



UNIVERZITET U NOVOM SADU

FAKULTET TEHNIČKIH NAUKA



PREVLAKE NA BAZI UGLJENIKA - DLC

Doc. Dr Pal Terek

Doc. dr Aleksandar Miletić

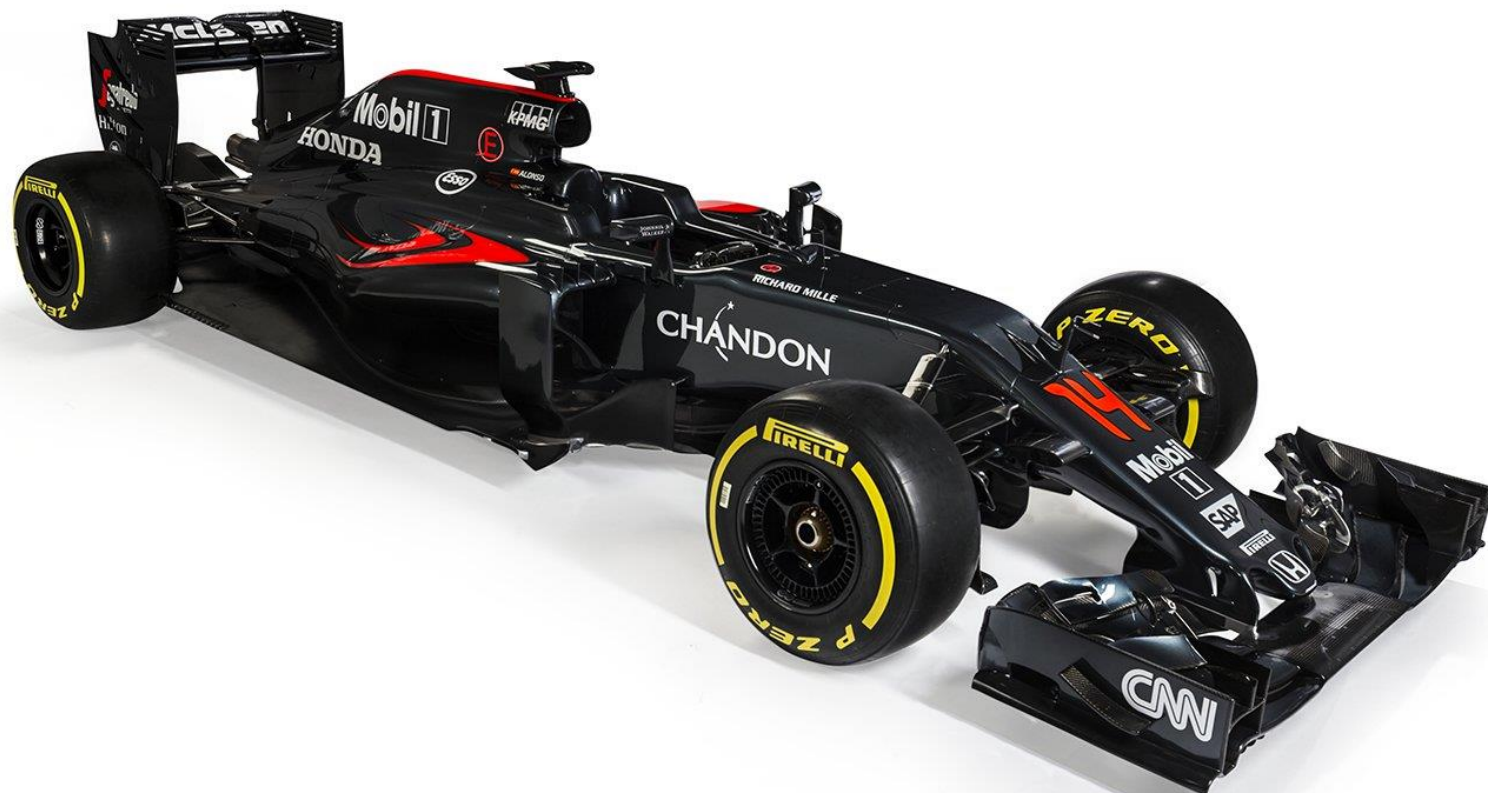
Corvette Z06



Honda-CRF450R

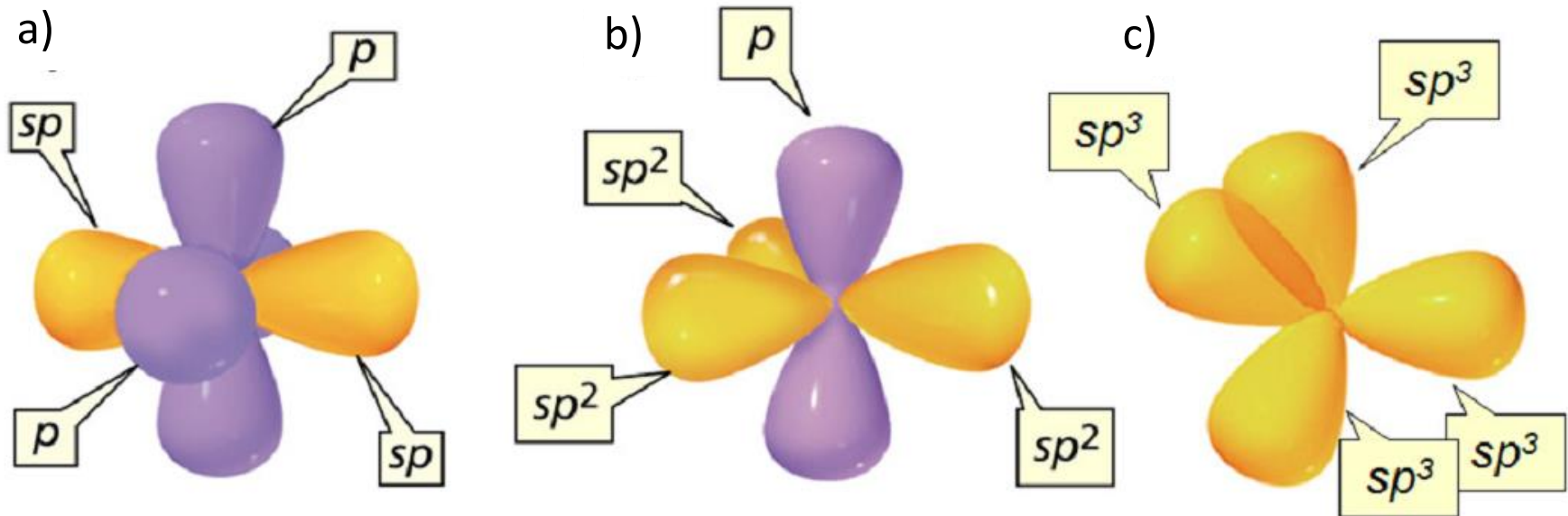


Honda F1



Šta je DLC?

- Amorfni ugljenik (a-C) predstavlja familiju prevlaka sastavljenih od ugljenika
- DLC = Diamond Like Carbon = Dijamantu sličan ugljenik
- DLC prevlake sadrže međuatomske veze koje su tipične za grafit (sp^2) i veze tipične za dijamant (sp^3)



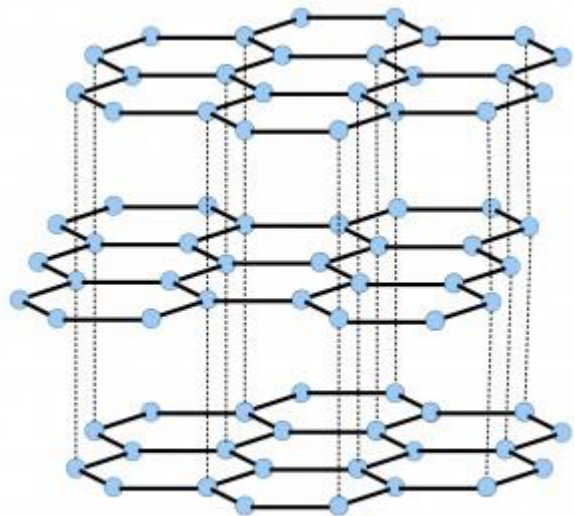
sp^3 veza – četiri sp^3 hibridne orbitale

sp^2 veza - tri sp^2 hibridne orbitale

sp veza – dve sp hibridne orbitale

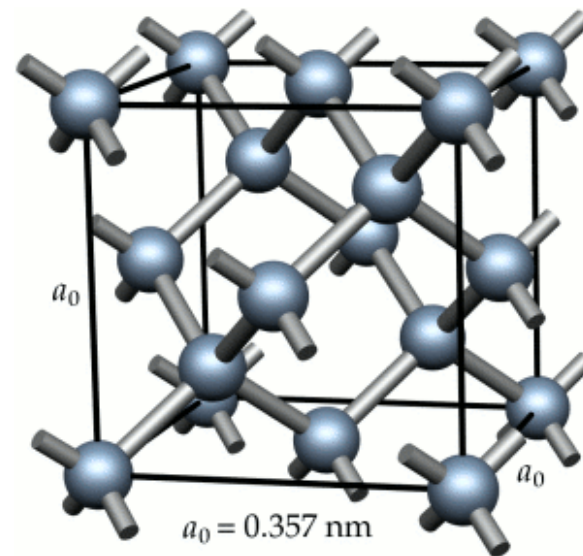
Kristalna struktura ugljeničnih prevlaka

