

Záverečná karta projektu

Názov projektu Evidenčné číslo projektu **APVV-17-0320****Multikomponentné boridové a nitridové PVD povlaky pre ultravysokoteplotné aplikácie**Zodpovedný riešiteľ **doc. RNDr. František Lofaj, DrSc.**Príjemca **Ústav materiálového výskumu SAV**

Názov pracoviska, na ktorom bol projekt riešený

Ústav materiálového výskumu SAV

Ústav materiálov a mechaniky strojov SAV

Fakulta matematiky, fyziky a informatiky Univerzity Komenského v Bratislave

Názov a štát zahraničného pracoviska, ktoré spolupracovalo pri riešení

Dept. Mechanical Engineering, Kyushu University, Fukuoka, Japonsko

Technische Universität Wien, Rakúsko

Linköping University, Švédsko

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

žiadnen

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

1. M. Mikula, B. Grančič, P. Švec jr., T. Roch, M. Truchlý, O. Kohuľák, L. Satrapinskyy, T. Fiantok, V. Izai, M. Haršáni, L. Orovčík, P. Kúš: Thermally-induced structure evolution in ternary Ti_{1-x}Yx₂B_{2+y} films, Scripta Materialia (2019) 91-95.
2. B. GRANČIČ; M. PLEVA; M. MIKULA; T. ROCH; M. TRUHLÝ; M. ČAPLOVIČOVÁ; L. SATRAPINSKY; M. SAHUL; M. GREGOR; P. ŠVEC SR.; M. ZAHORAN; P. KÚŠ: Stoichiometry, structure and mechanical properties of co-sputtered Ti_{1-x}TaxB_{2±Δ} coatings, Surface and Coatings Technology 367 (2019) 341-348
3. T. HUDEC, M. MIKULA, L. SATRAPINSKY, T. ROCH, M. TRUHLÝ, P. ŠVEC JR., T. HUMINIUC, T. POLCAR: Structure, mechanical and tribological properties of Mo-S-N solid lubricant coatings, Applied Surface Science 486 (2019) 1-14
4. F. LOFAJ, M. KABÁTOVÁ, L. KVETKOVÁ, J. DOBROVODSKÝ, V. GIRMAN: Hybrid PVD-PECVD W-C:H coatings prepared by different sputtering techniques: The comparison of deposition processes, composition and properties, Surface and Coatings Technology, 375, 2019, s.839-853
5. V. Šroba, T. Fiantok, M. Truchlý, T. Roch, M. Zahoran, B. Grančič, P. Švec jr., Š. Nagy, V. Izai, P. Kúš, M. Mikula: Structure evolution and mechanical properties of hard tantalum diboride films, Journal of Vacuum Science and Technology A, A38 033408 (2020), IF 2.166
6. F. Lofaj, M. Kabátová, L. Kvetková, L. J. Dobrovodský, The effects of deposition conditions on hydrogenation, hardness and elastic modulus of W-C:H coatings, Journal of the European Ceramic Society, 40 (2020) 2721-2730, IF 4,495

7. F. Lofaj, M. Kabátová, J. Dobrovodský, G. Cempura, Hydrogenation and hybridization in hard W-C:H coatings prepared by hybrid PVD-PECVD method with methane and acetylene, *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 88 (2020) s.105211. IF 3,407
8. T. Hudec, T. Roch, M. Gregor, L. Orovčík, M. Mikula, T. Polcar: Tribological behaviour of Mo-S-N solid lubricant coatings in vacuum, nitrogen gas and elevated temperatures, *Surf. Coat. Technol.*, 405 (2021) No. 126722, DOI: 10.1016/j.surfcoat.2020.126722 0 citácií IF 3.784
9. M. Mikula, S. Uzon, T. Hudec, B. Grančič, M. Truchlý, T. Roch, P. Švec jr. , L. Satrapinskyy, M. Čaplovičová, G. Greczynski, I. Petrov, M. Odén , P. Kúš, D. G. Sangiovanni, Thermally induced structural evolution and age-hardening of polycrystalline V1-xMoxN (x~0.4) thin films, *Surf. Coat. Technol.*, 405 (2021) No. 126723, DOI: 10.1016/j.surfcoat.2020.126723 1 citácia IF 3.784
10. T. Hudec, V. Izaii, L. Satrapinskyy, T. Huminiuc, T. Roch, M. Gregor, B. Grančič, M. Mikula, T. Polcar: Structure, mechanical and tribological properties of MoSe2 and Mo-Se-N solid lubricant coatings: *Surf. Coat. Technol.*, 405 (2021) No. 126536, DOI: 10.1016/j.surfcoat.2020.126536 2 citácie IF 3.784
11. K. Viskupová, B. Grančič, T. Roch, L. Satrapinskyy, M. Truchlý, M. Mikula, V. Šroba, P. Ďurina, P. Kúš: Effect of reflected Ar neutrals on tantalum diboride coatings prepared by direct current magnetron sputtering *Surf. Coat. Technol.*, 421 (2021) 0 citácií 127463 IF 3.784

