

KRATKA ZGODOVINA RAZVOJA POSTOPKOV ZAŠČITE ORODIJ S TRDIMI PVD-PREVLEKAMI

Peter Panjan

Znanstveni članek

Institut »Jožef Stefan«, Jamova 39, 1000 Ljubljana

POVZETEK

Zaščita orodij s trdimi PVD-prevlekami (Physical Vapor Deposition) je prinesla revolucionaren napredek na področju obdelave kovinskih in drugih materialov. Znatno se je povečala produktivnost, zmanjšala se je poraba orodij in posledično redkih kovin, ki jih vsebujejo orodni materiali. Orodja, zaščitena s trdimi PVD-prevlekami so omogočila nove naprednejše postopke obdelave, kot so npr. visokohitrostna obdelava in suha obdelava. Omogočili pa so tudi obdelavo najbolj zahtevnih materialov, denimo nikljeve in titanove zlitine ter razni kompoziti. V tem prispevku opisujemo zgodovinski razvoj postopkov nanašanja trdih PVD-prevlek, s poudarkom na naprejevanju prevlek s katodnim lokom. Sam postopek ustvarjanja plazme s katodnim lokom, ki so ga v času hladne vojne razvili v Sovjetski zvezi, je imel tudi potencial za uporabo v vojaške namene. Zato je pri razvoju na tem področju prišlo do zanimivega zakulisnega spopada med velesilama.

Ključne besede: trde zaščitne PVD-prevleke, termionska plazma, katodni lok, orodni materiali

A brief history of the development of tool protection processes with hard PVD coatings

ABSTRACT

The protection of tools with hard PVD (Physical Vapor Deposition) coatings has brought a revolutionary progress in the machining of metals and other materials. Productivity has increased significantly, the consumption of tools and consequently the rare metals contained in tool materials has decreased. Tools protected by PVD hard coatings have enabled new, more advanced processing techniques, such as high speed machining and dry machining. They also enabled the machining of difficult-to-cut materials, such as nickel and titanium alloys and various composites. In this paper, we describe the historical development of hard PVD coating processes, with an emphasis on cathodic arc evaporation. The cathodic arc plasma generation process, developed during the cold war in the Soviet Union, also had a potential for military use. That is the reason why in the development of this field, there was an interesting behind-the-scenes clash between the superpowers.

Keywords: PVD hard protective coatings, thermionic plasma, cathodic arc, tool materials

1 UVOD

Na industrijski ravni so se trde prevleke za zaščito orodij pričele uporabljati leta 1969, ko sta švedsko podjetje Sandvik Coromant in nemško podjetje Krupp-Widia skoraj istočasno vpeljali CVD-postopek (*Chemical Vapor Deposition*) nanašanja trdih TiC-prevlek. Malo kasneje so se na tržišču pojavile CVD-prevleke TiN in nato še različne večkomponentne in večplastne CVD-prevleke. Visoka temperatura podlag med nanašanjem (okrog 1000 °C) je omogočila uporabo tega postopka le za nanos CVD-prevlek na podlage iz karbidne trdine, ne pa tudi na podlage iz orodnega jekla. Ta problem so odpravili kakšnih deset let kasneje, ko so se pojavili prvi

PVD-postopki (*Physical Vapor Deposition*) nanašanja trdih prevlek. Nanos PVD-prevlek je potekal pri temperaturi pod 500 °C, tj. pod temperaturo popuščanja večine orodnih jekel.

Uporaba trdih PVD-prevlek za zaščito orodij je konec sedemdesetih let omogočila izjemen napredek na področju obdelave kovin in drugih materialov. Trde zaščitne PVD-prevleke se uporabljajo ne le za zaščito orodij (kot so rezalna orodja, orodja za preoblikovanje, kalupi za brizganje plastike in tlačno litje kovin), ampak tudi za zaščito biomedicinskih implantov in strojnih delov pred obrabo, oksidacijo ali korozijo. Uporabljajo pa se tudi kot dekorativne in zaščitne prevleke na avtomobilskih delih, ohišjih ur, kirurških instrumentih, kopalniški opremi itd. Uporaba trdih zaščitnih prevlek na rezalnih orodjih je omogočila večjo produktivnost (manj zastojev zaradi menjave orodij, večje hitrosti rezanja, večje pomike), suho obdelavo (tj. brez uporabe hladilno-mazalnih tekočin), visokohitrostno obdelavo (zaradi večje oksidacijske obstojnosti in termične stabilnosti površine orodja) in obdelavo najbolj zahtevnih materialov (npr. nikljeve zlitine, kompoziti). Z ekonomskega in okoljskega vidika je pomembno tudi, da se s takšno zaščito bistveno zmanjša poraba orodnih materialov (ki vsebujejo drage redke kovine, npr. W, Co, Mo, Ni, Ta, Cr), manjša pa je tudi poraba energije, ter okolju in zdravju nevarnih hladilno-mazalnih tekočin. S trdimi PVD-prevlekami lahko v nekaterih primerih zamenjamo okolju nevarne mokre postopke nanašanja zaščitnih in dekorativnih prevlek (npr. trdo kromanje).

Na začetku osemdesetih let prejšnjega stoletja se je uporabljala le trda PVD-prevleka TiN. Za njeno pripravo so v podjetju Balzers iz Liechtensteina uporabili plazmo, ki nastane med termionskim izvirom elektronov (žareča tantalova žica) in anodo (izvir za napajanje, npr. titan), med katerima je napetost nekaj deset voltov. Z zunanjim aksialnim magnetnim poljem so plazmo zgostili v obliko snopa. Tok elektronov na anodo, s katerim so uparili kovinski material, je bil okrog 200 A. Nizkoenergijski elektroni iz takšne plazme zelo učinkovito ionizirajo delovni plin (argon), reaktivne pline (npr. dušik), kakor tudi izparjene atome tarče (npr. titan). To pa je pogoj za pripravo visokokvalitenih prevlek TiN, ki se odlikujejo z veliko gostoto, finostrukturnostjo in dobro oprijemljivostjo na podlage iz orodnega jekla ali karbidne trdine. Balzersov postopek nanašanja trdih

PVD-prevlek TiN za zaščito orodij so leta 1980 prvi uporabili pri nemškem proizvajalcu rezalnega orodja Gühring. Postopek, ki je bil komercialno zelo uspešen, pa ni omogočal priprave naprednejših večkomponentnih in večplastnih prevlek. Zato je vzporedno potekal razvoj alternativnih postopkov, kot sta naprševanje in naparevanje s katodnim lokom¹.

