

Záverečná karta projektu

Názov projektu Evidenčné číslo projektu **APVV-15-0168****Výskum modifikácie fázových rozhraní v systéme povlak/podložka na zvýšenie adhézie tvrdých povlakov**Zodpovedný riešiteľ **prof. Ing. Ľubomír Čaplovič, PhD.**Príjemca **Slovenská technická univerzita v Bratislave**

Názov pracoviska, na ktorom bol projekt riešený

Slovenská technická univerzita v Bratislave, Materiálovotechnologická fakulta so sídlom v Trnave

Slovenská technická univerzita v Bratislave, Nanocentrum STU, Bratislava
Ústav materiálového výskumu SAV, Košice

Názov a štát zahraničného pracoviska, ktoré spolupracovalo pri riešení

Linköping University, Linköping, Sweden

Tallinn University of Technology, Tallinn, Estonia

Technische Universität Ilmenau, Ilmenau, SRN

HZDR – Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf, SRN

Tokyo Metropolitan University, Tokyo, Japan

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

v štádiu riešenia pred podaním priemyselných vzorov

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

Vedecké práce v zahraničných karentovaných časopisoch

1. HARŠÁNI, Marián - SAHUL, Martin - ZACKOVÁ, Paulína - ČAPLOVIČ, Ľubomír. Study of cathode current effect on the properties of CrAlSiN coatings prepared by LARC. In Vacuum. Vol. 139, (2017), s. 1-8. ISSN 0042-207X (2017: 2.067 - IF, 2 - JCR Best Q, 0.569 - SJR, Q2 - SJR Best Q). V databáze: DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.vacuum.2017.01.029> ; SCOPUS ; WOS ; CC: CCC:000399626500001.

Ohlasy: 8x

2. HARŠÁNI, Marián - GHAFLOOR, N. - CALAMBA, K. - ZACKOVÁ, Paulína - SAHUL, Martin - VOPÁT, Tomáš - SATRAPINSKY, L. - ČAPLOVIČOVÁ, Mária - ČAPLOVIČ, Ľubomír. Adhesive-deformation relationships and mechanical properties of nc-AlCrN/a-SiNx hard coatings deposited at different bias voltages. In Thin Solid Films. Vol. 650, (2018), s. 11-19. ISSN 0040-6090 (2017: 1.939 - IF, 2 - JCR Best Q, 0.617 - SJR, Q2 - SJR Best Q). V databáze: DOI: DOI: 10.1016/j.tsf.2018.02.006 ; CC: 000426426200003 ; WOS ; SCOPUS.

Ohlasy: 5x

3. LOFAJ, František - KABÁTOVÁ, Margita - KLICH, Marek - VAŇA, Dušan - DOBROVODSKÝ, Jozef. The comparison of structure and properties in DC magnetron

sputtered and HiPIMS W-C:H coatings with different hydrogen content. In *Ceramics International*. Vol. 45, iss. 7 (2019), s. 9502-9514. ISSN 0272-8842 (2017: 3.057 - IF, 1 - JCR Best Q, 0.784 - SJR, Q1 - SJR Best Q). V databáze: DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.09.219 ; SCOPUS: 2-s2.0-85054075944 ; WOS: 000463688400027 ; CC: 000463688400027.

Ohlasy: 1x

4. LOFAJ, F. - KABÁTOVÁ, M. - KLICH, M. - MEDVEĎ, D. - GIRMAN V.: Tribological behavior of hydrogenated W-C/a-C:H coatings deposited by three different sputtering techniques, *Cerâmica*, 65 (2019) 58-69.

5. LOFAJ, F. - NÉMETH, D.: The effects of tip sharpness and coating thickness on nanoindentation measurements in hard coatings on softer substrates by FEM, *Thin Solid Films*, 644, 2017, s.173-181

Ohlasy: 5x

6. LOFAJ, F. - NÉMETH, D.: 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.

Ohlasy: 2x

V tlači po prijatí na publikáciu

LOFAJ, F. - KABÁTOVÁ, M. - KVETKOVÁ, L. - DOBROVODSKÝ, J. – GIRMAN, V.: Hybrid PVD-PECVD W-C:H coatings prepared by different sputtering techniques: the comparison of deposition processes, composition and properties, *Surf. Coat. Technol.*, 2019.

Vyzvané prednášky

AFA01 LOFAJ, F. - KABÁTOVÁ, M. - KVETKOVÁ, L. - DOBROVODSKÝ, J. The influence of hydrogenation and hybridization on mechanical and tribological properties of hard W-C:H coatings, 7th Int. Conf. Advanced Plasma Technologies - ICAPT 7, February, 24 –March 1. 2019, Hue, Vietnam.