kapitola v zahraničnej monografii

1. F. Lofaj, M. Mikula, Wear and erosion resistant ceramic coatings, pp.424-439 in: Pomeroy, M (ed.) *Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses*, vol. 2, Oxford, Elsevier, 2021. doi.org/10.1016/B978-0-12-818542-1.00003-5

vyzvané prednášky v zahraničí

1. F. Lofaj, M. Kabátová, M. Klich, J. Dobrovodský, P. Noga, The effect of hydrogen on structure and tribological properties of W-C/ a-C:H coatings, 2nd Polish-Slovak-Chinese Seminar on Ceramics, 10.-12.9. 2018, Krakow, Poland.
2. M Mikula, B. Grančič, S. Uzon, T. Roch, M. Truchlý, P. Švec jr., L. Satrapinskyy, O. Kohulák, P. Kúš: Structure evolution and mechanical properties of yttrium based ternary diborides, 83rd IUVSTA Workshop on New Horizons in Boron-Containing Coatings: Modelling, Synthesis and Applications, 2-6.9.2018 Vadstena, Švédsko.
3. F. Lofaj, M. Kabátová, L. Kvetková, J. Dobrovodský, The influence of hydrogenation and hybridization on mechanical and tribological properties of hard W-C:H coatings, 25.2. -1.3. 2019, ICAPT 7, Hue, Vietnam.
4. B. GRANČIČ, D.G. SANGIOVANNI, T. ROCH, M. TRUCHLÝ, M. MIKULA, Tantalum Alloying - Improvement of Thermal Stability and Mechanical Properties of Ternary and Quaternary Transition Metal Nitrides, ICMCTF 2019, 46th International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films, 19-24.5 2019, San Diego, Kalifornia, USA
5. F. LOFAJ, M. KABÁTOVÁ, L. KVETKOVÁ, J. DOBROVODSKÝ, V. GIRMAN, The influence of hydrogenation and hybridization on mechanical and tribological properties of hard W-C:H coatings, konferencia ICAPT 7 – 7th Int. Conference on Advanced Plasma Technologies, 23.2.-2.03.2019, Hue, Vietnam.
6. F. LOFAJ, M. KABÁTOVÁ, L. KVETKOVÁ, J. DOBROVODSKÝ, A. KOVALČÍKOVÁ, The role of hydrogen in friction behavior of hybrid PVD-PECVD W-C:H coatings, 3rd. Czech - Japan Tribological Workshop, 27. – 30.10.2019, Hnanice, ČR
7. F. Lofaj, A review of mechanical and tribological properties of hydrogenated W-C:H coatings prepared by different sputtering techniques. 2020 Hydrogenius and I2CNER tribology symposium, Kyushu University, Fukuoka, Japonsko, dňa 30.1.2020
8. F. Lofaj, Reactive and Hybrid HiTUS of Ti-Zr-Hf-Me-N and W-C:H coatings on-line PQL HiTUS Workshop, 3.06.2021, vyzvaná prednáška na medzinárodnom firemnom workshope