Začetni razvoj postopka priprave trdih prevlek TiN s klasičnim magnetronskim naprševanjem ni bil spodbuden. Plazma je bila skoncentrirana pred tarčo magnetronskega izvira, zato je bilo ionsko obstrlejevanje podlag med nanašanjem nezadostno za doseg zadostne gostote in oprijemljivosti prevleke. V drugi polovici osemdesetih let prejšnjega stoletja pa sta avstralska raziskovalca Window in Savvides našla rešitev za ta problem [1]. Predlagala sta postopek magnetronskega naprševanja z dvema ali štirimi magnetronskimi izviri, kjer se silnice magnetnega polja sosednjih izvirov z nasprotno magnetno polariteto zaprejo tako, da oblikujejo »magnetno steklenico«. Ta zadržuje elektrone v prostoru pred izviri, zato se stopnja ionizacije razpršenih atomov tarče in atomov delovnega in reaktivnega plina drastično poveča. Še večji napredek pa je bil narejen dvajset let kasneje, ko so se pojavili postopki naprševanja z močnimi pulzi (*high-power impulse magnetron sputtering* – HIPIMS) [2]. Pri tem postopku je maksimalna dovedena moč na tarčo do enega MW, vendar le za kratek čas (nekaj mikrosekund). Sledi daljši interval brez plazme (nekaj deset milisekund), ko se tarče in podlage hladijo. Povprečna moč na tarčo je torej enaka kot pri klasičnem (DC) postopku nanašanja. Za HIPIMS-naprševanje je značilno, da se skoraj vsi uparjeni atomi iz izvira ionizirajo pri prehodu skozi zelo intenzivno plazmo pred tarčo.

Skoraj istočasno z Balzersom so tudi v ameriškem podjetju Multi-Arc pričeli s proizvodnjo trdih PVD prevlek TiN. Za pripravo prevlek so uporabili postopek naparevanja s katodnim lokom. Njihova tehnologija je temeljila na licenci, ki so jo kupili v Sovjetski zvezi, kjer so t. i. tehnologijo »Bulat« patentirali že daljnega leta 1966. Razvoj tega postopka od 18. stoletja dalje je podrobneje opisan v knjigi »*Cathodic Arcs, From Fractal Spots to Energetic Condensation*« [3], avtorja prof. Andréja Andersa, raziskovalca na univerzi v Berkeleyju (Lawrence Berkeley National Laboratory), ki je bila objavljena leta 2008. Kratko zgodovino razvoja postopka nanašanja s katodnim lokom je Anders opisal tudi v prispevku, objavljenem leta 2009 v reviji SVC Bulletin [4]. Anders je bil rojen v Vzhodni Nemčiji, kjer je tudi doktoriral. Nekaj let je preživel na Poljskem in tudi v Moskvi, kjer je bil na študijskem izpopolnjevanju. Podoben opis dogajanja pri prenosu te

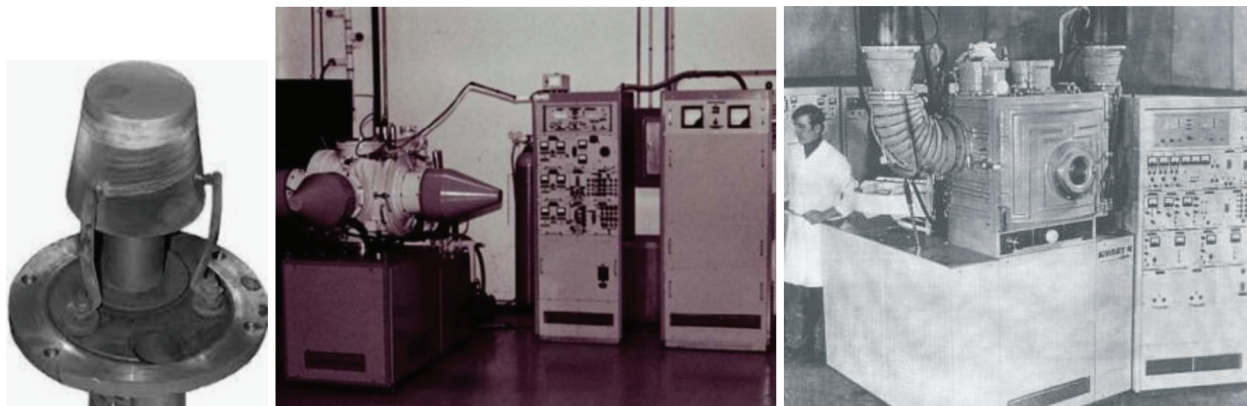
tehnologije iz Sovjetske zveze v ZDA pa najdemo v prispevku, ki ga je Anders pripravil skupaj z nekaterimi ključnimi akterji s tega področja v ZDA in Evropi (G. Vergason iz Vergason Technol., P. Hatto iz IonBondaa, R. Tietema iz Hauzer Techno Coatings) [5]. Kot bomo videli v nadaljevanju, so pri širjenju te tehnologije v zahodne države, pomembno vlogo odigrali takratni najvišji sovjetski in ameriški politiki.

2 PIONIRSKÉ RAZISKAVE POSTOPKA NANAŠANJA S KATODNIM LOKOM V SOVJETSKI ZVEZI

Uporabo vakuumskega (katodnega) loka za generiranje prevlek je prvi predlagal slavni Thomas Edison. Opazil je, da se mikroskopsko majhna površina titanove katode, kjer se med razelektritvijo pojavi tak lok, v trenutku pretvori iz trdne faze v plazemsko. Postopek je leta 1892 tudi patentno zaščitil [6]. Slabe strani tega postopka so bile nestabilnost procesa, nezmožnost kontroliranega premikanja loka po površini katode in izparevanje makrodelcev. Veliko let kasneje so ključne raziskave pri razvoju tehnologije nanašanja trdih prevlek s katodnim lokom naredili v Nacionalnem znanstvenem centru, Inštitutu za fiziko in tehnologijo (KIPT) v Harkovu v Sovjetski zvezi, danes Ukrajini. Raziskovalci na oddelku za fiziko plazme so preučevali načine za pridobivanje visokega vakuumu z uporabo sorpcijskih lastnosti kondenzatov, ki jih tvorijo vakuumski loki. Leta 1964 je Leonidu P. Sablevu in sodelavcem uspelo ustvariti stacionarni vakuumski lok na titanovi katodi. Postopek so patentno zaščitili in leta 1966 pridobili sovjetski patent za vakuumsko obločno sorpcijsko črpalko [7]. Te raziskave sta Anatolij A. Romanov in Anatolij A. Andreev razširila na uporabo pri pripravi prevlek, ki jih generira lok in na sintezo diamantu podobnega ogljika (DLC – *Diamond Like Carbon*) z uporabo katode iz grafita. Za vse te postopke so pridobili sovjetske patente [8], sicer pa je bilo delo na teh projektih tajno.