Vyzvané prednášky

1. F. Lofaj, D. Németh, Finite Element Modeling of Nanoindentation and Scratch Testing in the Hard Coating/Softer Substrate System, medzinárodná konferencia „IIW6“, Sapporo, Japan, 30.6.-8.7.2018.

2. F. Lofaj, M. Kabátová, M. Klich, D. Medveď, J. Dobrovodský, P. Noga, The effect of hydrogen on structure and tribological properties of W-C/a-C:H coatings, 2nd Polish-Slovak-China Seminar on Ceramics. Krakow, Poland, 10.-12.9.2018.

Vyzvané prednášky na zahraničných inštitúciách

1. F. Lofaj, D. Németh, Some problems of nanohardness measurement in thin hard coatings, MU Leoben, Rakúsko, 23.-25.9.2018

2. F. Lofaj, FEM of cracking during nanoindentation and scratch testing in the coated systems, FSI VST Brno, Česká republika, 13.-16.2.2018

Uplatnenie výsledkov projektu

Základný výskum:

1. Popís vzniku viacnásobných kohéznych trhlín Chevronovho typu počas vrypových skúšok kombináciou modelovania pomocou klasických výpočtov pomocou metódy konečných prvkov (FEM) a rozšírenej metódy FEM (XFEM)

2. Aplikácia precíznej difrakcie v STEM pre identifikáciu kryštalografických orientácií kryštálov pri raste vrstvy a tvorbe medzifázového rozhrania

3. Overenie vplyvu La na zvýšenie adhézie povlakov systému TiAlN

4. Vyvrátenie hypotézy o tzv. “lost memory” efekte v prípade hybridného PVD-PECVD naprašovania

5. Stanovenie optimálnej hrúbky DLC povlaku s CrN medzivrstvou

Praktické aplikácie:

1. Vývoj nového typu zdroja HiPIMS

2. Vývoj meracieho zariadenia pre sledovanie adhézie povlakov pomocou akustickej emisie pri zaťažovaní metódou Rockwell

Uvedené výsledky sú aplikovateľné aj v priemyselných podmienkach pri vývoji nových typov výkonných povlakov na nástroje.

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

Realizácia projektu sa uskutočnila podľa plánovaného programu s využitím rôznych metód prípravy funkčných vrstiev. Z tohto dôvodu boli optimalizované technologické parametre pre použité technológie HiTUS, HiPIMS, PVD/PECVD, DCMS a LARC na riešiteľských pracoviskách. Zároveň sa vyvinul nový typ zdroja pre HiPIMS s regulovanými parametrami pulzu. Ako substráty pre povlaky sa použili rôzne typy materiálov (bežná uhlíková oceľ 12 050, HSS 19 852 a spekaný karbid). Povlaky boli navrhnuté tak, aby sa využili doterajšie skúsenosti riešiteľov. Na pracovisku UMV SAV sa výskum orientoval na povlaky W-C/a-C:H a W-C:H pričom sa porovnával vplyv typu uhľovodíkového prekurzora na stupeň hydrogenizácie a hybridizácie na ich výsledné mechanické a tribologické vlastnosti. Výsledkom bolo, že hydrogenizácia v plazme sa uskutočňuje prostredníctvom adsorpcie a zabudovania vodíka z CH_x skupín prostredníctvom extrakcie už adsorbovaného vodíka ako aj transformáciou trojitých a dvojitých väzieb medzi uhlíkovými atómami. Najlepšia kombinácia mechanických (tvrdosť okolo 20 GPa) a tribologických vlastností (koeficient trenia ≤ 0.1) bola zistená v prípade HiPIMS W-C:H povlakov. Na pracovisku hlavného riešiteľa sa pre zvýšenie adhézných vlastností povlakov orientovali na využitie optimalizácie predpätia na substráte, legovania povlakov prvkami skupiny lanthanoidov, tepelným ovplyvnením substrátu pred a po jeho vytvorení, ako aj prídavkami striebra. Základnými povlakmi boli CrN, TiSiCN, AlCrSiN a TiAlSiN. Pre objasnenie výsledných štruktúrnych a mechanických vlastností sa použili metódy vysokorozlišovacej transmisnej elektrónovej mikroskopie s atomárnym rozlíšením, rastrovacej elektrónovej mikroskopie, Augerovej spektroskopie, röntgenovej difrakčnej analýzy a špeciálne metódy využívajúce interakciu vysokoenergetického iónového zväzku s hmotou (RBS a ERDA). Špecifická metóda vyvinutá na riešiteľskom pracovisku bola použitá na analýzu procesov porušovania povlakov v procese makroindentačnej skúšky (HRC) pomocou kontinuálneho snímania signálov akustickej emisie. Boli detegované a analyzované signály z pripravených povlakov a tieto priradené k jednotlivým mechanizmom porušovania zahrňujúcim ich adhézne vlastnosti. Výsledky možno zhrnúť do nasledovných experimentálne potvrdených vedeckých poznatkov. Prídavky striebra vytvárali klznú vrstvu tvorenú prevažne oxidmi striebra s nízkym koeficientom trenia, ktorý redukoval zaťaženie na rozhraní povlak podložka. Analýza vplyvu La na systém TiSiN ukázala, že pri malých obsahoch do 0.36 at.% La sa zvyšuje adhézia povlaku. Pri vysokých obsahoch nad 13 at.% je už vrstva amorfná s výrazne negatívnymi charakteristikami. Podobne tepelné ovplyvnenie substrátu koncentrovaným laserovým zväzkom prinieslo zaujímavé výsledky. V kombinácii výkonu lasera a predpätia na takto spracovanom substráte sa podarilo dosiahnuť zvýšenie adhézie v dôsledku zníženia zvyškových napätí v povlaku. Významný vplyv na adhéziu mal v systéme AlTiN prídavok kremíka. Vytvorením amorfnej sieťovej štruktúry s nanočasticovými nitridmi hliníka a titánu sa opäť znížila celková hodnota napätí vo vrstve, ktorá pozitívne vplývala na medzifázové rozhranie povlak podložka. Stanovené ciele projektu boli v plnej miere splnené.