Uplatnenie výsledkov projektu

Z hľadiska výstupov bolo za celé obdobie projektu publikovaných 11 publikácií v karentovaných zahraničných časopisoch, 1 kapitola v monografii v zahraničí a 6 publikácií v nekarentovaných časopisoch a zborníkoch. Okrem toho bolo na rôznych medzinárodných konferenciách a workshopoch prednesených 8 vyzvaných, viacero štandardných prednášok a 2 popularizačné prednášky pre domácu verejnosť. V súvislosti s riešením projektu boli pripravené a podané 1x APVV, 2x VEGA a 4x medzinárodné projekty. Z nich 2 projekty

VEGA a 2 medzinárodné boli úspešné, zvyšné 2 medzinárodné projekty sú v štádiu hodnotenia. Na prácach projektu sa zúčastnilo 7 diplomantov a v súlade s témou projektu boli obhájené 3 diplomové práce a 1 PhD práca.

V rámci spolupráce FMFI UK s povlakárskou firmou Staton s.r.o. Turany sa začínajú depozície vyvinutých diboridových vrstiev na priemyselných zariadeniach. Povlakujú sa rezné nástroje, najmä frézy a budú sa uskutočňovať rezné skúšky, najmä pri obrábaní neželezných zliatin.

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

Projekt bol zameraný na vývoj nových tvrdých multikomponentných nanokompozitných povlakov na báze nitridov a boridov zachovávajúcich si stabilnú štruktúru a mechanické vlastnosti aj pri dostatočne vysokých teplotách. Práca bola realizovaná na referenčných binárnych (CrB₂, TaB₂) a ternárnych systémoch (Ti-Al-N, Cr-Al-N, Ta-Al-N, V-Mo-N, , Ti-B-N) a viackomponentných nitridoch (Ti-Zr-Hf-Ta/Nb/V-N.) nanášaných klasickým magnetrónovým naprašovaním, HiPIMS aj HiTUS. Hlavným cieľom bolo zvýšenie teplotnej stability štruktúry a potlačenie degradácie mechanických vlastností povlakov a pochopenie mechanizmov dekompozície viackomponentných tuhých roztokov a formovania nanoštruktúr.

V prvom roku riešenia projektu sa podarilo pripraviť tvrdé vrstvy Y-Ti-Bx s mimoriadne vysokou teplotnou stabilitou (1200°C) a zachovaním si výborných mechanických vlastností do týchto teplôt. Pri skúmaní Ti-Ta-Bx a ternárnych nitridov V-Mo-N sa podarilo vytvoriť chemickú kompozície s vysokou tvrdosťou aj zlepšenou húževnatosťou. Pomocou TEM analýzy sa podarilo podrobne popísať vznik nanokompozitných materiálov spinodálnou dekompozíciou sprevádzaný nárastom tvrdosti. Navyše boli realizované základné merania v plazme pri hybridných PVD-PECVD procesoch.

V 2019 roku sa podarilo urobiť vysokotvrde vrstvy TaBx vrstiev pomocou technológie HiTUS a získané poznatky na jednoduchú kontrolu chemického zloženia a výslednej štruktúry. Dopovaním Ta sa v systéme Ti-Ta-Bx sa podarilo zvýšiť tvrdosť aj húževnatosť. V prípade V-Mo-N povlakov bol na nanoúrovni charakterizovaný proces dekompozície a popísaný vznik nových fáz. Paralelne boli skúmané aj systémy ZrB₂ a ZrAlB₂, ktoré dosiahli veľmi vysoké hodnoty tvrdosti.

V r. 2020 pokračovali práce na ternárnom systémoch Ta-Al-Bx, ZrAlB₂, a CrMeB₂ (Me = Ta, V, Nb) boli dosiahnuté hodnoty tvrdosti, HIT ~ 40 GPa. Súčasne bolo v súlade s predikciou teplotného správania sa z DFT výpočtov experimentálne potvrdená teplotná stabilita ternárneho systému ZrAlB₂ presahujúca 1300°C. V systémoch na báze CrMeB₂ bol skúmaný vplyv Me = Al, Ti, V, Zr a W na mechanické vlastnosti povlakoch pripravovaných DC magnetrónovým naprašovaním. V systéme Ti-Zr-Hf-MeN (Me = Ta, V a Nb) boli z hľadiska dosiahnutia maximálnej tvrdosti optimalizované podmienky depozície pomocou reaktívneho DC magnetrónového naprašovania aj reaktívneho HiTUS. Najvyššie dosiahnuté tvrdosti boli 37 GPa pri Youngovom module na úrovni 433 GPa v systéme DCMS Ti-Zr-Hf-Ta-N. U HiTUS vrstiev s prídavkom Nb boli zodpovedajúce hodnoty 35 - 37 GPa a 467 GPa. Predbežné sledovanie teplotnej stability týchto povlakov počas ohrevu v inertných atmosférach (N₂/5%H₂ a v Ar) v TG/DTA odhalilo výrazný fázový prechod pri teplote okolo 650oC.