GRAFIT



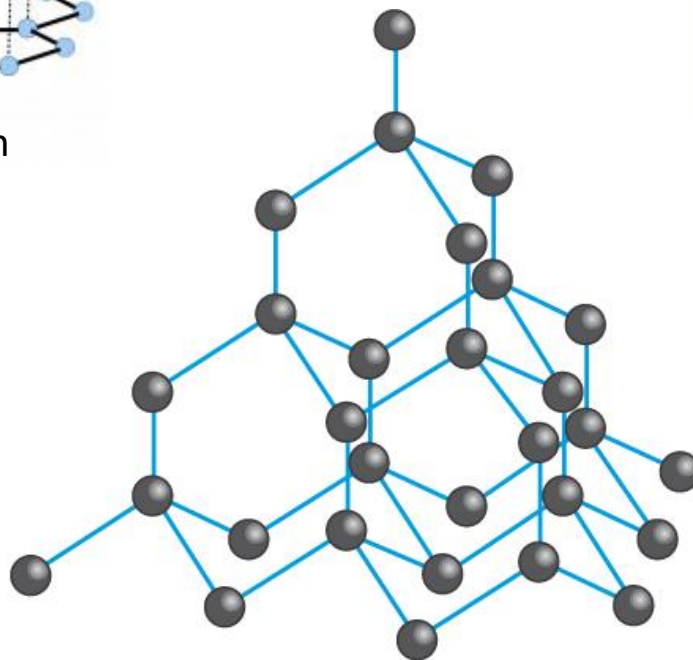
Heksagonalni sistem

DIJAMANT



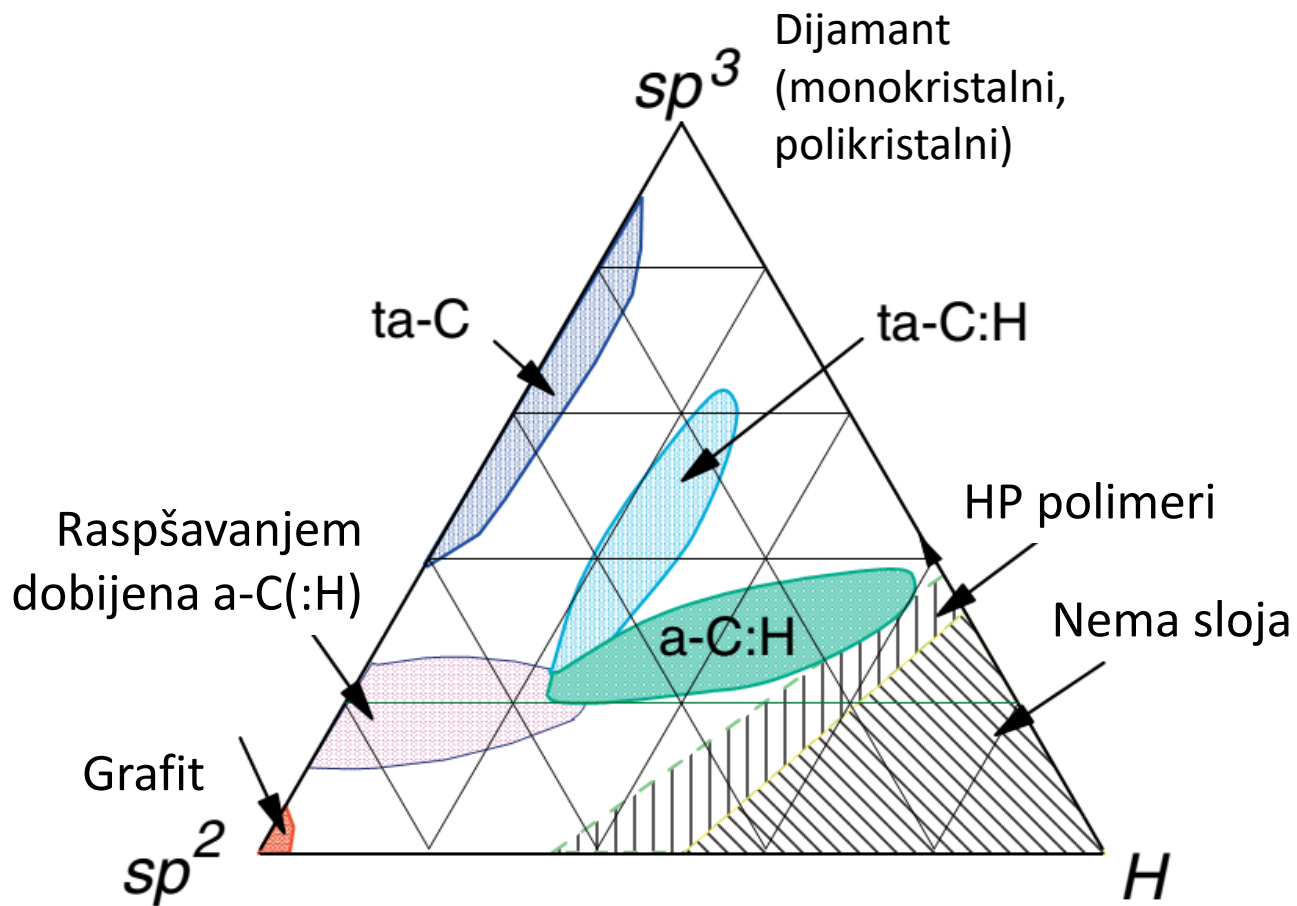
Površinski centrirana kubna

DLC



Amorfno

Vrste DLC prevlaka



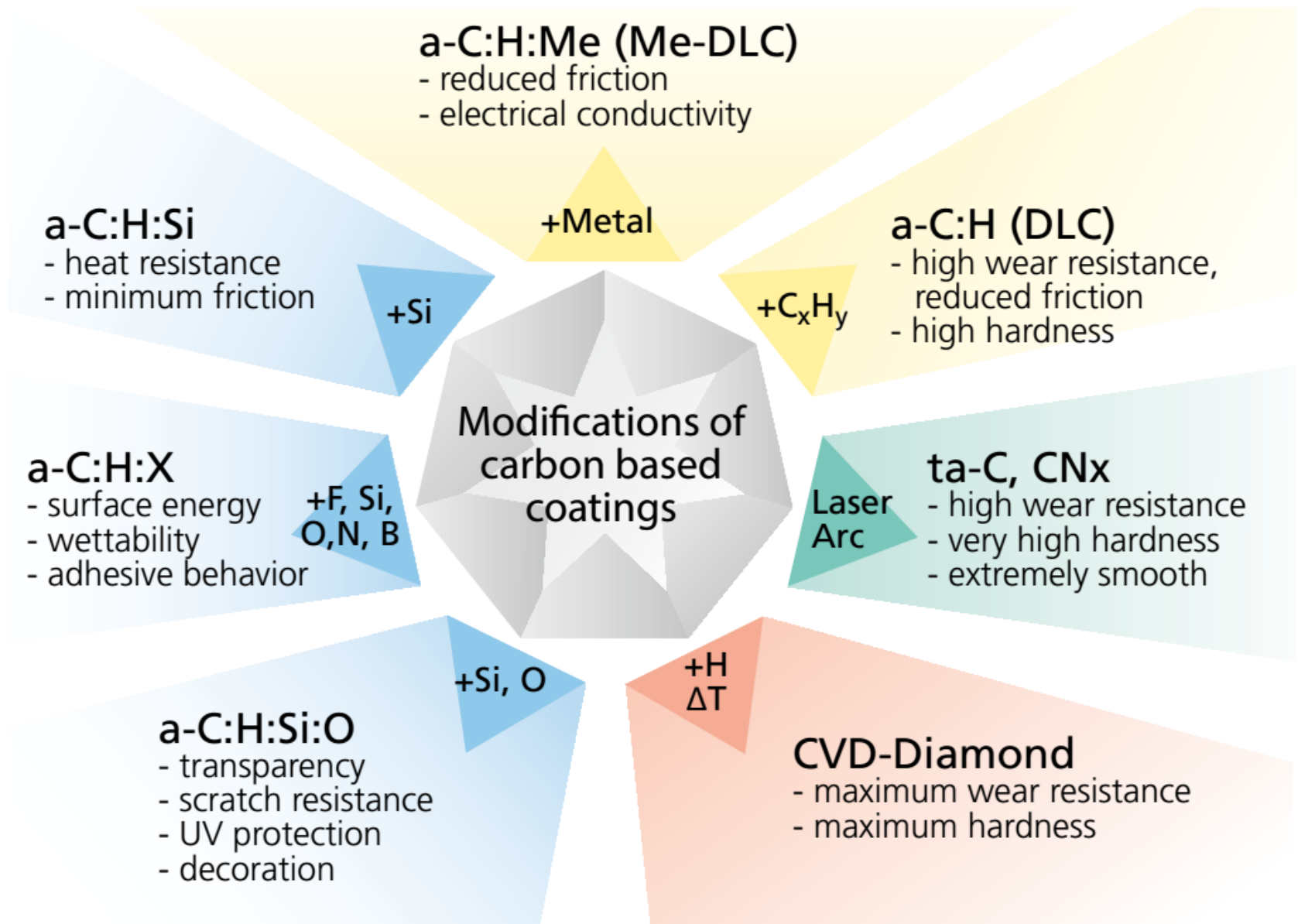
Vrste DLC prevlaka

- a-C – Amorfna ugljenična prevlaka bez vodonika
- ta-C – Tetraedalna ugljenična prevlaka bez vodonika
- a-C:Me – Amorfna ugljenična prevlaka bez vodonika sa dodatnim metalom
- a-C:H – Hidrogenizovana amorfna ugljenična prevlaka
- ta-C:H – Tetraedalna hidrogenizovana ugljenična prevlaka
- a-C:H:Me - Hidrogenizovana amorfna ugljenična prevlaka sa metalom
- a-C:H:X – Modifikovana hidrogenizovana amorfna ugljenična prevlaka

Gde su: Me = W, Ti, Cr, Ag, ...

X = Si, O, N, F, B, ...