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

The implementation of the project was carried out according to the planned program using various methods of preparation of functional layers. For this reason, the technological parameters have been optimized for the HiTUS, HiPIMS, PVD / PECVD, DCMS and LARC® technologies used on the research workplaces. At the same time, a new type of HiPIMS source with controlled pulse parameters has been developed. Various types of materials (conventional carbon steel 12 050, HSS 19 852 and sintered carbide) were used as coatings substrates. The coatings were designed to use experience of the investigators up to now. At the Institute of Materials Research of Slovak Academy of Sciences (IMR SAS), the research was focused on W-C/a-C:H and W-C:H coatings, comparing the effect of the hydrocarbon precursor type on the degree of hydrogenation and hybridization on their resulting mechanical and tribological properties. As a result, the hydrogenation in plasma is carried out by adsorption and incorporation of hydrogen from CH_x groups through extraction of adsorbed hydrogen as well as by transformation of the triple and double bonds between carbon atoms. The best combination of mechanical (hardness around 20 GPa) and tribological properties (friction coefficient ≤ 0.1) was found for W-C: H coatings deposited by HiPIMS technology. The principal investigator's workplace focused on the use of bias optimizing of the substrate, alloying the coatings with lanthanide group elements, heat affecting of the substrate before and after the coatings deposition and alloying of coatings

with silver to increase the adhesion properties of the coatings. CrN, TiSiCN, AlCrSiN and TiAlSiN coatings were chosen as basic reference coatings. High-resolution atomic-scale transmission electron microscopy, scanning electron microscopy, Auger spectroscopy, X-ray diffraction and special methods using high energy ion beam interaction with matter (RBS and ERDA) were used for evaluation of the resulting structural and mechanical properties. The specific method developed at the investigator's workplace was utilized to study coatings failure processes during the macroindentation test (HRC) by continuous detection of acoustic emission signals. The acoustic emission signals from the prepared coatings were detected and analyzed and then assigned to individual failure mechanisms including their adhesion properties. The results can be summarized in the following experimentally confirmed scientific knowledge. The silver additions formed a sliding layer consisting predominantly of silver oxides with a low coefficient of friction, which reduced the loading at the coating-substrate interface. Analysis of the La alloying effect on the TiSiN system showed that, at low contents, up to 0.36 at. % of La, the adhesion of the coatings increased. Vice versa, at high contents of La, above 13 at. %, the TiSiLaN coatings are already amorphous with considerably deteriorated properties. Similarly, thermal treatment of the substrates with a concentrated laser beam resulted in interesting results as well. Combining the laser power and the bias on the substrate thus treated, an increase in adhesion was achieved due to a reduction in residual stresses in the coating. The addition of silicon in the AlTiN system had a significant effect on adhesion. The formation of an amorphous network structure with the aluminum and titanium nitrides nanoparticles caused another reduction of the overall value of the stress in the coating, which had a positive effect on the coating-substrate interface. The project objectives set have been fully met.