Nad rámec plánu bol sledovaný vplyv stechiometrie B/Y na štruktúru a mechanické vlastnosti YBx vrstiev. Vo vrstvách Mo-S-N a Mo-Se-N, kde sa podarilo využitím technológie HiTUS zásadne meniť chemické zloženie vrstiev a tak meniť ich štruktúru. Súčasne bol skúmaný aj vplyv vodíka na klzné vlastnosti systému W-C:H v atmosférach s rôznym obsahom vodných pár. Vďaka spolupráci s Kyushu University, Fukuoka, Japonsko, sa podarilo realizovať aj testy v N₂ a H₂ atmosférach s vlhkosťou 2 ppm ako aj vo vysokom vákuu (vlhkosť <2 ppm).

V r. 2021 sa pokračovalo na detailnejších experimentoch systémov TaBx pripravených magnetrónmi a na ternárnych systémoch Ta-Al-B₂ a Zr-Al-B₂. Nad rámec sa pracovalo aj na tvrdých a klzných systémoch na báze VB₂, kde sa podarilo dosiahnuť koeficient trenia pod 0.3 pri teplote až 1000°C na vzduchu voči tvrdej zafirovej guľôčke.

V rámci multikomponentných nitridických systémov Ti-Zr-Hf-Me-N (Me = Ta, V a Nb) boli optimalizované podmienky depozície pomocou reaktívneho HiPIMS pre dosiahnutia maximálnej tvrdosti, ktorá bola v rozsahu od 10 do 40 GPa podľa obsahu dusíka a typu

legúry. Následne bolo realizované porovnanie fázového zloženia a jeho zmien po tepelnom žíhaní vo vákuu v uvedených systémoch pripravených reaktívnym DC magnetronovým naprašovaním, HiPIMS aj HiTUS. Pomocou RTG analýzy bolo preukázané, že k rozpadu existujúcej štruktúry tuhých roztokov dochádza až pri teplote nad 1000°C. Nad rámec projektu bola na systéme HiPIMS W-C:H realizovaná štúdia tvorby prechodovej vrstvy v zóne tribologického kontaktu, vrátane modelovania chemických reakcií s okolitou atmosférou. Výsledkom bolo experimentálne aj teoretické potvrdenie tribochemických reakcií nielen na báze oxidácie, ale aj dekompozície vodnej pary a hydrogenizácie oxidáciou vzniknutého uhlíka.

Jednotlivé úlohy definované v projekte boli naplnené, niektoré úlohy boli dodatočne pridané. Samozrejme, na experimentoch sa naďalej pokračuje v ďalších projektoch. Kvalita dosiahnutých výsledkov sa prejavila 11 CC publikáciami v renomovaných časopisoch a 8 pozvanými prednáškami na medzinárodných konferenciách.

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

The project was oriented on the development of new hard multicomponent nanocomposite coatings based on nitrides and borides retaining a stable structure and mechanical properties even at sufficiently high temperatures. The work was performed on reference binary (CrB₂, TaB₂) and ternary systems (Ti-Al-N, Cr-Al-N, Ta-Al-N, V-Mo-N, Ti-BN) and multicomponent nitrides (Ti-Zr-Hf-Ta / Nb / VN.) Deposited by classical magnetron sputtering, HiPIMS and HiTUS. The main goal was to increase the thermal stability of the structure and suppress the degradation of the mechanical properties of the coatings and to understand the mechanisms of decomposition of multicomponent solid solutions and the formation of nanostructures.