Vrste DLC prevlaka



Osobine prevlaka na bazi ugljenika

- **Niska temperatura nanošenja** – Moguće nanošenje na gotovo sve materijale
- **Glatka površina** – svega nekoliko nm
- Mogućnost uniformnog nanošenja na velike površine (CVD) – visoka produktivnost uz nisku cenu
- **Širok opseg osobina** – mogućnost podešavanja osobina:
 - Visoka tvrdoća (10 – 80 GPa)
 - Nizak koeficijent trenja – u kontaktu sa drugim materijalima manji nego za teflon, otporna na lepljenje
 - Hemijski inertna
 - Otporna na koroziju i termički je stabilna do oko 400 do 600C
 - Biokompatibilnost
 - Optička propustljivost – za vidljivu i infracrvenu svetlost (60 – 90%)
 - Visoka električna otpornost – mogućnost podešavanja u širokom opsegu
 - Toplotna provodljivost od 4 – 18 $\text{Wcm}^{-1}\text{°C}^{-1}$
 - Otpornost na zračenje

Osobine prevlaka na bazi ugljenika

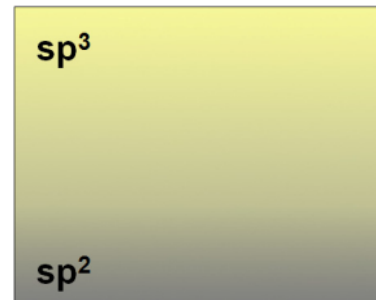
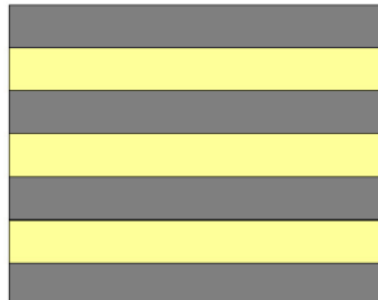
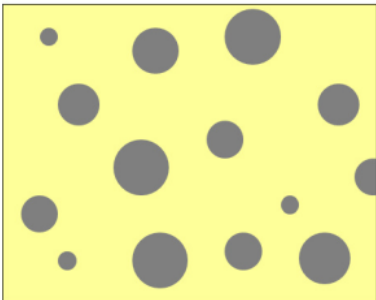
	Dijamant	ta-C	a-C:H	Grafit
Kristalni sistem	Kubni	Amorfno	Amorfno	Heksagonalni
Gustina g/cm ³	3.51	2.5 - 3.3	1.5 - 2.4	2.26
Udeo sp ³	100	50 - 90	20 - 60	0
Udeo vodonika at. %	0	oko 1	10 - 50	0
Tvrdoća GPa	100	50 - 80	40 - 45	< 5
Koeficijent trenja				
U vlažnom vazduhu	0.1	0.05 - 0.25	0.02 - 0.3	0.1 - 0.2
U suvom vazduhu	0.1	0.6	0.02 - 0.2	> 0.6
Električna otpornost Ωcm	10 ¹⁸	10 ⁶ - 10 ¹⁰	10 ⁴ - 10 ¹²	10 ⁻⁶ - 10 ⁻²
Termička stabilnost u vazduhu °C	800	400 - 600	300 - 350	> 500

Osobine i uticajni faktori

- Najvažniji je odnos sp^3 i sp^2 veza
- Prisustvo i udeo H više utiču na osobine a-C:H prevlaka nego ta-C:H
- Visoka tvrdoća je delom posledica visokih unutrašnjih napona (do 13GPa)

Osobine i uticajni faktori

- Problematika visokih napona:
 - Visoki naponi onemogućavaju nanošenje debljih prevlaka jer umanjuju adheziju
 - Mogu se umanjiti dodavanjem N, Si, Cr, W, ili Ti
 - Mogu se umanjiti pripremom nanokompozitnih DLC prevlaka
 - Mogu se umanjiti otpuštanjem, ali tada opadaju tvrdoća i modul elastičnosti
 - Visoki naponi se dosta dobro uklanjaju naizmeničnim nanošenjem tvrdih i mekih a-C slojeva
 - Umanjenje napona postiže se pravljenjem višeslojnih prevlaka u kojima se izmenjuju slojevi amorfnoa ugljenika legiranog različitim elementima, kao što su a-C:Me/a-C ili a-C:N/a-C
 - Moguće rešenje je nanošenje prevlaka sa gradijentnim udelom sp^3 i sp^2 veza
 - Dobra adhezija postiže se prethodnim nanošenjem metalne prevlake (Ti ili Cr) pre nanošenja DLC prevlake

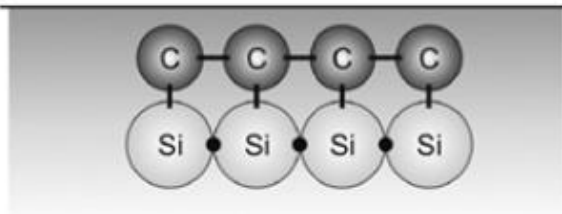


Osobine i uticajni faktori

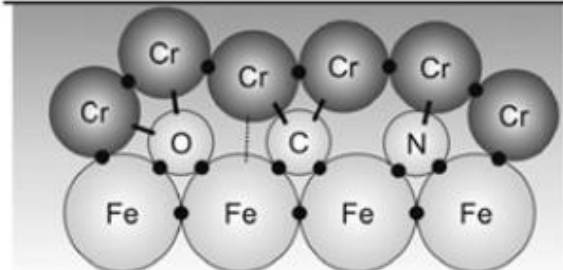
Za adheziju DLC prevlake je važan izbor odgovarajuće podloge

- važno je međuatomsko rastojanje

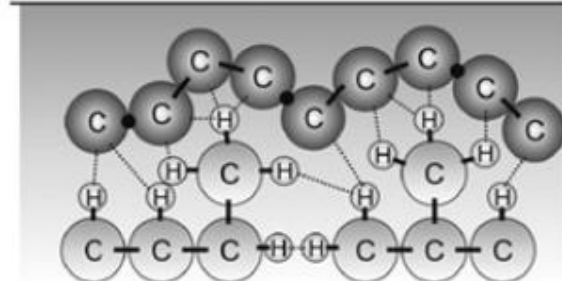
ta-C na silicijumu
veoma dobra adhezija



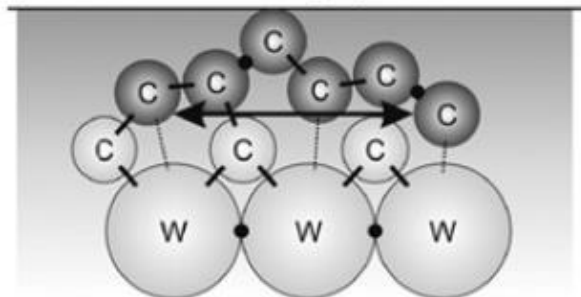
Cr na oksidisanom Fe
dobra adhezija



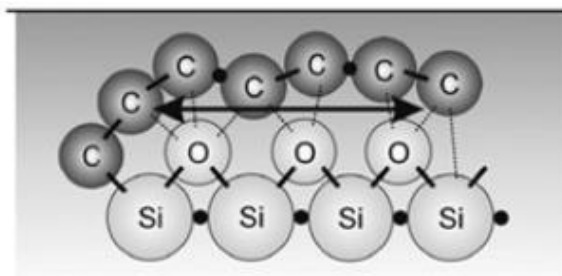
ta-C na mekom polimeru
veoma dobra adhezija



ta-C na WC
slaba adhezija



ta-C na staklu
veoma slaba adhezija

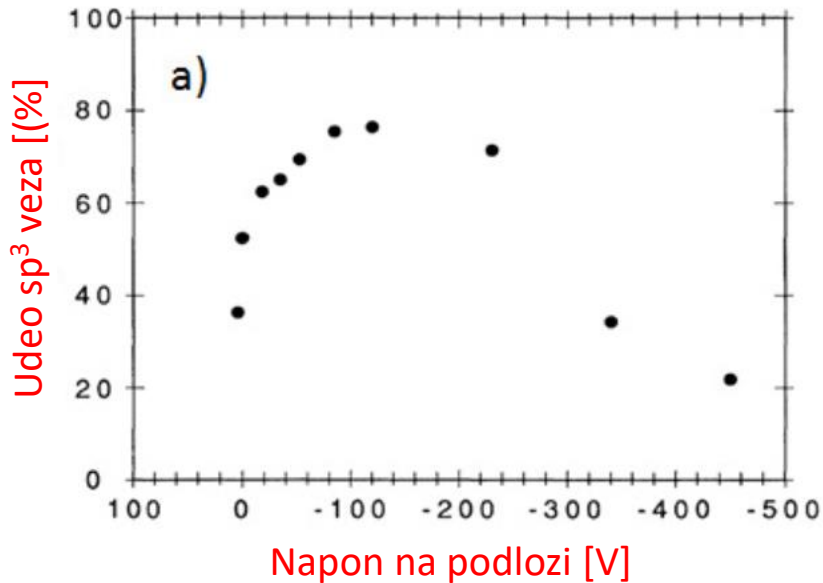


Dobijanje DLC prevlaka

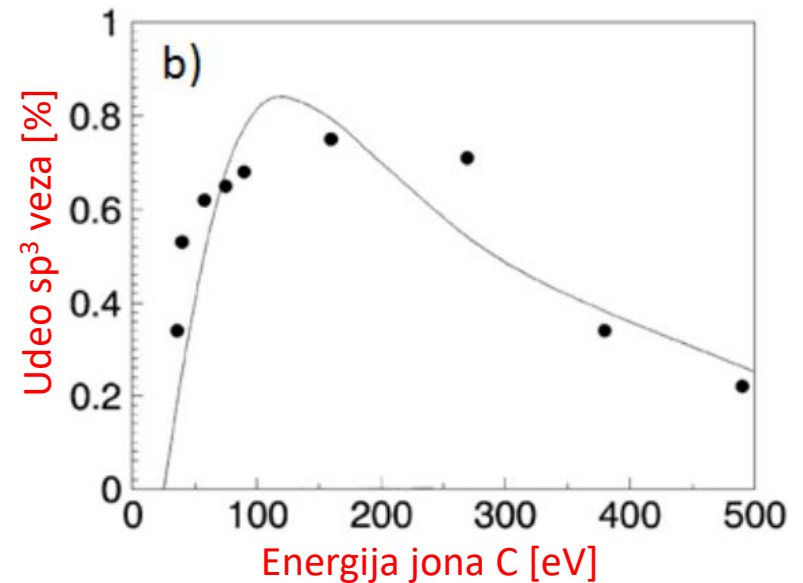
- DLC prevlake nastaju procesom **subplantacije**
 - Proces pri kome joni prodiru kroz površinu rastuće prevlake i zgušnjavaju sloj materijala tik ispod površine
 - Dolazi do lokalnih promena tipa C-C veza iz sp^2 u sp^3
- **Uticaoj energije jona:**
 - Energija neophodna za prodiranje jona $E_p \approx 27 \text{ eV}$
 - Joni ugljenika koji imaju energiju manju od E_p ne prodiru kroz površinu i ostaju na najnižem energetsom nivou (sp^2 hibridizacija)
 - Joni koji imaju energiju veću od E_p prodiru kroz površinu i dovode do preraspodele okolnih atoma ugljenika – nastaju sp^3 veze
 - Dodatni porast energije jona dovodi do njihovog dubljeg prodiranja, tada broj sp^3 veza ne mora nužno da se povećava jer se one gube pri pregrevanju.

