

АННОТАЦИЯ

диссертационного исследования на соискание степени доктора философии (PhD) по специальности **8D05301 – Техническая физика** на тему «**Исследование микроструктуры и трибо-механических свойств многокомпонентных нитридных покрытий**», выполненной
КАСЫМБАЕВЫМ АЛЕКСЕЕМ ВАЛЕРЬЕВИЧЕМ

Диссертационное исследование представляет собой комплексную экспериментальную работу в области физики конденсированного состояния, физики поверхности и физики плазмы. Работа выполнена в рамках специальности «Техническая физика» и посвящена установлению физических закономерностей и механизмов формирования структуры и функциональных свойств перспективных классов наноматериалов – многокомпонентных, многослойных и градиентных нитридных покрытий, синтезированных методами ионно-плазменного осаждения (катодно-дуговое испарение, реактивное магнетронное распыление). Центральное место занимает исследование взаимосвязей «параметры физического вакуумного осаждения – кинетика роста – структура – свойства»

Актуальность темы диссертационного исследования

Актуальность работы обусловлена фундаментальными проблемами в области физики поверхности, связанными с управлением структурой и свойствами твердых тел на наноуровне при их синтезе в неравновесных условиях. Существует дефицит знаний о физических механизмах, определяющих фазообразование, релаксацию напряжений, формирование границ раздела и текстуры в сложных многокомпонентных системах (WN/MeN, TiAl(Si)N) под воздействием интенсивных ионных потоков с варьируемой энергией. Решение этих проблем необходимо для создания научной основы новых плазменных технологий целенаправленного получения материалов с предельными характеристиками для работы в экстремальных условиях, что соответствует приоритетам развития физико-технических наук и задачам импортозамещения.

Цель исследования

Выявить и исследовать фундаментальные физические закономерности влияния параметров вакуумного физического осаждения (энергия ионов, давление реактивного газа, геометрия осаждения, напряжение смещения подложки) на кинетику роста, структурно-фазовые превращения, формирование внутренних напряжений и комплекс функциональных (механических, трибологических) свойств в многослойных системах WN/MeN (Me = Zr, Cr, Mo, Nb) и градиентных покрытиях TiAl(Si)N.

Задачи исследования

1. Синтезировать многослойные покрытия WN/MeN (Me = Zr, Cr, Mo, Nb) методом катодно-дугового осаждения (CA-PVD), а также градиентные покрытия TiAl(Si)N методом магнетронного осаждения;
2. Исследовать фазовый состав, структуру, механические и трибологические свойства осажденных многослойных покрытий WN/MeN и градиентных покрытий TiAl(Si)N.
3. Проанализировать микроструктуру пленок с использованием просвечивающей и растровой электронной микроскопии.
4. Определить связь между микроструктурой и трибомеханическими свойствами различных многослойных систем.
5. Исследовать влияние отрицательного потенциала смещения на свойства покрытий WN/NbN, осажденных при комнатной температуре.
6. Исследовать влияние толщины покрытия на микроструктуру и трибомеханические свойства градиентной системы TiAl(Si)N.

Объект исследования

Многослойные наноструктурированные покрытия WN/MeN (Me = Zr, Cr, Mo, Nb), синтезированные методом катодно-дугового испарения (CA-PVD), и градиентные покрытия TiAl(Si)N, полученные методом реактивного магнетронного распыления.

Предмет исследования

Физические явления и процессы, протекающие при синтезе и модификации покрытий: кинетика роста в неравновесных условиях плазмы, фазообразование и полиморфные превращения, формирование, релаксация и влияние внутренних напряжений, деформационное поведение при наноиндентировании и трении скольжения.

Методы исследования

Для осаждения покрытий использовали усовершенствованную CA-PVD систему Булат-6 с мишенями из чистых металлов. Фазовый анализ проводился методом рентгеновской дифракции скользящего пучка (GIXRD). Морфология и элементный состав исследовалась при помощи растровой электронной микроскопии (РЭМ) с приставками для дисперсионной рентгеновской спектроскопии по длине волны (ДРСДВ) и по энергиям (ЭДРС). Дополнительно были проведены Оже-спектроскопия, Рамановская спектроскопия и конфокальная лазерная сканирующая микроскопия (КЛСМ) поверхности образцов. Тонкие срезы (ламели) покрытий, изготовленные методом фокусирующего ионного пучка (ФИП), были исследованы на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ). Механические свойства покрытий такие как нанотвердость и модуль упругости были оценены тестом наноиндентором. Адгезионная прочность исследовалась при помощи индентора Роквелла приспособленного для скрэтч теста. Износ и коэффициент трения изучались с использованием систем "Шар-на-диске".