Osnova postopka nanašanja prevlek s katodnim lokom je nizkonapetostna (<100 V) in visokotokna (>40 A) razelektritev, pri kateri so delovni plini in uparjeni atomi ali skupki atomov skoraj v celoti ionizirani. V takšni plazmi je poleg ionov z enojnim nabojem tudi veliko ionov z večkratnim nabojem. Energije uparjenih delcev (ionov), ki nastanejo s katodnim lokom so višje kot pri razprševanju ali naparevanju. Lastnosti naparjenih tankih plasti lahko spreminjamo s procesnimi parametri, kot so: moč na tarči, tlak delovnega plina ter napetost na podlagah. Vse te količine lahko spreminjamo v pulzih in tako še dodatno vplivamo na lastnosti tankih plasti. Postopek

¹ Čeprav je fizikalno ustreznější izraz »katodni oblok«, ne nazadnje govorimo o obločni žarnici, pa se je v tehnologiji nanašanja tankih plasti uveljavil izraz »katodni lok«, zato ga uporabljamo tudi v tem članku.



Slika 1: Slika na levi strani prikazuje Bulatov izvir s katodo v obliki stožca in dvema elektrodama za sprožitev loka (avtor fotografije A. Anders); prva izvedba Bulatove naprave za nanašanje trdih PVD-prevlek (sredina) in Bulat-4, naprava iz poznih sedemdesetih let, ki je že opremljena s posebnim 90° elektromagnetnim filtrom za odstranjevanje makrokaplic (desno).

ustvarjanja loka so preizkusili tudi v reaktivni atmosferi dušika in ugotovili, da pri tem nastane prevleka iz molibdenovega nitrída z mikrotvdoto 32–36 GPa. Rezultati teh pionirskih raziskav, ki so imele velik praktični pomen, so bili javno objavljeni šele veliko let kasneje [9]. Aksenov je v poročilu o zgodovini nanosov s katodnim lokom v Sovjetski zvezi zapisal, da so s tem postopkom dosegli pomembne izboljšave pri obrabni zaščiti batnih obročkov dizelskih motorjev in pri povečanju obrabne obstojnosti rezalnih orodij [10].

PVD-postopek naprejevanja s katodnim lokom, ki so ga konec šestdesetih let prejšnjega stoletja razvili in patentirali na raziskovalnem inštitutu KIPT, so poimenovali tehnologija »Bulat«². Že leta 1974 je KIPT v tovarni v Harkovu postavil prve industrijske naprave za nanašanje PVD-prevlek s katodnim lokom. Sovjetski patent, na katerem je temeljilo delovanje naprave, pa takrat ni bil dostopen preostalemu svetu. Šele kasneje, leta 1971 so Sablev in sodel. vložili prijavo za patent v ZDA, ki je bil nato podeljen leta 1974.

Na Inštitutu za fiziko in tehnologijo v Harkovu so obširno poročali o civilni uporabi t. i. katodnih obločnih prevlek, pripravljenih s tehnologijo Bulat. Rezalna orodja, zaščitena s takšno prevleko, naj bi bila odporna proti obrabi in obstojna v agresivnih okoljih. Primerna naj bi bila tudi za zaščito strojnih komponent. Razumljivo je, da so ti rezultati povzročili veliko zanimanje proizvajalcev orodij in strojev v Sovjetski zvezi za novo tehnologijo. Sovjetska zveza ni imela tržnega gospodarstva, ampak je bila pod centralnim državnim nadzorom. Zato je bila potrebna vladna podpora na visoki ravni, da bi tehnologijo izkoristili v celoti. Tako je leta 1974 Državni odbor Sovjetske zveze izdal odlok, ki je odredil komercializacijo te nove tehnologije po vsej državi pod vodstvom inštituta KIPT v Harkovu, kjer so bili narejeni prvi koraki in kjer je bilo skoncentrirano

največ strokovnega znanja. Ta odlok je zajemal razvoj in komercializacijo tega postopka za nanašanje obrabno odpornih prevlek na orodja in komponente strojev, metalizacijo diamanta in sintezo supertrdih materialov.

Odlok je imel obsežne posledice za razvoj tehnologije nanašanja s katodnim lokom v Sovjetski zvezi. Sprejeta je bila odločitev o izgradnji pilotnega gospodarskega objekta. Tovarno Dvigatel v Talinu (Estonija), ki je bila prvotno zgrajena za proizvodnjo železniških vozil, so v času Sovjetske zveze spremenili v eno svojih največjih podjetij za vojaško proizvodnjo. V tej tovarni, ki je izpolnjevala strogo zaupna naročila opreme za jedrsko in vesoljsko industrijo, je bila prvič uporabljena tajna tehnologija Bulat. Pričeli so tudi s serijsko proizvodnjo izvirov katodnega loka Bulat. Anders je v svoji že omenjeni knjigi zapisal, da je bilo do poznih osemdesetih let prejšnjega stoletja izdelanih in delujočih po vsej Sovjetski zvezi približno 4000 sistemov za nanašanje s tehniko katodnega loka. Razvoj te tehnologije je imel podporo na visoki politični ravni. Morda tudi zato, ker je bil takratni generalni sekretar Komunistične partije, Leonid Brežnjev, po poklicu inženir metalurgije.