Dobijanje DLC prevlaka

- Zavisnost udela sp^3 veza ta-C prevlake od napona na podlozi



- Zavisnost udela sp^3 veza ta-C prevlake od energije jona ugljenika



- Najveći udeo sp^3 veza dobija se pri kinetičkoj energiji oko 100 eV
- U praksi se vrednosti energije kreću od 90 do 250 eV

Dobijanje DLC prevlaka

FAKTORI KOJI UTIČU NA UDEO sp^3 VEZA

- **Energija jona** – razlikuje se za različite tehnike pripreme
- Povećanje **temperature** dovodi do grafitizacije – sp^3 prelazi u sp^2
- Temperatura grafitizacije menja se sa promenom energije jona
- Temperatura grafitizacije menja se sa rastom prevlake
- Dodatna komplikacija kada se prevlake pripremaju iz ugljovodonika (**uticaj H**)

Dobijanje DLC prevlaka

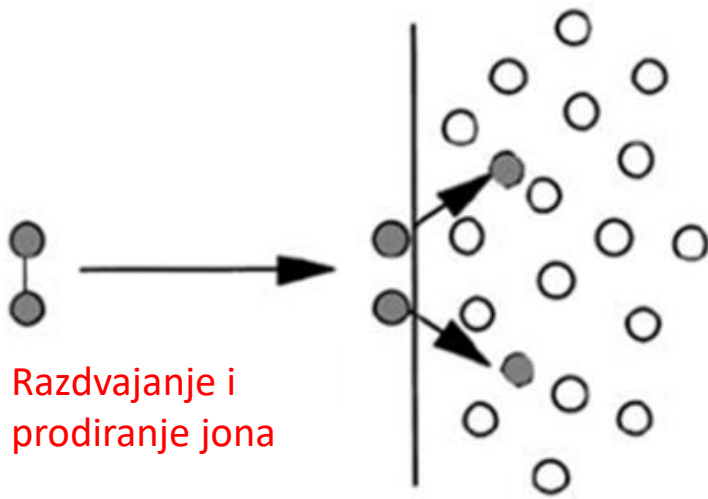
MOGU SE PROIZVESTI IZ UGLJOVODONIKA

- Najčešće se koriste acetilen C_2H_2 i metan CH_4
- Dobijaju se a-C:H prevlake tvrdoće oko 1000 HV i ta-C:H tvrdoće oko 5000 HV
- Vodonik stabilizuje sp^3 veze, ali pri zagrevanju može napustiti prevlaku
Stoga je a-C:H posebno osetljiv na visoke temperature

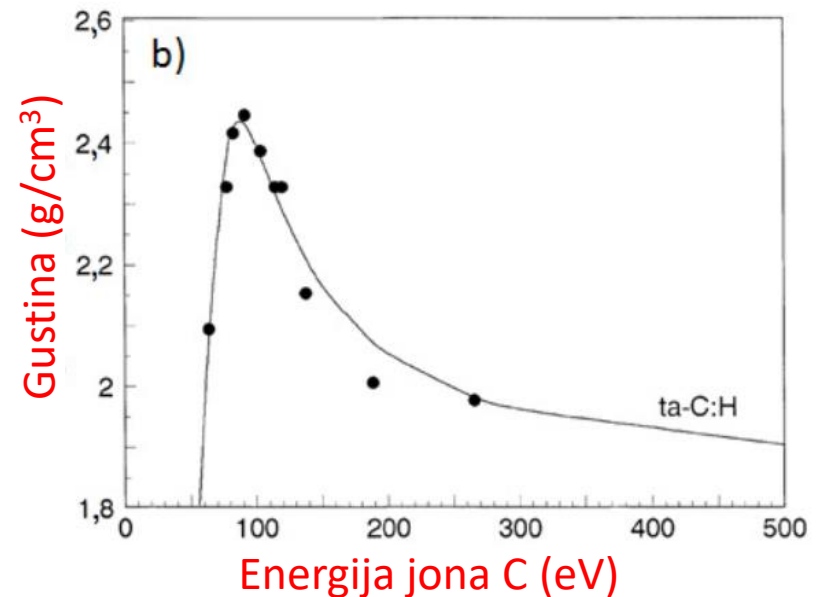
Dobijanje DLC prevlaka

UPOTREBA C_2H_2

- U prvoj fazi dolazi do razdvajanja na zasebne atome C i H
- Najveći deo energije nose C atomi
- Atomi H nose samo manji deo energije (ali imaju veliki pozitivni uticaj na rast DLCa)
- Atomi ugljenika prodiru zasebno i zgušnjavaju prevlaku



- Odnos gustina – $E_{\text{jona C}}$
ta-C:H prevlaka dobijena iz C_2H_2



- Najveći udeo sp^3 veza pri energiji molekula acetilena oko 100 eV

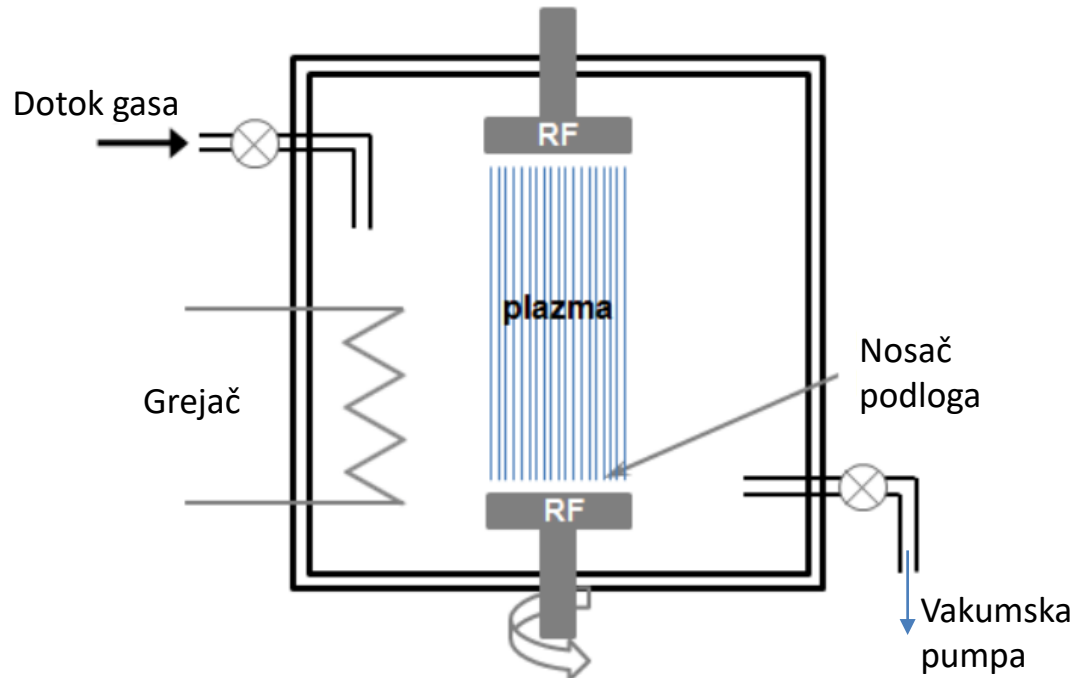
Dobijanje DLC prevlaka

- Pripremaju se upotrebom CVD i PVD tehnika
 - Kod CVD procesa hemijske reakcije stabilizuju sp^3 veze
 - Kod PVD procesa ključan je prenos kinetičke energije jona na atome prevlake
- CVD postupci:
 - PACVD – Plazma podržan CVD
 - ECRCVD – CVD proces sa elektronsko ciklotronskom rezonancom
 - Nanošenje sa jonskim izvorom
- PVD postupci:
 - Raspršivanje (spaterovanje)
 - Katodni luk
 - Ablacija laserom

Dobijanje DLC prevlaka

PACVD POSTUPAK

- Kao noseći gasovi koriste se **acetilen** ili **metan**
- Plazma se aktivira primenom radiofrekvetnog napajanja (**RF**)
- Direktna struja (**DC**) se **ne** koristi jer dobijena prevlaka može biti izolator, što dovodi do nakupljanja naelektrisanja na površini prevlake i negativnog uticaja na plazmu
- Pritisak u komori je oko 10^{-3} bar
- Mogućnost nanošenja na velike i složene površine



