

## Záverečná karta projektu

Názov projektu

Evidenčné číslo projektu

APVV-14-0173

**Multikomponentné nanokompozitné povlaky pripravené vysokoionizovanými depozičnými technológiami**

Zodpovedný riešiteľ doc., RNDr. František Lofaj, DrSc.

Príjemca Ústav materiálového výskumu SAV

### Názov pracoviska, na ktorom bol projekt riešený

Ústav materiálového výskumu SAV a spoluriešiteľské organizácie - Fakulta matematiky, fyziky a informatiky Univerzity Komenského a Ústav materiálov a mechaniky strojov SAV

### Názov a štát zahraničného pracoviska, ktoré spolupracovalo pri riešení

Masarykova univerzita, Brno, Česká republika

Erich Schmid Institute, Leoben, Rakúsko

Linkoping University, Linkoping, Švédsko

### Udelené patenty/podané patentové prihlášky, vynálezy alebo úžitkové vzory, ktoré sú výsledkami projektu

#### Udelený patent

1. I. P. Studenyak, V. Y. Izaii, V. I. Studenyak, S.O. Rybak, M. Mikula, P. Kúš, Sposób oderżannia wysokoprovidnych tonkych plivok na osnovi jodyd-pentatiosfatu midi Cu6PS5I jak materialu dlja tverdoelektrolyčnogo džerela enerhiji Patent č. 114865, Ministerstvo ekonomičnogo rozvytku i torgivli Ukrainy, 2017

#### Prihláška patentu

1. I. P. Studenyak, V. Y. Izaii, A. V. Bendak, A. M. Solomon, P. Kúš, M. Mikula, Zastosuvannja tonkoji plivky na osnovi jodyd-pentatiosfatu midi Cu6PS5I jak materialu dlja reestracji rentheniv'skoho vyprominjuvannja Patent č. 121566, Ministerstvo ekonomičnogo rozvytku i torgivli Ukrainy, 2017

### Najvýznamnejšie publikácie (knihy, články, prednášky, správy a pod.) zhrnujúce výsledky projektu – uveďte aj publikácie prijaté do tlače

ADC Vedecké práce v zahraničných karentovaných časopisoch

1. František Lofaj, Lenka Kvetková, Petra Hviščová, Maroš Gregor, Milan Ferdinand, Reactive processes in the high target utilization sputtering (HiTUS) W-C based coatings J. Eur. Ceram. Soc., 36 (2016) 3029-3040

2. Marián Mikula, Dušan Plašienka, Tomáš Roch, Kamila Štyráková, Leonid Satrapinskyy, Marián Drienovský, Vladimír Girman, Branislav Grančič, Andrej Pleceník, Peter Kúš, Structural evolution of TaN-alloyed Cr-Al-Y-N coatings, Surface & Coatings Technology 288 (2016) 203–210

3. Marián Mikula, Dušan Plašienka, Davide G. Sangiovanni, Martin Sahul, Tomáš Roch, Martin Truchlý, Maroš Gregor, L'ubomír Čaplovič, Andrej Pleceník, Peter Kúš, Toughness enhancement in highly NbN-alloyed Ti-Al-N hard coatings, Acta Materialia 121 (2016) 59-64

4. M. Mikula, D. G. Sangiovanni, D. Plašienka, T. Roch, M. Čaplovičová, M. Truchlý, L.,

- Satrapinskyy, R. Bystrický, D. Tonhauzerová, D. Vlčková, Peter Kúš: Thermally induced age hardening in tough Ta-Al-N coatings via spinodal decomposition, *J. Applied Physics*, 121, (2017) 155304.
6. T. Csanádi, D. Németh, F. Lofaj, Mechanical properties of hard W-C coating on steel substrate deduced from nanoindentation and finite element modeling, *Experimental Mechanics*, 57 [7] (2017) 1057-69.
  7. F. Lofaj, D. Németh, Multiple cohesive cracking during nanoindentation in a hard W-C coating/steel substrate system by FEM, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 37 [14] (2017) 3479-88.
  8. M. Mikula, M. Truchlý, D. G. Sangiovanni, D. Plašienka, T. Roch, M. Gregor, P. Ďurina, M. Janík, P. Kúš: Experimental and computational studies on toughness enhancement in Ti-Al-Ta-N quaternaries, *J. Vacuum Sci. Technol. A35* (2017) 060602
  9. M. Pleva, B. Grančič, M. Mikula, M. Truchlý, T. Roch, L. Satrapinskyy, M. Gregor, P. Ďurina, V. Girman, P. Švec Jr., A. Plecenik and P. Kúš: Thermal stability of amorphous Ti-B-Si-N coatings with variable Si/B concentration ratio, *Surface & Coatings Technology* 333 (2018) 52-60.
  10. F. Lofaj, M. Kabátová, M. Klich, D. Vaňa, J. Dobrovodský, The comparison of structure and properties in DC magnetron sputtered and HiPIMS W-C:H coatings with different hydrogen content, *Ceramics International* (dostupné on-line od 8/2016).