Nikolaj Baibakov, ki je bil vodja Gosplana, državnega odbora za načrtovanje, odgovornega za gospodarsko načrtovanje v Sovjetski zvezi, je v zvezi s to tehnologijo pojasnjeval, da gre za t. i. »plazemski pospeševalnik«. Kolikor mi je znano, so takrat, tako v Sovjetski zvezi kot tudi v ZDA, razvijali ionske izvire za pogon vesoljskih plovil oz. satelitov. Ideja je bila naslednja. Pri klasičnem reaktivnem motorju, močan tok hitrih plinskih molekul, ki nastane med notranjim zgorevanjem, odriva motor v nasprotni smeri. Odrivna sila je premo sorazmerna hitrosti molekul in gostoti toka molekul. Molekule, ki nastanejo med izgorevanjem, imajo kinetično energijo $E = kT$. Če je npr. temperatura izgorevanja okrog 2000 °C, je ta energija molekul okrog desetinke eV. Če pa ione iz

² V ruščini beseda »bulat« pomeni »damaščansko jeklo«, ki je od starodavnih časov pojem za trd material.

plazemskega izvira (npr. ksenonove) pospešimo z napetostjo nekaj 100 V (potrebno napetost pridobimo npr. iz sončnih celic), potem pridobijo pospešeni ioni energijo 100 eV, kar je tisočkrat več kot pri klasičnem reaktivnem motorju z notranjim zgorevanjem. Za enako odrivno silo zato potrebujemo tisočkrat manjšo gostoto toka delcev. To pa pomeni, da za isto pot vesoljskega plovila potrebujemo tisočkrat manjšo količino goriva, kot v primeru klasičnega motorja na reaktivni pogon. Upravičeno lahko domnevamo, da je bila uporaba izvirov s katodnim lokom za nanos trdih prevlek najverjetneje le »stranski produkt« razvoja ionskih izvirov za pogon vesoljskih plovil.

3 KAKO JE POLITIKA VPLIVALA NA RAZVOJ POSTOPKOV NANAŠANJA S KATODNIM LOKOM

Na začetku sedemdesetih let so ameriški in sovjetski voditelji prišli do spoznanja, da je treba izboljšati medsebojno sodelovanje na gospodarskem in znanstvenem področju. Tako sta med sklenitvijo sporazuma SALT I (*Strategic Arms Limitation Talks*) maja 1972 ameriški predsednik Richard Nixon in sovjetski premier Aleksej Kosigin podpisala petletni sporazum med državama o sodelovanju na področju znanosti in tehnologije (v ZDA znan tudi kot »Apollo Sojuz testni projekt ASTP«). Ta sporazum se je uradno imenoval »Sporazum o sodelovanju pri raziskovanju in uporabi vesolja v miroljubne namene«. Eden glavnih ciljev tega dogovora naj bi bilo srečanje ameriškega vesoljskega plovila Apollo in sovjetskega vesoljskega plovila Sojuz v zemeljski orbiti.

V zvezi s projektom ASTP sta bili vodstvi obeh držav zaskrbljeni glede tehnologij, kjer je obstajala možnost civilne in vojaške uporabe. Kot primer tega smo že navedli možnost uporabe tehnologije Bulat za pogon raket v vesolju. V dokumentu »Pomen vprašanja prenosa visoke tehnologije v Sovjetsko zvezo in države sovjetskega bloka« pa je posebni agent FBI William H. Smits ml. omenil tudi problem »zobnika za zmanjševanje trenja«, ki je bil namenjen za uporabo v civilnem tovornjaku Chevrolet S-10. Tega pa bi lahko uporabljali tudi v pogonih rotorjev helikopterjev in različnih komponentah robotov. Zaradi te možnosti uporabe so to napravo uvrstili na izvozno nadzorovan seznam za pošiljke v Sovjetsko zvezo. Ameriško veleposlaništvo v Moskvi je imelo tudi pomisleke

glede pridobljenega znanja iz vesoljskega programa, saj bi ga nasprotna stran lahko uporabila za izdelavo orožja v vesolju. Kljub vsem tem pomislekom pa je bil dogovor med ZDA in Sovjetsko zvezo dosežen in uresničen tako, kot je bilo načrtovano. Tako je julija 1975 prišlo do prve združitve vesoljskih plovil Apollo in Sojuz.

V ZDA je obstajalo tudi veliko zanimanje za tehnologijo Bulat. Na Gosplanu so licenco za tehnologijo Bulat, kljub veliki tajnosti in omejitvam iz časa hladne vojne, ponudili ameriškega trgovcu Josephu Filnerju³, ki trgoval s kovinami iz Sovjetske zveze. Opozorili so ga, da bo sicer izgubil svoj delež pri prodaji niklja in platine, če ne bo kupil licence za Bulat. Zato sta Filner s svojim podjetjem Noblemet in ameriško podjetje TRW Greenfield, proizvajalec svedrov in drugega rezalna orodja, ustanovila skupno podjetje (*joint venture*) z imenom Noblefield. To podjetje, ki je bilo ustanovljeno konec leta 1979, je nato kupilo licenco za prenos Bulatove tehnologije trdih, obrabno odpornih prevlek za rezalna orodja v ZDA. Pogodba je bila podpisana 24. decembra 1979.

Dva dni pozneje se je sovjetsko politično vodstvo odločilo za vojaško posredovanje v Afganistanu. Zaradi vojaškega vdora sovjetske vojske v Afganistan se je podjetje TRW umaknilo iz pogodbe. Filner se je v nekem moskovskem baru o nastalih težavah pri tem poslu pogovarjal z direktorjem ameriške družbe Control Data Corporation (CDC) Robertom Schmidtom. Ta je pokazal zanimanje za to tehnologijo in s svojim podjetjem takoj za tem vstopil v skupno podjetje Noblefieldom. Podjetje CDC je imelo poslovni inkubator v St. Paulu v Minnesoti. Tam naj bi avgusta



Slika 2: Zgodovinsko srečanje sovjetskega in ameriškega astronava, Leonova in Stafforda v vesolju (levo) in Joseph Filner, ameriški posrednik pri nakupu sovjetske tehnologije Bulat (desno).

³ Joseph Filner je imel zelo zanimivo življenje. Rodil se je v Pittsburghu v Pensilvaniji leta 1914 kot sin židovskih priseljencev iz Poljske. Vozil je dostavne tovornjake za pekarno svojih staršev in se vključil kot organizator sindikata pekov ter pozneje pri sindikatih Teamsters, Steelworkers in drugih industrijskih sindikatih. Leta 1942, sredi druge svetovne vojne, je bil Filner sekretar komunistične stranke v Pittsburghu. Kot pripadnik komunistične stranke je bil tudi žrtev pregona McCarthyja. Obtožili so ga zarote in krive prisega, zato je bil obsojen na eno leto dela v delovnem taborišču Allegany workhouse. Kasneje se je Filner prijavil v vojsko in pomagal pri vodenju ameriških patrolnih sil po Italiji. Dne 29. aprila 1945 je bil eden prvih ameriških vojakov, ki so prispeli v koncentracijsko taborišče Dachau v Nemčiji. Filner se je po vojni vrnil v Pittsburgh in spet delal v pekarni svojih staršev. Spoznal je, kako pomembno bo v prihodnosti nerjavno jeklo za ameriško industrijo, zato je ustanovil podjetje Stainless and Alloy Corporation of America. Znan je tudi po tem, da je bil velik podpornik Martina Luthra Kinga. Skupaj s somišljeniki je financiral Kingovo gibanje. Sin Josepha Filnerja, Bob Filner, je bil ameriški kongresnik.