Dobijanje DLC prevlaka

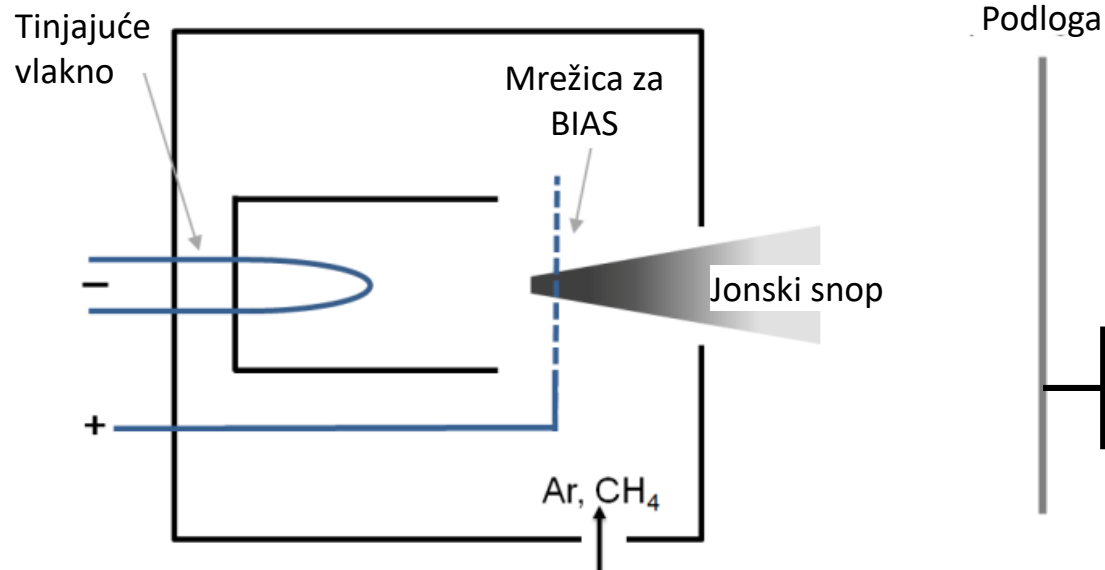
PACVD POSTUPAK

oerlikon
balzers

Dobijanje DLC prevlaka

NANOŠENJE IZ JONSKOG SNOPA

- Ova tehnika pripada više CVD grupi nego PVD grupi postupaka jer se snop ne koristi za raspršivanje mete
- Prevlaka raste kondenzacijom jona ugljenika ili ugljovodonika na hladnoj podlozi
- Ovo je prva tehnika primenjena za dobijanje DLC prevlaka
- Kinetička energija jona se reguliše naponom na podlogama, kreće se od 100 do 1000 eV
- Legiranje je moguće upotrebom reaktivnih gasova (npr. azot) ili upotrebom dva jonska izvora



Dobijanje DLC prevlaka

PVD POSTUPCI

- Čvrsta meta ili noseći gas se razlažu na molekule, jone i atome
- Isparene čestice kroz vakuum putuju do podloge
- Na podlozi raste tanka prevlaka
- Udeo sp^3 veza zavisi od energije jona ugljenika
 - Joni iz plazme koji se ubrzavaju pomoću BIAS-a
 - Joni iz posebnog izvora
 - Joni ugljenika najveću energiju imaju kod primene jonskog snopa (10 – 40 eV), kao i kod katodnog luka o kod laserske ablacije (10 – 150 eV)
 - Energije jona pri magnetronskom raspršivanju su oko 10 eV
- Značaj inertnih gasova:
 - Prenos kinetičke energije jonima inertnih gasova je manje učinkovit zbog velike razlike u masi atoma ugljenika i atoma gasa
 - Energija ne sme biti previsoka jer može doći do grafitizacije prevlake

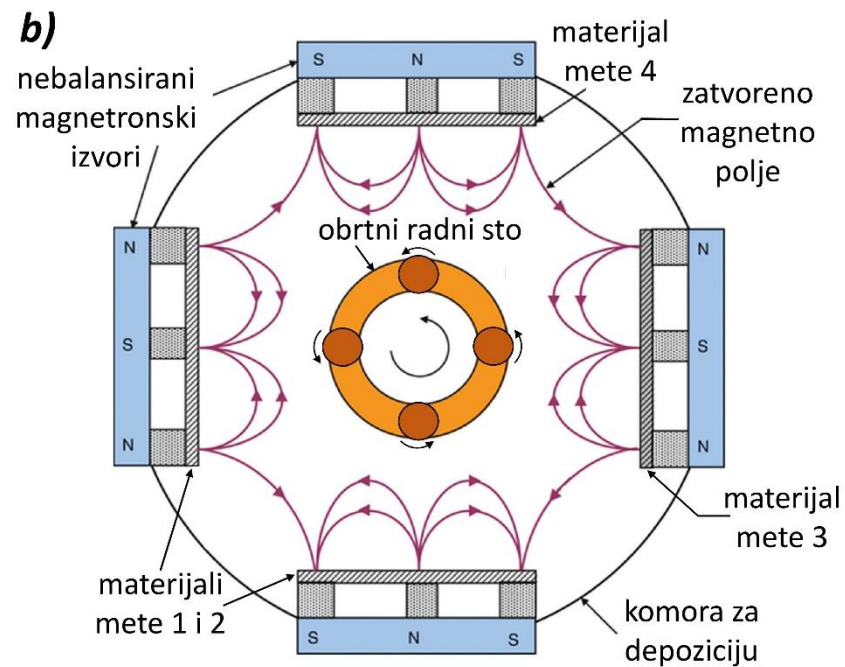
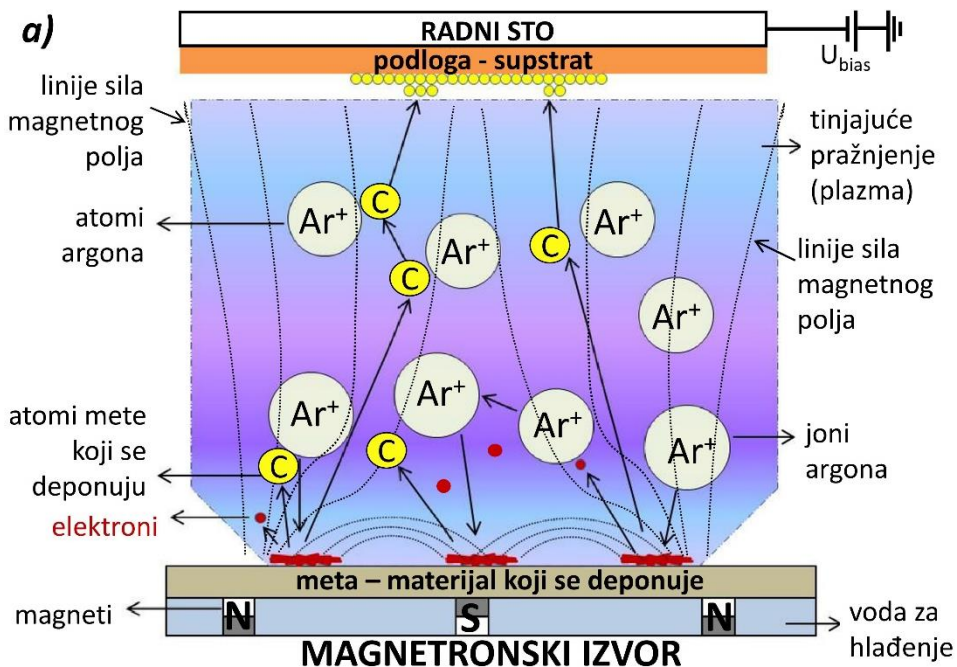
Dobijanje DLC prevlaka

TEHNIKA MAGNETRONSKOG RASPRŠIVANJA

- Najčešće upotrebljavana tehnika u industriji
- Koriste se **grafitne mete** koje se raspršuju pomoću jona argona – upotrebljava se DC ili RF izvor napajanja
- Zbog malog prinosa atoma ugljenika pri bombardovanju atomima argona, upotrebljavaju se magneti – stoga naziv magnetronsko raspršivanje
- Magneti povećavaju broj jona u blizini mete, a time i broj raspršenih atoma
- Kako je za dobijanje DLC važno bombardovanje prevlake, upotrebljavaju se **nebalansirani magnetroni**
- Dobijaju se uglavnom **a-C prevlake**, a ako se upotrebnici mešavina Ar i H a-C:H prevlake
- U komoru se može dodati i N_2 tada se dobijaju a-C:N prevlake
- Nedostatak su **niže energije jona** (0 do 10 eV) zbog čega se ne mogu proizvesti jako tvrde DLC prevlake.

