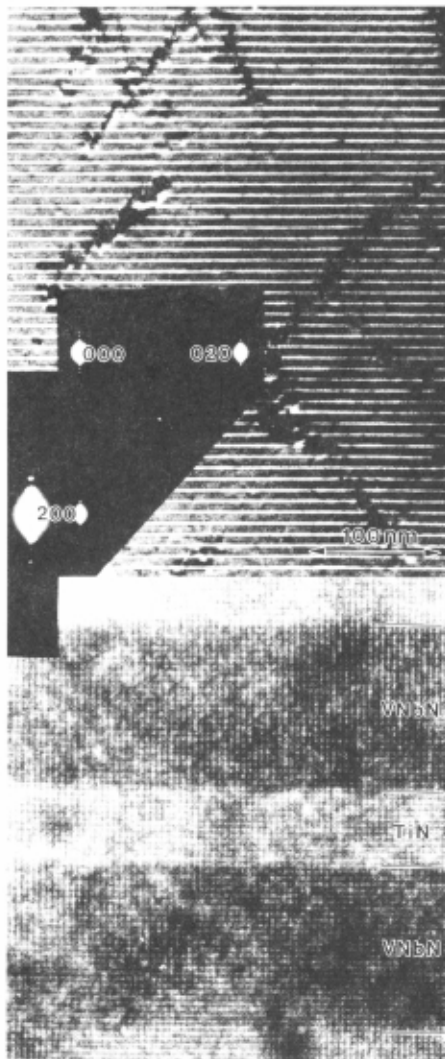
f) Prevleke na osnovi nanokristaliničnih kompozitov

Trdota realnih materialov, monokristalov z defekti oz. polikristalnih snovi pa ni odvisna samo od jakosti kemijskih vezi, ampak tudi od mikrostrukture (velikosti in orientacije kristalnih zrn, vsebnosti točkastih napak, dislokacij in makroskopskih defektov). Znano je, da dislokacije omogočajo drsenje kristalnih ravnin - torej plastično deformacijo. Če hočemo material utrditi, moramo zmanjšati število dislokacij oz. zmanjšati njihovo gibljivost. Eden izmed načinov zmanjšanja gibljivosti dislokacij je priprava nanokristaliničnih kompozitnih materialov, ki so zgrajeni iz nanokristalov v amorfni matrici (slika 6) /11,12/. Pri pripravi takšnih snovi izhajamo iz naslednjih ugotovitev:

- dislokacijski izviri ne delujejo v nanokristalih, katerih velikost je manjša od 10 nm
- v nanokristalih ni dislokacij
- tudi če dislokacije nastanejo pri velikih napetostih, ne morejo potovati skozi mejo v amorfno matrico.



Slika 6 Predlagana mikrostruktura supertrdih nanokristaliničnih kompozitov [12]



Slika 7 Prerez superstrukture TiN/NbVN s periodo modulacije 8,2 nm. Posnetek v svetlem polju je bil narejen z presevnim elektronskim mikroskopom [22].

g) Supertrde prevleke na osnovi superstruktur

Zelo trde prevleke so tudi tiste na osnovi periodičnih ali neperiodičnih večplastnih struktur in superstruktur (npr. TiN/NbVN, slika 7) [13-14]. Če je modulacijska perioda manjša od 10 nm (govorimo o superstrukturah), je vpliv stičnih površin na fizikalne lastnosti snovi odločilen. Periodičnost takšne strukture in kratke razdalje med posameznimi plastmi prinašajo celo vrsto novih fizikalnih lastnosti. Meje med plastmi preprečujejo gibanje dislokacij, elastične napetosti na mejah pa onemogočajo delovanje dislokacijskih izvirov. Oba pojava pa bistveno prispevata k povečanju trdote takšne strukture.

4 Sklepi

Trdota je tehnološko zelo pomembna lastnost materialov. Od nje je odvisna njihova obrabna obstojnost, trenje in mazanje površin, ki so v kontaktu. Visoka trdota pa ni edino merilo pri izbiri primernih materialov za pripravo trdih zaščitnih prevlek. Tako je npr. amorfni bor karbid izjemno trdna snov (≈ 5000 HV), vendar pa je po drugi strani zelo krhek in oksidacijsko neobstoje. Tudi diamantne prevleke, ki so najtrše, pa so zaradi metastabilne narave, velikih notranjih napetosti (slaba adhezija) in oksidacijske neobstoječnosti omejeno uporabne. Razvoj na področju supertrdih prevlek, ki smo jih opisali v tem prispevku, gre v smeri optimizacije njihovih lastnosti in postopkov priprave le-teh. Povsem neraziskane so prevleke na osnovi ternarnih materialov v sistemih B-C-N, raziskave nanostrukturnih prevlek pa so šele na začetku. Zato lahko v naslednjih letih pričakujemo številna nova odkritja.

5 Literatura

- /1/ U. König, Surf. and Coat. Technol., 33 (1987) 91-103
- /2/ H. Holleck, J. Vac. Sci. Technol., A4 (6), Nov/Dec 1986, 2661-
- /3/ F. Richter, Phys. Bl. 52; 4 (1996) 356-358
- /4/ H. Ehrhardt, Galvanotechnik, 87 (1996) 1934-1941
- /5/ H. Ehrhardt, Surf. and Coat. Technol., 74-75 (1995) 29-35
- /6/ F. Miller, Metalloberfläche 48, 6 (1994) 404-405
- /7/ J.C. Angus, Thin Solid Films, 216 (1992) 126-133
- /8/ A. Grill, Surface and Coat. Technol., 94-95 (1997) 507-513
- /9/ B. Zega, Zbornik XI. jug. vak. kongresa, Gozd Martuljek, 1990, 129-143
- /10/ A.Y. Liu, M.L. Cohen, Science, Vol. 245, Aug. 1989, 841-842
- /11/ S. Veprek, S. Reiprich, Thin Solid Films, 268 (1995) 64-71
- /12/ S. Veprek, Surf. and Coat. Technol., 97 (1997) 15-22
- /13/ W.D. Sproul, J. Vac. Sci. Technol. A 12(4), Jul/Aug 1994
- /14/ S.A. Barnett, Physics of Thin Films, Eds. M.H. Francombe, J.L. Vossen, Academic Press, Boston, 1993, 2-73
- /15/ M. Lahres, H. J. Fűßer, Metalloberfläche, 49, 9 (1995) 720-726
- /16/ K. Kanda, S. Takehana, S. Yoshida, R. Watanabe, S. Takano, H. Ando, F. Shimakura, Surf. and Coat. Technol., 73 (1995) 115-120
- /17/ M. Lahres, G. Jorgensen, Surf. and Coat. Technol., 96 (1997) 198-204
- /18/ C. Donnet, Surf. and Coat. Technol., 100-101 (1998) 180-186
- /19/ H. Sjoström, L. Hultman, J.E. Sundgren, S.V. Hainsworth, T.F. Page, G.S.A.M. Theunissen, J. Vac. Sci. Technol. A 14(1), Jan/Feb 1996, 56-62
- /20/ S.P. Withrow, J.M. Williams, S. Prawer, D. Barbara, J. Appl. Phys. 78 (5) Sep. 1995
- /21/ P.V. Kola, D.C. Cameron, B.J. Meenan, K.A. Pischow, C.A. Anderson, N.M. Brown, M.S.J. Hashmi, Surf. and Coat. Technol., 74-75 (1995) 696-703
- /22/ P.B. Mirkarimi, L. Hultman, S.A. Barnett, Appl. Phys. Lett. 57 (1990) 2654