Slika 3: Na fotografiji levo je Multi Arcova ekipa tehničnih svetovalcev; od leve proti desni sedijo: C. Bergman, D. Teer, H. Brandolf in R. Bunshah; od leve proti desni stojijo A. Snaper, H. Gabriel, P. Hatto in H. Blair. Na fotografiji desno pa je Multi Arcova inženirska ekipa in prva naprava za nanos trdih PVD prevlek, ki so jo naredili za kupca.

1980 ustanovili novo podjetje Multi Arc Vacuum Systems Inc. Henry Brandolf, tehnični svetovalec podjetja Multi Arc, je preizkusil vse svedre, zaščitene z Bulatovo tehnologijo, in ugotovil, da so svedri na zunanjem robu vpenjala hladnejši od neprekritih in da delujejo izjemno dobro. Brandolf je Filnerju povedal, da je tehnologija takšna, kot so jo oglaševali. Tako so na podlagi treh uspešno prekritih svedrov sprejeli tehnologijo Bulat in plačali preostanek licenčnine. Jeseni 1980 je Filner zaposlil Petra D. Flooda⁴, ki je bil zadolžen za vodenje in rast podjetja. Prihodki tega podjetja so nato v naslednjih štirih letih narasli na 5 milijonov dolarjev. Flood je ugotovil, da je licenčnina v skupni vrednosti približno 4 milijone dolarjev, ki je bila plačana leta 1988, zajemala le prodajo opreme, ne pa tudi storitev nanašanja trdih prevlek. To pa bi lahko v prihodnosti povzročilo težave.

Po nakupu licence so se v podjetju Multi Arc lotili temeljite predelave naprave Bulat, saj naj bi imela vrsto pomanjkljivosti. Originalna vakuumsko komora ni imela utorov za tesnila; uporabljena so bila ploska tesnila. Tudi ustrezno raven vakuumu je bilo težko vzdrževati, vodne cevi so pogosto pokale in vakuumске elektronke so se pogosto pokvarile. Temperaturo orodja na električnem potencialu je bilo težko spremljati med njegovim vrtenjem. Zato so posodobili krmilnike, prednapetostne napajalnike so zasnovali z uporabo trifaznih varistorjev, vakuumске posode izdelali iz kvalitetnejšega jekla in jih povečali, zamenjali nezanesljive vodno hlajene elektromagnete za krmiljenje potovanja loka na katodnem izviru z bolj zanesljivimi trajnimi magneti in vgradili infrardeče senzorje temperature.

V začetku leta 1980 je Multi Arc iskal kapitalske naložbe za širitev. Uradniki proizvodnega podjetja American Hoist & Derrick (AmHoist) so si ogledali

proizvodnjo v podjetju Multi Arc in se srečali s ključnim vodstvenim in tehničnim osebjem, da bi razumeli proces katodnega loka in opravili skrbni pregled. Minili so meseci sestankov in dva dni pred podpisom investicijske pogodbe je AmHoist sestanek odpovedal. Dva meseca pozneje so podjetju Multi Arc poslali pismo, v katerem so navedli, da so kupili pravice do Snaperjevega patenta in da bodo proti podjetju Multi Arc vložili tožbo zaradi kršitve tega patenta. Alvinu A. Snaperju je bil leta 1971 podeljen prvi patent za lok, leta 1974 pa še drugi [11, 12]. Snaperjev patent za lok vsebuje veliko elementov, tipičnih izvirov loka. Flood je poklical Snaperja in ugotovil, da ima ta v lasti dva patenta za katodni lok, AmHoist pa je kupil samo enega od njiju. Tisto noč je bil odvetnik podjetja Multi Arc na letalu s sto tisoč dolarji za nakup drugega Snaperjevega patenta. Zdaj sta imela Multi Arc in AmHoist vsak po en Snaperjev patent in nobeden ni imel jasne pravice do uporabe. Navzkrižno licenciranje je privedlo do zaključka pravnega postopka in obe strani sta se lotili svojega posla. Pri Multi Arcu so uporabili patenta Sablev (tehnologija Bulat) in svojo metodo omejevanja loka skupaj s Snaperjevim patentom. V AmHoistovem novoustanovljenem podjetju Vac-Tec Systems Inc. (1981) pa so za zadrževanje loka uporabili Snaperjev in malo kasneje še Mularjev patent [13].

Multi Arc je imel veliko potencialnih strank, ki so se zanimale za nakup njegovih naprav za nanos trdih prevlek. Pri prodaji pa se je pojavila težava, ki smo jo že omenili. Licenčnina, ki jo je Multi Arc plačal sovjetskemu inštitutu KIPT, je vključevala le prodajo opreme, ne pa tudi storitev nanašanja trdih prevlek. To pa je potencialne kupce odvrnilo od nakupa Multi Arcovih naprav. Tako so se npr. v podjetju Niagara Cutter raje odločili za Balzersovo tehnologijo, Hauzer pa je leta 1983 odločil za izdelavo lastne tehnologije.

⁴ Peter Flood je bil glavni inženir pri INCO (Wiggin Alloys v Veliki Britaniji), podjetju, specializiranem za visokolegirane nikljeve zlitine. Zaradi pogostih potovanj v Sovjetsko zvezo sta bila skupaj s Filnerjem pod budnim očesom obveščevalne službe CIA.

Po letu 1985 se je pojavila še cela vrsta novih podjetij, ki so v svojih napravah uporabili postopek nanašanja s katodnim lokom: PVT (Nemčija), Kobelco (Japonska), Vergason Technology (ZDA), Platit (Švica), Eifeler (Nemčija), Metaplas (Nemčija) in drugi. Multi Arc je bil pod vedno večjim pritiskom svojih obstoječih strank, naj se bodisi znebi svojega licenčnega postopka ali pa toži druga podjetja, ki so ponujala skoraj enako tehnologijo brez plačevanja drage licenčnine. Tako je Multi Arc leta 1985 vložil tožbo proti podjetjema Vac-Tec in Perkin-Elmer zaradi kršitve patenta. Tožba se je končala, ko je Vac-Tec razglasil stečaj, Perkin-Elmer pa je zaprl svoj oddelek Cat-Arc.