Dobijanje DLC prevlaka

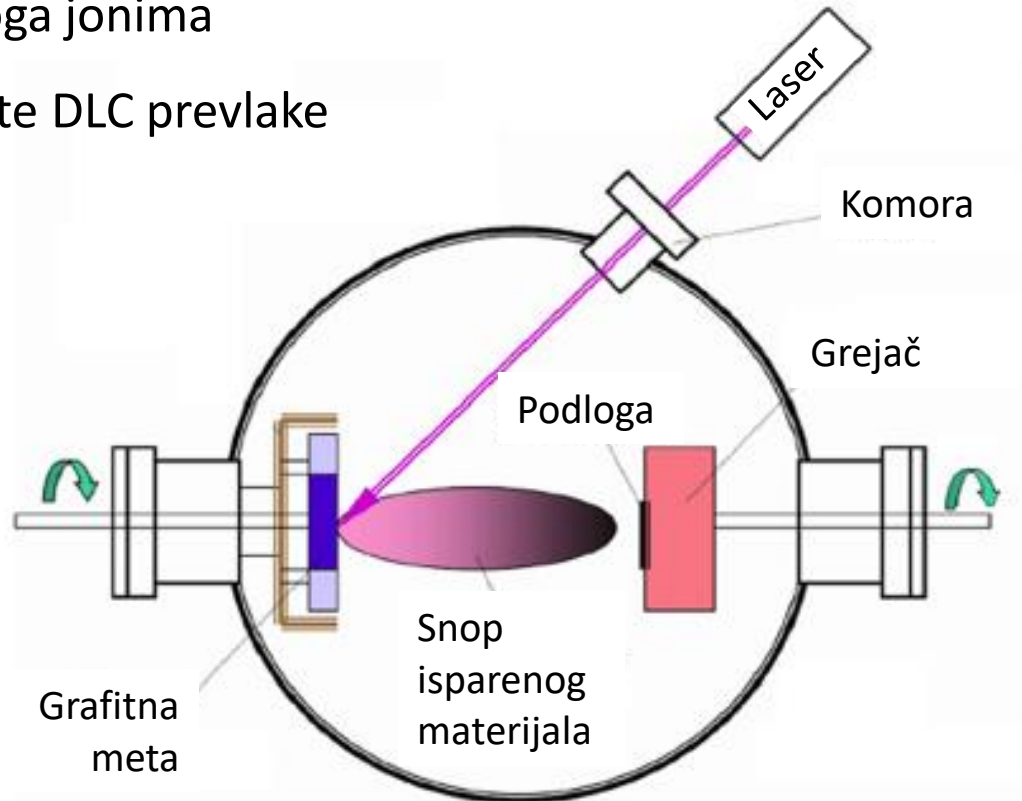
TEHNIKA MAGNETRONSKOG RASPRŠIVANJA



Dobijanje DLC prevlaka

ABLACIJA PULSIRAJUĆIM LASEROM

- Ultravisoki vakum
- Čišćenje podloga jonima
- Dobijaju se čiste DLC prevlake



Osobine – nizak koeficijent trenja

Honda-CRF450R



- Smanjenje trenja --> Više snage
- Smanjenje habanja
- Smanjena potrošnja ulja
- Smanjen kontaktni zamor

- Smanjenje vibracija i buke
- Uniforman i visok kvalitet površine
- Smanjeno pregrevanje
- Duži vek trajanja komponenti

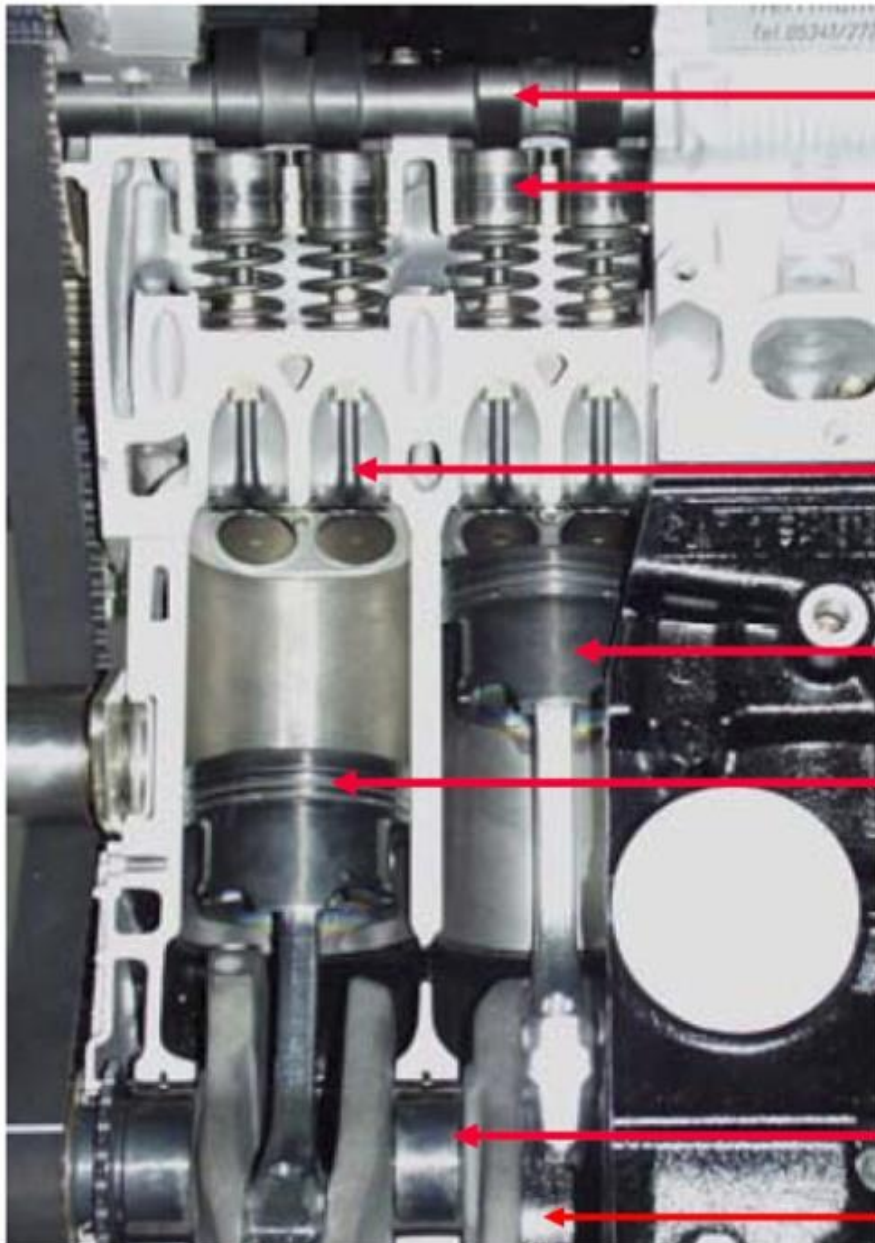
Honda F1



- Smanjenje trenja
- Povećanje otpornosti na habanje
- Ušteda 4 kW



SUS motor automobila



Bregasta osovina

Podizač ventila

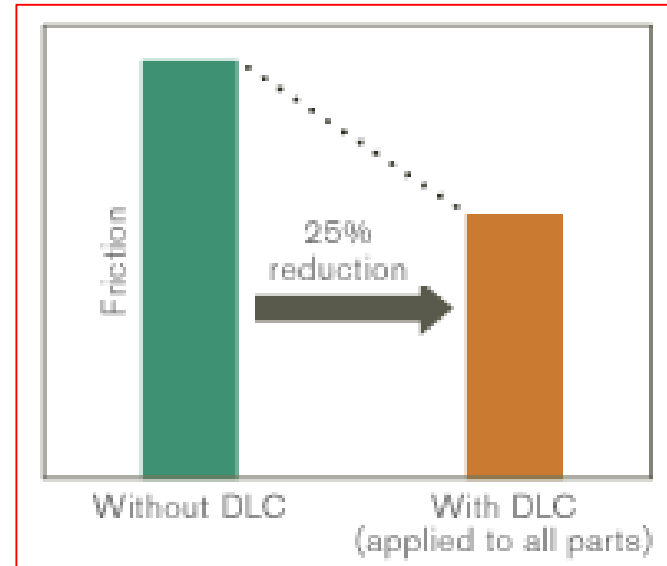
Ventil

Klip

Klipni prstenovi

Rukavac radilice

Rukavac radilice



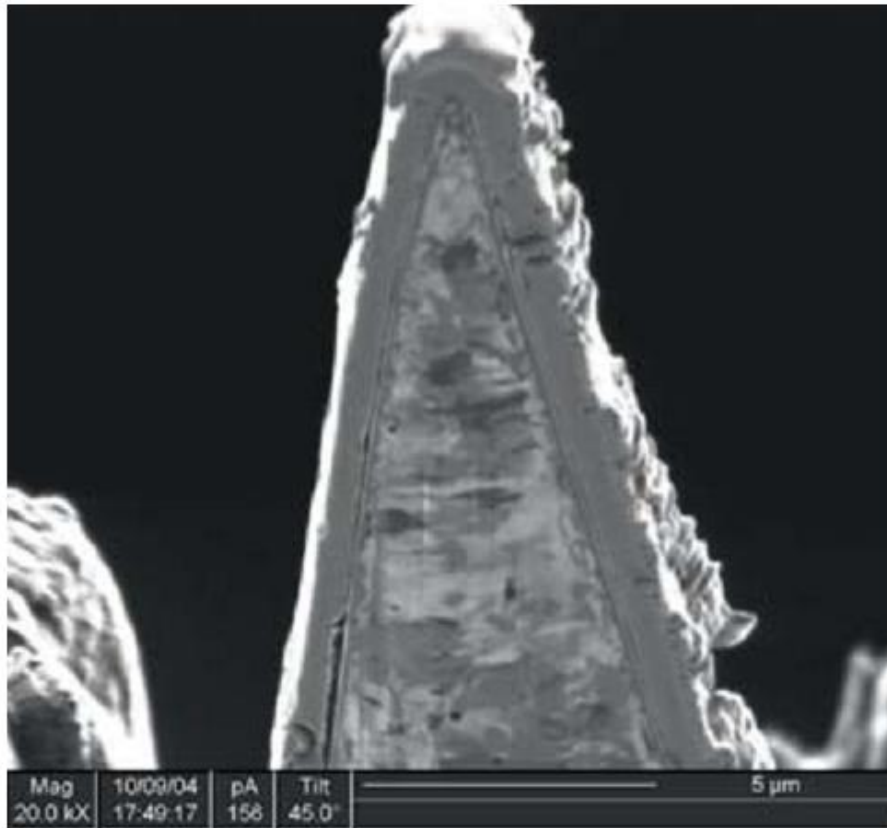


CHEVROLET SONIC, CRUZE WEAR “DIAMOND RINGS”

Diamond-like carbon coated piston rings enhance fuel efficiency, durability of Ecotec 1.4L turbo engine.