#### PUBLISHED ON-LINE

11. F. Lofaj, P. Hviščová, P. Zubko, D. Németh, M. Kabátová, Mechanical and tribological properties of the High Target Utilization Sputtering W-C coatings on different substrates, *Int.J. Refractory Metals and Hard Materials*, December 2016, DOI: 10.1016/ijrmhm.2016.12.015

Zaslané, po pozitívnej recenzii:

12. F. Lofaj, M. Kabátová, M. Klich, D. Medved', Tribological behavior of hydrogenated W-C/a-C:H coatings deposited by three different sputtering techniques, *Ceramika*, Brazília. Prihláška patentu

1. P. Studenyak, V. Y. Izaii, A. V. Bendak, A. M. Solomon, P. Kúš, M. Mikula, Zastosuvannja tonkoji plivky na osnovi jodyd-pentatiofosfatu midi Cu6PS5I jak materialu dlja reestraciji rentheniv'skoho vyprominjuvannja Patent č. 121566, Ministerstvo ekonomičnogo rozvytku i torgivli Ukrayny, 2017

Patent udelený v zahraničí

1. P. Studenyak, V. Y. Izaii, V. I. Studenyak, S.O. Rybak, M. Mikula, P. Kúš, Sposob oderžannja vysokoprovidnych tonkych plivok na osnovi jodyd-pentatiofosfatu midi Cu6PS5I jak materialu dlja tverdoelektrolyčnoho džerela enerhiji Patent č. 114865, Ministerstvo ekonomičnogo rozvytku i torgivli Ukrayny, 2017.

Vyzvané prednášky na konferenciach

1. F. Lofaj, Finite Element Modeling of Scratch Testing of the W-C Coating/Steel Substrate System Based on Nanoindentation, *Vrstvy a povlaky* 2017, Rožnov pod Radhoštěm, 23.-24.10.2017, Česká republika
2. F. Lofaj, FEM of nanoindentation and scratch testing for the understanding of tribological processes in the coated systems, *2nd Czech-Japan Tribology Workshop*, 13-15.11.2017, Tokushima, Japan
3. F. Lofaj, D. Németh, FEM of nanoindentation and scratch testing for the understanding of tribological processes in the coated systems, *Instrumented Indentation Workshop IIW6*, 13-15.11.2017, Sapporo, Japonsko, 2.-6.7. 2018
4. M. Mikula, B. Grančič, S. Uzon, M. Čaplovičová, T. Roch, M. Truchlý, L. Satrapinskyy, P. Kúš Structure evolution and mechanical properties of yttrium based ternary diborides; *The 83rd IUVSTA Workshop*, Vadstena, Švédsko, 2-6.9. 2018

#### **Uplatnenie výsledkov projektu**

Na základe poznatkov projektu boli u priemyselného partnera Staton, s.r.o., Turany, realizované pokusné depozície na reálne rezné nástroje vrstiev kvaternárnych systémov typu Ti-Al-Nb-N a za použitia kombinácie DC a HiPPMS magnetrónového naprašovania s pozitívnym výsledkom. V súčasnosti sú priemyselným partnerom skúmané výkonové parametre povlakov na rezných nástrojoch, ktoré podmieňujú transfer uvedenej technológie do výroby.

Súčasne bola vyvinutá metodika merania lomovej húževnatosti tenkých povlakov pomocou nanoindentácie a scratch testov. Bolo dokázané, že scratch test je v kombinácii s FEM

schopný určiť lomovú húževnatosť tenkých tvrdých vrstiev na plastickej podložke. Navrhovaná technika je však vhodná len pre akademické pracoviská.