Ko se je pojavila tehnologija zaščite orodij s trdimi prevlekami, proizvajalci orodij niso bili zainteresirani za podaljševanje obstojnosti svojih orodij, saj so želeli prodati več orodij. Vse to pa se je spremenilo, ko se je prodajna strategija Multi Arca usmerila na velike končne uporabnike, kot je Ford Motor Company. Ford je nazadnje svojim dobaviteljem povedal, da bodo orodja kupili od drugega ponudnika, če jim naslednje leto ne bodo ponudili prekritih orodij. Multi Arc je v letih 1984 in 1985 dosegel znatno rast preko skupnih podjetij s Siemensom v Nemčiji, Sumitomom na Japonskem in podjetjem HIT v Franciji.

4 ZAČETKI TEHNOLOGIJE TRDIH ZAŠČITNIH PREVLEK V SLOVENIJI

Intenzivna vpetost v mednarodne raziskovalne sfere je prof. Borisu Navinšku omogočila, da je že zelo zgodaj zaznal začetke razvoja trdih PVD-prevlek in se skupaj s sodelavci pravočasno vključil v to raziskovalno področje. Na začetku osemdesetih let (torej pred 40 leti), ko je bil vodja Laboratorija za tanke plasti in površine na Institutu »Jožef Stefan« (IJS), je v eksperimentalni napravi za naprševanje tankih plasti (Sputron) naredil prve prevleke TiN na rezalne ploščice. V tistem času sta skupaj s pokojnim fizikom Antonom Žabkarjem (1947–1997) skonstruirala majhen naprševalnik, v katerem je bilo možno nanesti keramične prevleke TiN na orodja s komplicirano obliko (svedri, navojni vrezniki). Tako so bila že leta 1982 slovenski industriji na voljo prva doma narejena »zlata« orodja.

Prvi korak pri zaščiti orodij je naredil pokojni prof. Ladislav Kosec, ki je potem, ko je slišal, da znamo na IJS narediti keramične prevleke, prinesel nekaj križnih vtiskačev iz ljubljanske tovarne vijakov Tovil, da jih zaščitimo s keramično prevleko. Drugi obiskovalec iz industrije je bil Jože Berce iz Elana, ki je prinesel rezila za skobeljne glave. Vest o uspešnem preizkusu zaščitene orodij se je hitro razširila. Med prvimi zanesenjaki iz industrije je bil tudi Boris Gregorič iz Iskre Avtoelektrike. Njemu in mnogim drugim



Slika 4: Na sliki levo je prof. dr. Boris Navinšek, pionir razvoja tehnologije trdih zaščitnih prevlek v Sloveniji in tedanji Jugoslaviji. Na sliki desno pa je doma skonstruirana eksperimentalna naprava, v kateri so bile napršene prve trde PVD-prevleke na orodja s komplicirano geometrijo (svedri, frezala). V ozadju desno je naprševalnik Sputron, v katerem so bile s trdo prevleko TiN prekrte prve rezalne ploščice iz karbidne trdine.

tehnologom iz slovenske (in jugoslovanske) industrije, se moramo zahvaliti, da so kljub mnogim začetnim težavam pri uvajanju nove tehnologije pokazali veliko stopnjo zaupanja in odprtosti za tehnološke novosti.

Prvi uspešni preizkusi »zlatih« orodij v industrijski proizvodnji, so dali prof. Navinšku poleta, da se je lotil zelo ambicioznega projekta – postavitve Centra za trde prevleke. Prva zamisel je bila, da bi ta center opremili s profesionalno napravo lastne konstrukcije. Tako se je okrog leta 1983, kljub nekaterim pomislekom, izdelava takšne naprave tudi pričela. Vendar se je kmalu izkazalo, da bo to pretrd oreh, saj je bilo treba poleg zahtevnega vakuumskega sistema izdelati zmogljive izvire za naprševanje, zelo zahtevne visokonapetostne napajalnike za velike moči, najrazličnejše vakuumске komponente in kontrolne enote. Zato je prišlo do odločitve, da se gre v nakup profesionalne naprave podjetja Balzers, BAI 730. V takšni napravi so bile pri njih s postopkom naprevanja z nizkonapetostnim in visokotokovnim elektronskim curkom narejene prve trde prevleke TiN. Nakup takšne naprave pa ne bi bil mogoč, če projekta ne bi izdatno finančno podprlo podjetje Smelt. Vodstvo Smelta z generalnim direktorjem Jožetom Žagarjem na čelu je k sodelovanju pritegnil pokojni prof. Milan Osredkar, ki je bil direktor IJS v obdobju 1963–1975. Na osnovi dobrega večletnega sodelovanja in doseženih rezultatov pri zaščiti orodij, se je prof. Navinšek z vodstvom podjetja Balzers dogovoril za nakup naprave BAI 730 brez »know-howa«, kar je investicijo precej pocenilo. Center za trde prevleke je bil slavnostno odprt 18. 12. 1985. V tistih časih je bil to eden prvih tovrstnih centrov v Evropi⁵. Otvoritve centra so se je udeležili predsednik izvršnega sveta Republike Slovenije Andrej Marinc minister za



Slika 5: Na fotografiji levo je posnetek z otvoritve Centra za trde prevleke v Domžalah dne 18. 12. 1985. Z leve proti desni stojijo: dr. Mirko Opara, tehnični direktor podjetja Smelt, prof. Boris Navinšek, vodja Odseka za tanke plasti in površine na IJS, Erik Vrenko, dipl. ing., minister za znanost, Andrej Marinc, dipl. ing., predsednik izvršnega sveta, dr. Viktor Dimic, pomočnik direktorja IJS in gosta iz podjetja Balzers. Na fotografiji desno pa so prikazana orodja, »pozlačena« v napravi BAI 730.

znanost fizik Erik Vrenko in predsednik Gospodarske zbornice Slovenije Marko Bulc.