Gillette brijač



Alati za oblikovanje

- Smanjenje trenja
- Smanjena upotreba ili potpuno izbegavanje upotrebe maziva
- Povećanje otpornosti na abrazivno habanje
- Povećanje otpornosti na adhezivno habanje
- Povećan kvalitet površine



Alati za obradu rezanjem

- Smanjenje trenja
- Smanjena upotreba ili potpuno izbegavanje upotrebe maziva
- Povećanje otpornosti na abrazivno habanje
- Povećanje otpornosti na adhezivno habanje
- Povećan kvalitet površine



Alati za oblikovanje plastike

- Smanjenje trenja
- Povećanje otpornosti na abrazivno habanje
- Povećanje otpornosti na adhezivno habanje
- Povećan kvalitet površine



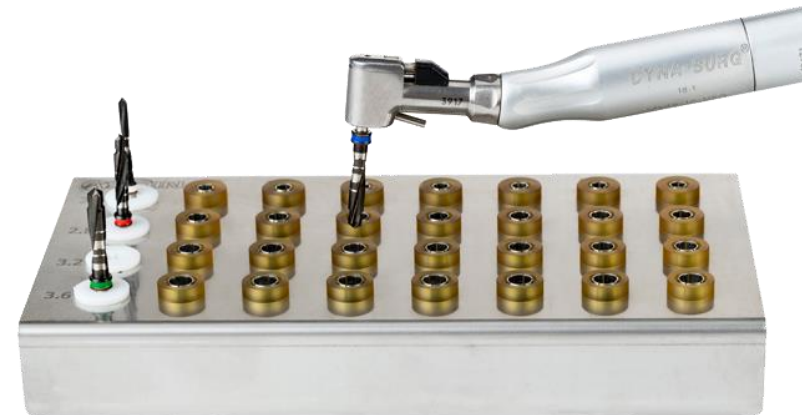
Primena u medicini

- Hemijska inertnost
- Biokompatibilnost

Čašica kolena



Medicinske burgije



Primena u medicini

Acetubularna čašica



Acetubularna navlaka



Acetubularna glava



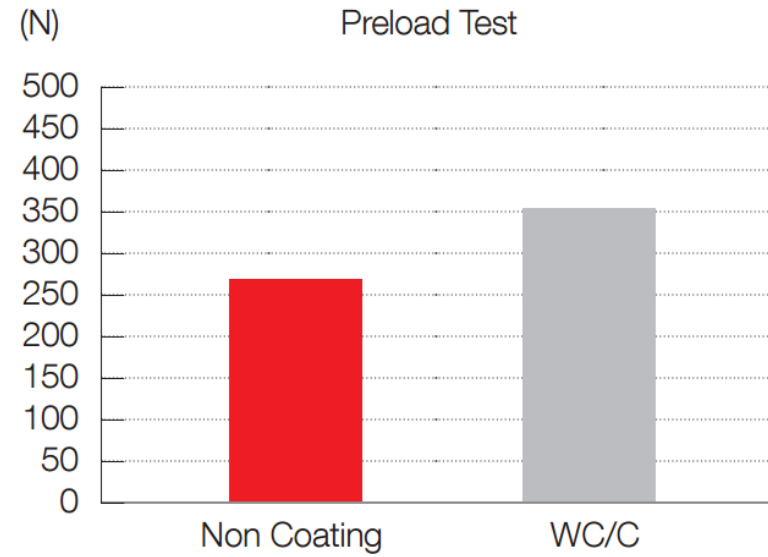
Femoralni deo



DLC prevlaka



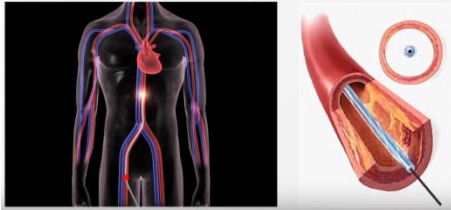
Primena u medicini



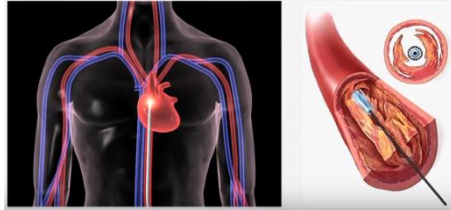
Dental screws Improved screw adjustability. Reduction of torque during the assembly of the screws combined with a higher holding force.

Primena u medicini

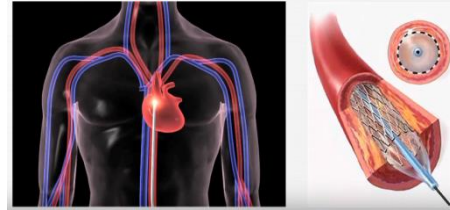
Intravenous treatment using stent



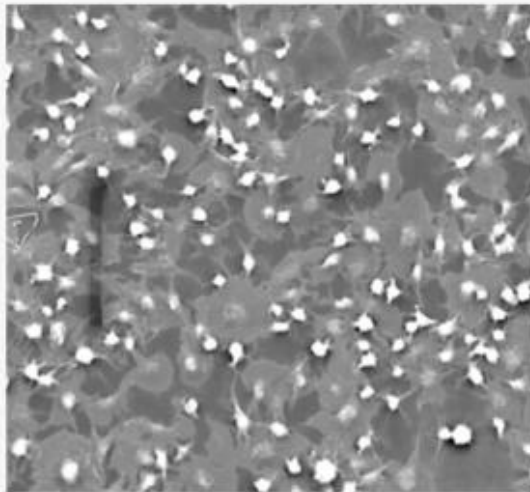
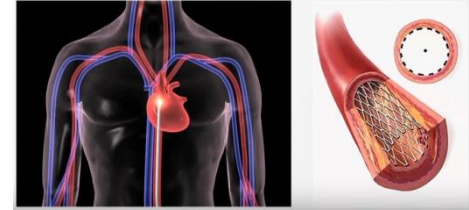
Intravenous treatment using stent



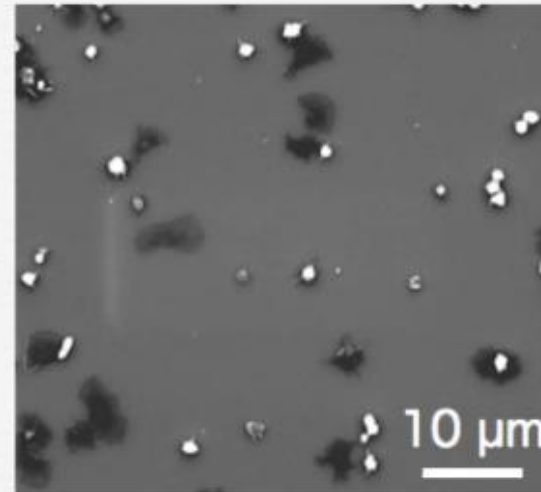
Intravenous treatment using stent



Intravenous treatment using stent



Before coating



After coating

Biocompatibiliy

Anticoagulant property improved by coating

Satovi i nakit

- Privlačna crna boja
- Povećanje trajnosti



Druge primene



Za obradu Al

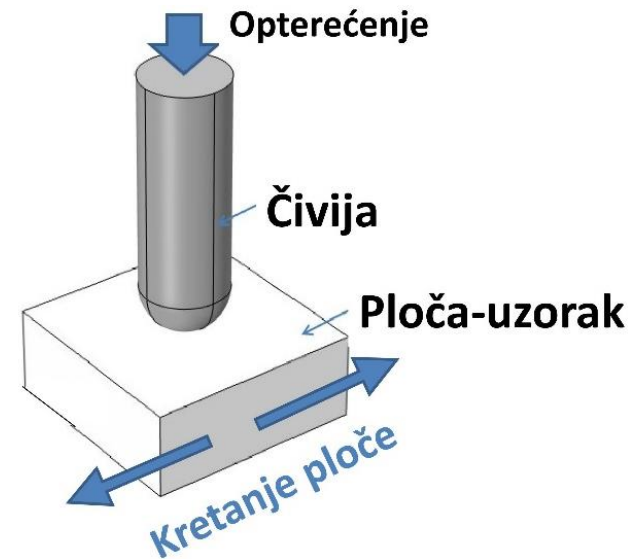
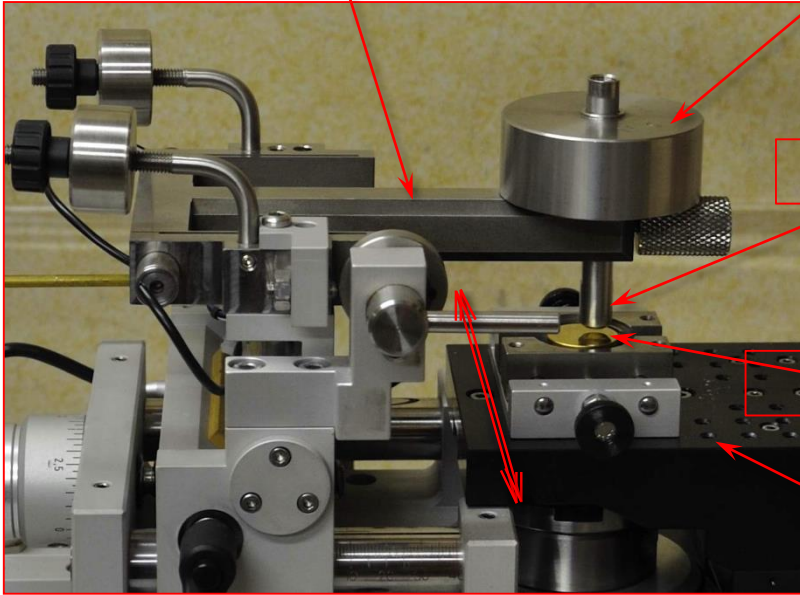
Elastična konzola