### **Súhrn výsledkov riešenia projektu a naplnenia cieľov projektu v slovenskom jazyku (max. 20 riadkov)**

V systéme Cr<sub>1-x-y</sub>Al<sub>x</sub>Y<sub>y</sub>N bolo preukázané, že už malé prídavky Ta zvyšujú tvrdosť povlaku na viac ako 24 GPa, posúvajú začiatok dekompozície vytvoreného tuhého roztoku z 900°C na viac ako 1000°C a že vrstvy oxidujú až pri teplotách nad 800°C. V systéme Ti<sub>1-x-y</sub>Al<sub>x</sub>Nb<sub>y</sub>N bola dosahovaná tvrdosť 29 GPa, ktorá sa udržiava aj po žíhaní vo vákuu pri 900°C. Po žíhaní pri teplotách 1000°C a 1100°C bol pozorovaný nárast tvrdosti na 35 GPa, pri vyššej teplote žíhania dochádzalo k poklesu na 25 GPa v dôsledku zhrubnutia štruktúry. K rozpadu kubického tuhého roztoku na duálnu štruktúru TaNx – w-AlN bol pozorovaný až po žíhaní pri 1200°C. Zvyšovanie obsahu Nb korešponduje s nárastom koncentrácie valenčných elektrónov v TiAlNbN vrstve, čo je zodpovedné za vysokú tvrdosť a súčasné zníženie Youngovho modulu. V analogickom systéme Ti<sub>1-x-y</sub>Al<sub>x</sub>Ta<sub>y</sub>N viedlo zvýšenie obsahu Ta k nepodstatnej zmene tvrdosti z 32,5 GPa na 28-35 GPa) pri súčasnom znížení hodnôt Youngovho modulu až o 20% (zo 442 GPa na 350 GPa), čo zreteľne indikovalo zvýšenie plasticity tantalom legovaných vrstiev. V systémoch V-Mo-N a V-Mo-Al-N sa pri zachovaní relatívne nízkych hodnôt modulu pružnosti podarilo zvýšiť tvrdosť z 14 GPa až na 28 GPa pomocou malého znižovania množstva dusíka a vnášaním vakancií. Tieto vrstvy sú tepelne stabilné do 850°C. V systémoch Ti-Ta-Bx, Ti-Y-Bx a Y-Al-Bx bola dosiahutá tvrdosť >40 GPa pri hodnotách modulu pružnosti ~400 GPa) a teplotnou stabilitou prevyšujúcou 1000°C. V systéme W-C:H bola určená miera hydrogenizácie uhlíkovej matrice v závislosti od prídavku uhlíohydrtáu a vodíka a určený vplyv koncentrácie vodíka na tvrdosť a koeficienty trenia v prípade DC a pulzného magnetrónového naprašovania ako aj pri technológii HiTUS.

Ciele projektu boli splnené a vo viacerých smeroch aj prekročené.

### **Súhrn výsledkov riešenia projektu a naplnenia cieľov projektu v anglickom jazyku (max. 20 riadkov)**

In the system Cr<sub>1-x-y</sub>Al<sub>x</sub>Y<sub>y</sub>N it was demonstrated that already a small addition of Ta results in the hardness increase up to 24 GPa, shift the onset of decomposition of the solid solution from 900°C to more than 1000°C and these coatings start to oxidize at temperatures above 800°C. The hardness in the system Ti<sub>1-x-y</sub>Al<sub>x</sub>Nb<sub>y</sub>N of 29 GPa was stable after heat treatment in vacuum up to 900°C. Annealing at 1000°C and 1100°C caused an increase of the hardness to 35 GPa and the decrease to 25 GPa due to grain coarsening was observed after higher annealing temperatures. The decomposition of cubic solid solution into dual structure TaNx – w-AlN occurred after annealing at 1200°C. An increase of Nb content is accompanied by the increase of the concentration of valence electrons in TiAlNbN coating which was attributed to the increase of hardness and simultaneous reduction of Young's modulus. In analogous Ti<sub>1-x-y</sub>Al<sub>x</sub>Ta<sub>y</sub>N system, an increase of Ta content caused only negligible changes of hardness from 32,5 GPa to 28-35 GPa but Young's modulus decreased by 20% (from 442 GPa to 350 GPa), which indicated considerable increase of plasticity of Ta-doped coatings. In V-Mo-N and V-Mo-Al-N systems, small reduction of nitrogen concentration and introduction of vacancies was found to be a way for the increase of hardness from 14 GPa up to 28 GPa while keeping Young's modulus relatively low. Thermal stability of these coatings is up to 850°C. In Ti-Ta-Bx, Ti-Y-Bx and Y-Al-Bx systems, hardness values >40 GPa were achieved while the values of Young's modulus were ~400 GPa and thermal stability of these coatings exceeded 1000°C. In W-C:H system, the level of hydrogenation of carbon matrix was determined as a function of hydrocarbon addition and the relationships between hydrogen concentration and hardness and coefficient of friction determined for DC and high power impulse magnetron sputtering and HiTUS made coatings.

The aims of the project were fulfilled and in several areas even exceeded.

Svojím podpisom potvrdzujem, že údaje uvedené v záverečnej karte sú pravdivé a úplné a súhlasím s ich zverejnením.

**Zodpovedný riešiteľ**  
doc., RNDr. František Lofaj, DrSc.

V ..... dňa .....

.....  
Podpis zodpovedného riešiteľa

**Štatutárny zástupca príjemcu**  
RNDr. Pavol Hvizdoš, CSc.

V ..... dňa .....

.....  
Podpis štatutárneho zástupcu príjemcu