Sledilo je večletno trdo delo pri uvajanju te tehnologije v slovensko in jugoslovansko industrijo. Še več kot navdušencev je bilo tistih, ki so bili do nove tehnologije nezaupljivi. Da bi tehnologe v industriji navdušil za uporabo trdih prevlek TiN, je dr. Navinšek tudi po nekajkrat obiskal vsa večja podjetja s področja kovinskopredelovalne industrije v takratni Jugoslaviji, kjer je imel strokovna predavanja za njihove orodjarje. V sodelovanju z Gospodarsko zbornico Slovenije je bilo v prvih letih uporabe trdih prevlek organiziranih

pet posvetovanj za uporabnike iz industrije. Prispevki s teh posvetovanj so bili objavljeni v treh zbornikih. Dr. Navinšek je napisal tudi dve knjigi o trdih zaščitnih prevlekah (1984, 1993) in več kot petdeset strokovnih člankov, ki so bili objavljeni v najrazličnejših strokovnih revijah. Že po nekaj letih je imel center več kot 600 industrijskih partnerjev, letni prihodek pa je bil več kot milijon takratnih nemških mark. Veliko dela pri promociji trdih prevlek sta naredila tudi takratni vodja centra Tone Volk in fizik Anton Žabkar.



Slika 6: V dveh knjigah o trdih zaščitnih prevlekah, ki sta izšli leta 1984 in 1993, je prof. dr. Boris Navinšek novo tehnologijo predstavil slovenski strokovni javnosti. Na fotografiji desno pa so sodelavci Odseka za tanke plasti in površine IJS pred razstavnim prostorom v Smeltovi zgradbi, kjer smo leta 1993 organizirali posvetovanje na temo uporabe trdih zaščitnih prevlek za industrijske uporabnike. Na sliki so (od leve proti desni): Damjan Matelič, prof. dr. Boris Navinšek, Jožko Fišer in Martina Peternel.

⁵ Danes ima Oerlikon Balzers, ki je vodilno podjetje na področju trdih zaščitnih prevlek, več kot sto centrov po celem svetu. V njih zaščitijo več kot 200 milijonov kosov različnih orodij in strojnih delov na leto.



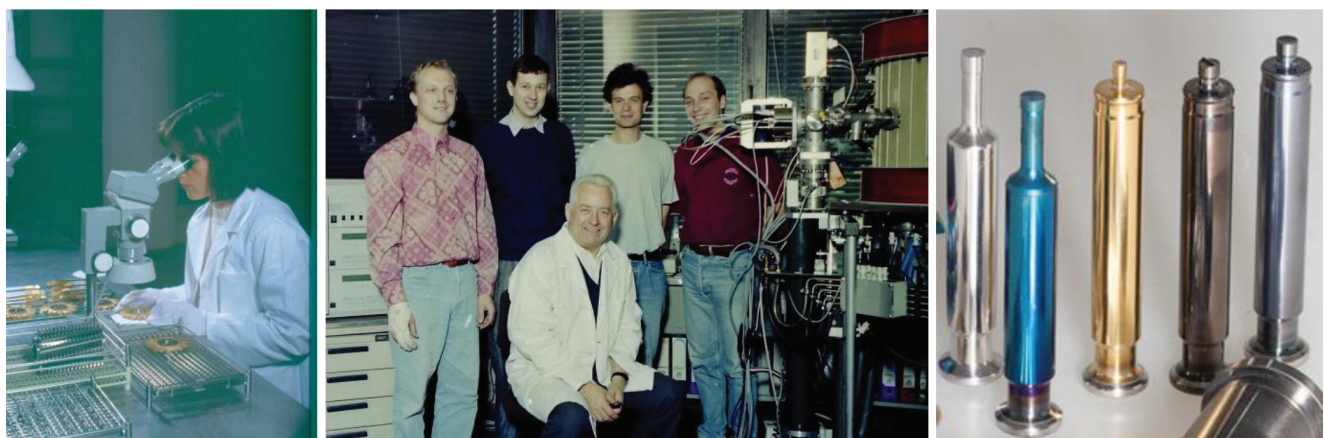
Slika 7: Naprave, ki jih v Centru za trde prevleke v Domžalah uporabljamo za nanos trdih zaščitnih PVD-prevlek na orodja in strojne dele. Njihovo delovanje temelji na: a) naprejevanju z nizkonapetostnim in visokotokovnim elektronskim curkom (BAI 730, Balzers); b) DC magnetronskem naprejevanju (CC800/7, CemeCon); c) DC, pulznem in HIPIMS magnetronskem naprejevanju (CC800/9, CemeCon) in d) naprejevanju s katodnim kom (AlPocket, Kobelco-KCS Europe). Letnice nad slikami naprav pomenijo leto, v katerem smo jih instalirali.

SMELT je po uspešnem zagonu Centra za trde prevleke s podjetjem Balzers iz Liechtensteina, vodilnim proizvajalcem profesionalnih naprav za nanos trdih prevlek, sklenil dogovor o opremljanju novih centrov na prostoru Jugoslavije in tudi v nekaterih državah v razvoju z njihovimi napravami, medtem ko naj bi bilo tehnološko znanje domače. Naš institut naj bi bil tudi izobraževalno središče za vzgojo novih kadrov. Žal te smeje vizije Smelt zaradi burnih političnih dogajanj na prostoru Jugoslavije konec osemdesetih let prejšnjega stoletja ni uspel uresničiti.

Kapacitete centra so bile prilagojene potrebam celotne jugoslovanske industrije. Izguba jugoslovanskega trga in kriza slovenske kovinsko-predelovalne industrije po osamosvojitvi sta na začetku devetdesetih let zamajali njegove temelje. Takrat Center se

je formalno priključil Odseku za tanke plasti in površine. Obstoje centra je bil nekaj časa negotov, po sanaciji konec devetdesetih let pa so se zanj spet začeli boljši časi. Danes v tem centru uporabljamo najrazličnejše postopke nanašanja trdih PVD-prevlek. Poleg že omenjenega naprejevanja s termionsko plazmo so v uporabi tudi različne izvedbe magnetronskega naprejevanja (DC, pulzno in HIPIMS) ter nanašanje s katodnim okom. S temi postopki lahko pripravimo najnaprednejše trde prevleke (nanokompozitne, nanoplastne), ki jih tudi uspešno uvajamo v industrijsko proizvodnjo.