Teg

Nosač kuglice

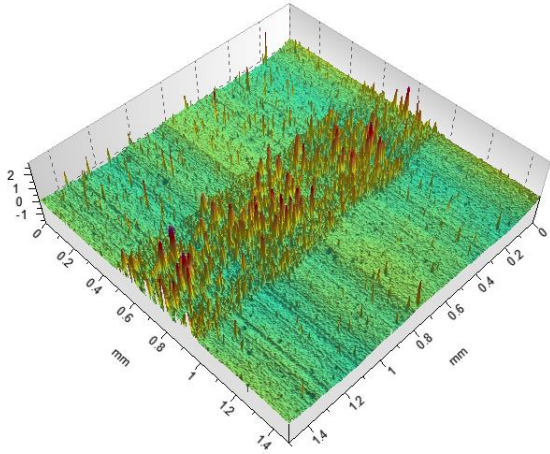
Uzorak

Radni sto sa
linearnim kretanjem

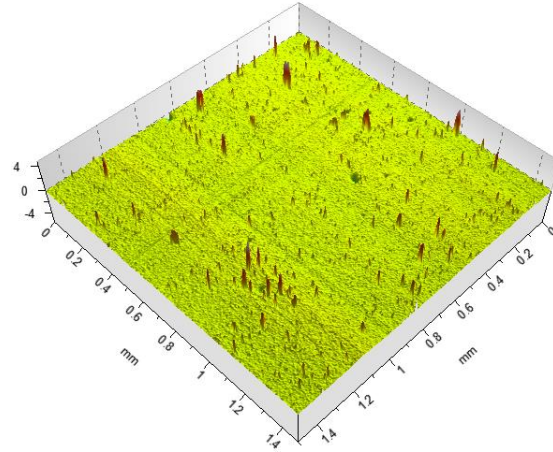


Za obradu Al

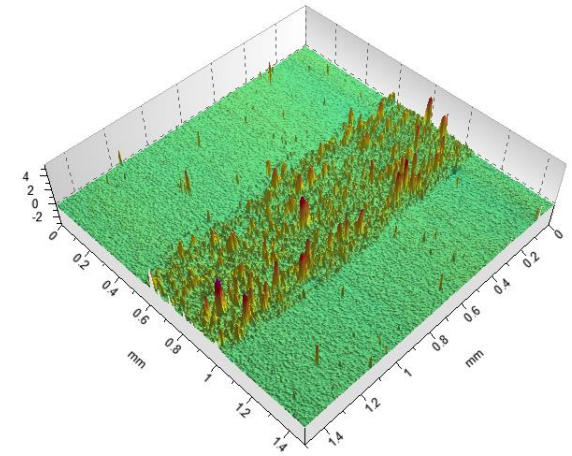
TiSiN



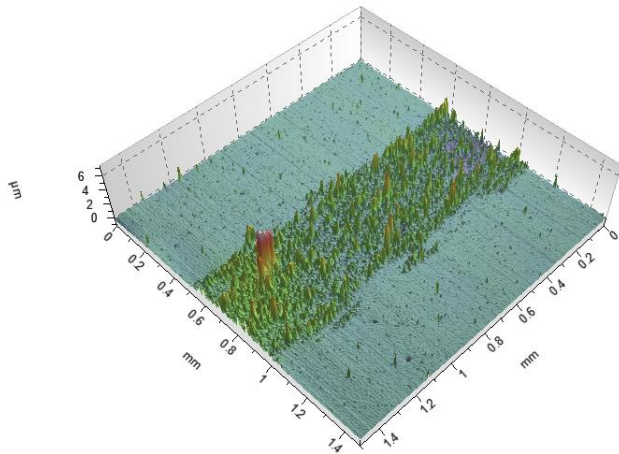
a-C:N



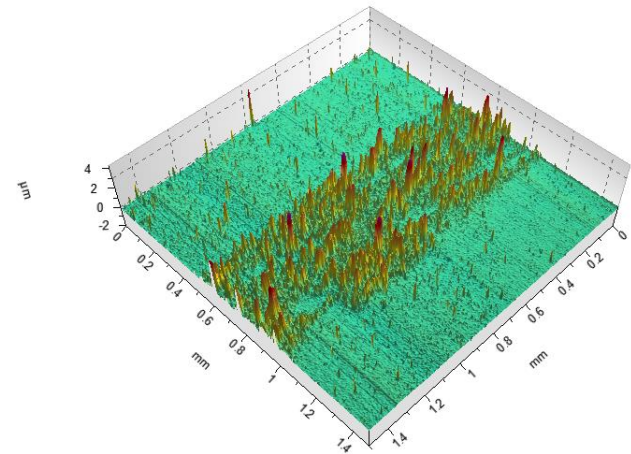
CrN



CrAlN/TiSiN

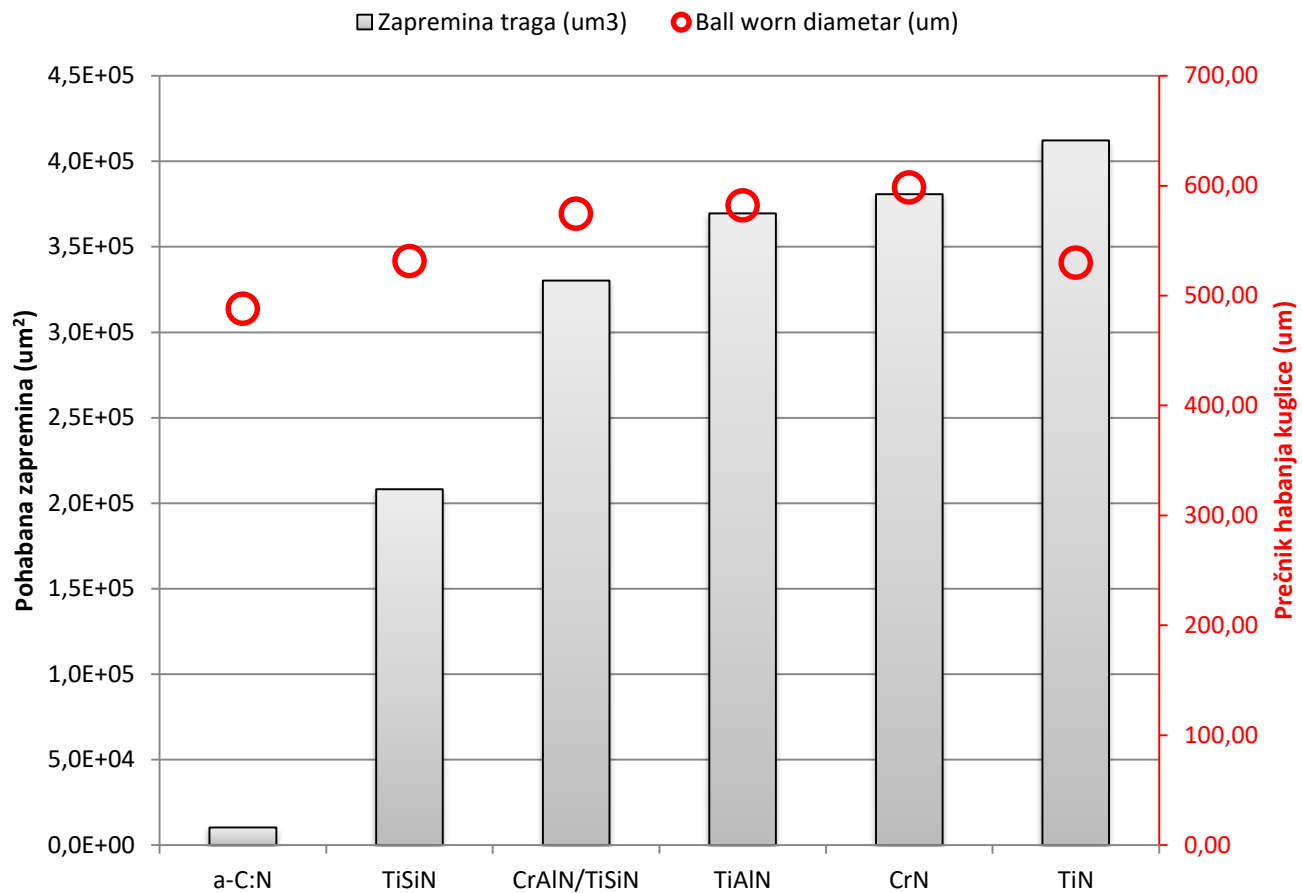


TiAlN



Al, 5 cms, 2 N, 5 mm, Alco, 500c

Za obradu Al



DLC-HARD end mill



This video is made based on the results of tests performed in Stankin University, Moscow, Russia. © NPT LLC

Za ambalaže – sprečavanje
propuštanja gasova

High-gas-barrier PET bottles



Conventional
PET bottle

Gas barrier performance

Coating with DLC
minimizes penetration
by gases (O₂, CO₂, etc.)



High-gas-barrier
PET bottles



ŠKOLSKA 2019/2020

INŽENJERSTVO POVRŠINA

HVALA NA PAŽNJI!

Doc. Dr Pal Terek

Doc. dr Aleksandr Miletić

Univerzitet Novi Sad, Fakultet tehničkih nauka, Novi Sad, Srbija



Kratko ponavljanje

- DLC prevlake su slične dijamantu
- Sadrže sp^3 i sp^2 veze, a mogu sadržati i do **50% vodonika**
- Amorfne su ili nanokristalne
 - Kod amorfni postoji uređenost ali na kratkim rastojanjima
Pojedine veze među atomima C podsećaju na dijamant, a druge na grafit
- Podela:
 - **a-C** – Amorfna ugljenična prevlaka bez vodonika
 - **ta-C** – Tetraedalna ugljenična prevlaka bez vodonika
 - **a-C:Me** – Amorfna ugljenična prevlaka bez vodonika sa dodatnim metalom
 - **a-C:H** – Hidrogenizovana amorfna ugljenična prevlaka
 - **ta-C:H** – Tetraedalna hidrogenizovana ugljenična prevlaka
 - **ta-C:H:Me** - Hidrogenizovana amorfna ugljenična prevlaka sa metalom
 - **ta-C:H:X** – Modifikovana hidrogenizovana amorfna ugljenična prevlaka
 - Gde su: **Me** = W, Ti, Cr, Ag, ... **X** = Si, O, N, F, B, ...