In the first year of the project, we prepared hard Y-Ti-B_x films with extremely high temperature stability (1200°C) and by maintaining excellent mechanical properties up to these temperatures. In the study of Ti-Ta-B_x and ternary nitrides V-Mo-N, it was possible to form chemical compositions with high hardness and improved toughness. Using TEM analysis, we described in detail the formation of nanocomposite materials by spinodal decomposition accompanied by an increase in hardness. In addition, basic plasma measurements were performed in hybrid PVD-PECVD processes.

In 2019, we prepared superhard TaB_x coatings using HiTUS technology and the acquired knowledge for simple control of chemical composition and the resulting structure. By doping with Ta in the Ti-Ta-B_x system, it was possible to increase the hardness and toughness. In the case of V-Mo-N coatings, the decomposition process was characterized at the nanolevel and the formation of new phases was described. The ZrB₂ and ZrAlB₂ systems, which achieved very high hardness values, were also investigated in parallel.

In 2020, work continued on the ternary systems Ta-Al-B_x, ZrAlB₂, and CrMeB₂ (Me = Ta, V, Nb), hardness values, HIT ~ 40 GPa, were achieved. At the same time, in accordance with the prediction of temperature behavior, the temperature stability of the ZrAlB₂ ternary system exceeding 1300°C was experimentally confirmed from DFT calculations. In CrMeB₂-based systems, the effect of Me = Al, Ti, V, Zr and W on the mechanical properties of coatings prepared by DC magnetron sputtering was investigated. In the Ti-Zr-Hf-MeN system (Me = Ta, V and Nb) the deposition conditions were optimized in terms of achieving maximum hardness by means of both reactive DC magnetron sputtering and reactive HiTUS. The highest hardness of 37 GPa and the Young's modulus of 433 GPa, respectively were achieved in the DCMS Ti-Zr-Hf-Ta-N system. For HiTUS coatings with Nb addition, the corresponding values were 35 - 37 GPa and 467 GPa, respectively. Preliminary monitoring of the temperature stability of these coatings during heating in inert atmospheres (N₂ / 5% H₂ and in Ar) in TG / DTA revealed a significant phase transition at a temperature of about 650°C.

In addition to the plan, the influence of B/Y stoichiometry on the structure and mechanical properties of YB_x films was monitored. In the Mo-S-N and Mo-Se-N layers, where it was possible to fundamentally change the chemical composition of the films and thus change their structure using HiTUS technology. At the same time, the influence of hydrogen on the sliding properties of the W-C:H system in atmospheres with different water vapor contents was investigated. Thanks to cooperation with Kyushu University, Fukuoka, Japan, tests were also performed in N₂ and H₂ atmospheres with a humidity of 2 ppm as well as in a

high vacuum (humidity <2 ppm).

In 2021, more detailed experiments of TaB_x systems prepared by magnetrons and ternary systems Ta-Al-B₂ and Zr-Al-B₂ were continued. In addition, work was carried out on hard and sliding systems based on VB₂, where it was possible to achieve a coefficient of friction below 0.3 at a temperature of up to 1000 ° C in air against a hard sapphire ball.

Within the multicomponent Ti-Zr-Hf-Me-N nitride systems (Me = Ta, V and Nb) the deposition conditions were optimized by reactive HiPIMS to achieve a maximum hardness ranging from 10 to 40 GPa depending on the nitrogen content and type of alloy .

Subsequently, a comparison of the phase composition and its changes after thermal annealing in vacuum was performed in the mentioned systems prepared by reactive DC magnetron sputtering, HiPIMS and HiTUS. Using X-ray analysis, it was shown that the decomposition of the existing structure of solid solutions occurs at temperatures above 1000°C. In addition to the project, a study of the formation of a transition layer in the zone of tribological contact was carried out on the HiPIMS W-C:H system, including modeling of chemical reactions with the surrounding atmosphere. The result was experimental and theoretical confirmation of tribochemical reactions not only on the basis of oxidation, but also decomposition of water vapor and hydrogenation of oxidation of the formed carbon. Individual tasks defined in the project have been completed, some tasks have been added. Of course, the experiments continue in other projects. The quality of the achieved results was reflected in 11 CC publications in renowned journals and 8 invited lectures were performed at the international conferences.