V Centru za trde prevleke smo bili pionirji razvoja trdih zaščitnih prevlek v Sloveniji in tedanji Jugoslaviji. Zanimivo pa je, da so kmalu po odprtju našega Centra, v podjetju Unior iz Zreč imeli na



Slika 8: Sodelavka Centra za trde prevleke, Veronika Gašpar, preverja kvaliteto nanosa prevleke TiN (slika levo). Na fotografiji v sredini je prof. Boris Navinšek (sedi spredaj) v družbi z mladimi sodelavci Centra (od leve proti desni): Damjan Matelič, Andrej Mohar, študent fizike Boštjan Peršak in Tomaž Sirnik. Eden večjih uspehov Centra je bil prenos uporabe tehnologije trdih zaščitnih prevlek v farmacevtsko industrijo, kjer se različne vrste naprednih prevlek že več kot dvajset let uporabljajo za zaščito tabletir, tj. orodij za izdelavo trdih tablet (slika na desni).



Slika 9: Knjiga o trdih zaščitnih prevlekah (avtorja P. Panjan in M. Čekada), ki smo jo izdali ob 20-letnici Centra za trde prevleke (levo) in knjižna izdaja revije Coatings na temo »Surface topography effects on functional properties of PVD hard coatings« (desno), ki jo je leta 2023 izdala založba MDPI (urednika P. Panjan in A. Drnovšek).

izposojajo (leasing) napravo za nanos prevlek, ki je delovala na principu nanašanja s katodnim lokom in je bila pripeljana iz Sovjetske zveze. Napravo so postavili kar v proizvodni hali, kjer pa pogoji za nanos kvalitetnih prevlek zaradi prahu in vlage niso bili najbolj primerni. Tudi postopek čiščenja orodij pred nanosom trde prevleke je bil bolj ali manj improviziran. Oboje je bilo verjetno vzrok, da testiranja prekritih orodij niso bila ponovljiva. Zato do nakupa naprave ni prišlo.

Konec leta 2001 so v podjetju Globevnik, d. o. o., iz Kranja, ki je sicer specializirano za izdelavo rezalnega orodja, kupili napravo nemškega podjetja Metaplas za nanašanje trdih prevlek s katodnim lokom. Nekoliko kasneje pa so se s pripravo trdih prevlek začeli ukvarjati tudi v podjetju Gazela, d. o. o., iz Krškega, ki je bilo sicer specializirano za prodajo merilnih naprav in orodij. Skupaj s švicarskim podjetjem Platit so ustanovili skupno podjetje Gazela Platit, d. o. o. Za pripravo prevlek so uporabili Platinovo tehnologijo, ki prav tako temelji na nanašanju s pomočjo katodnega loka.

5 SKLEP

Danes lahko trdim, da pri razvoju trdih zaščitnih prevlek in njihovem uvajanju v industrijsko proizvodnjo nismo veliko zaostajali za najboljšimi na svetu. Center za trde prevleke, ki je bil ustanovljen leta 1985, je bil med prvimi tovrstnimi centri na svetu. Med

prvimi na svetu smo na začetku devetdesetih let v industrijsko proizvodnjo vpeljali prevleke CrN. Eden večjih uspehov je bil tudi ta, da smo že pred več kot dvajsetimi leti uspešno uvedli trde zaščitne prevleke za zaščito tabletirk (orodij za izdelavo tablet) za farmacevtsko industrijo. Razvili smo tudi postopek za pripravo barvnih trdih zaščitnih prevlek, in ga patentno zaščitili [14]. Za t. i. »modro prevleko« smo leta 2009 na mednarodnem bienalnem sejmu Forma Tool prejeli zlato priznanje. Veliko pozornosti je bil v strokovni javnosti deležen tudi računalniški program za simulacijo nanašanja nanoplastnih prevlek, ki so ga razvili naši mladi raziskovalci [15]. Bili smo tudi prvi na svetu, ki smo sistematično raziskali vpliv rastnih defektov v trdih PVD-prevlekah na njihove tribološke, oksidacijske in korozijske lastnosti. Te raziskave so bile objavljene v knjigi »Surface Topography Effects on Functional Properties of PVD Coatings« (urednika P. Panjan in A. Drnovšek), ki je izšla leta 2023 pri mednarodni založbi MDPI [16]. Rezultat vseh teh raziskav so bile tudi številne diplomske, magistrske in doktorske naloge, šest patentov in ena tehnološka izboljšava, ter več kot 100 znanstvenih člankov, objavljenih v uglednih mednarodnih revijah.

6 LITERATURA

- [1] B. Window, N. Savvides, *J. Vac. Sci. Technol.*, 4 (1986), 196
- [2] V. Kouznetsov, K. Macák, J. M. Schneider, U. Helmersson, I. Petrov, *Surf. Coat. Technol.*, 122 (1999), 290
- [3] A. Anders, Cathodic Arcs, From Fractal Spots to Energetic Condensation, Springer, New York, 2008
- [4] A. Anders, *SVC Bulletin*, Summer 2009, 46–52
- [5] G. Vergason, P. Hatto, R. Tietema, A. Anders, <https://vergason.com/wp-content/uploads/2019/01/Early-Years-of-Commercial-Cathodic-Arc-Vapor-Deposition.pdf>
- [6] T. A. Edison, Process of duplicating phonograms, US Patent 484,582, October 18, 1892
- [7] L. P. Sablev, V. V. Usov, A. A. Romanov, J. I. Dolotov, V. M. Lunev, V. N. Lutsenko, N. P. Atamansky, A. S. Kushnir, patent USSR N235523, 1966
- [8] A. A. Romanov, A. A. Andreev, V. N. Kozlov, patent USSR N284883, 1969
- [9] I. I. Aksenov, V. G. Bren', V. G. Padalka, V. M. Khoroshikh, *Sov. Phys-Tech. Phys.*, 23 (1978) 651–653
- [10] I. I. Aksenov, A. A. Andreev, *Problems Atomic Sci. Technol., Series: Plasma Physics*, 3 (1999), 242–246
- [11] A. A. Snaper, US Patent 3,625,848, 1971
- [12] A. A. Snaper, US Patent 3,836,451, 1974
- [13] W. M. Mularie, US Patent 4,430,184, 1984
- [14] M. Panjan, M. Čekada, P. Panjan, D. Matelič, A. Mohar, T. Sirnik, J. Fišer, patent SI 23538 A, Urad RS za intelektualno lastnino, 2012
- [15] M. Panjan, T. Peterman, M. Čekada, P. Panjan, *Surf. Coat. Technol.*, 204 (2009), 850–853
- [16] P. Panjan, A. Drnovšek, (urednika), Surface topography effects on functional properties of PVD coatings MDPI, Basel, 2023, Basel, 213 str.