Основные положения, выносимые на защиту

1. Исследованы многослойные покрытия WN/MeN (Me = Cr, Zr, Mo, Nb), полученные методом катодно-дугового физического осаждения (CA-PVD). Установлено, что система WN/NbN имеет более низкий показатель скорости износа покрытия (1.7×10^{-6}) по сравнению с системами WN/ZrN, WN/Cr, WN/MoN и превосходит их в ~200, 6.5 и 5 раз, соответственно;
2. Выявлено, что увеличение потенциала смещения до -200В приводит к увеличению размера зерен фаз β -W₂N, ϵ -NbN, δ -NbN, а также уменьшению остаточного напряжения покрытий WN/NbN;
3. Определено, что увеличение толщины покрытия с градиентным составом TiAl(Si)N до 600 нм имеет влияние на их микроструктуру и увеличивает твердость покрытия до 38 ГПа.

Основные результаты исследования

1. Установление превосходства многослойной системы WN/NbN и выявление физических причин её рекордной износостойкости.

Проведено сравнительное исследование четырех многослойных систем: WN/ZrN, WN/CrN, WN/MoN и WN/NbN, синтезированных в идентичных условиях методом CA-PVD.

Экспериментально доказано, что система WN/NbN обладает наилучшим комплексом свойств: высокая твердость (35.7 ГПа) сочетается с низким модулем упругости (383.9 ГПа) и максимальным индексом пластичности $H/E = 0.093$.

Обнаружено, что система WN/NbN имеет рекордно низкую удельную скорость изнашивания – $1.7 \times 10^{-6} \text{ мм}^3/\text{Н} \cdot \text{м}$, что на порядок ниже, чем у других изученных систем (например, $3.8 \times 10^{-4} \text{ мм}^3/\text{Н} \cdot \text{м}$ для WN/ZrN).

Методами РДА и ПЭМ установлено, что высокая износостойкость WN/NbN обусловлена нанокомпозитной структурой слоя NbN, состоящей из двух нанокристаллических фаз – гексагональной (ϵ -NbN) и кубической (δ -NbN). Гексагональная фаза обеспечивает повышенную твердость, а кубическая – пластичность, их сочетание создает синергетический эффект.

2. Впервые проведено систематическое исследование влияния толщины на структуру и свойства градиентных покрытий TiAl(Si)N и выявлен немонотонный характер зависимостей.

Синтезированы три образца градиентных покрытий TiAl(Si)N с толщиной ~400 нм, ~600 нм и ~800 нм.

Методами СЭМ и РДА установлена четкая эволюция микроструктуры от мелкозернистой с образованием микротрещин (400 нм) к крупной столбчатой с пирамидальными зёрнами (800 нм) по мере увеличения толщины.

Методом наноиндентирования обнаружено, что максимальная твердость (~38 ГПа) и модуль упругости (~550 ГПа) достигаются при промежуточной толщине в 600 нм (Образец 2-600). Это объясняется оптимальным балансом между упрочнением твердым раствором и формированием нанокомпозитной структуры.

3. Установлено и детально исследовано влияние напряжения смещения подложки (U_s) на структурную эволюцию и трибологические механизмы многослойных покрытий WN/NbN.

Показано, что увеличение потенциала смещения подложки от -50 В до -200 В приводит к значительным структурным изменениям: уменьшению периода бинарного слоя (Λ) с ~15 нм до ~10 нм, усилению межслойного смещения и формированию градиентной текстуры.

Методом GIXRD впервые зафиксирована эволюция кристаллографической текстуры от смешанной (200)+(111) к резко выраженной (111) по мере роста толщины покрытия, особенно ярко выраженная при высоких потенциалах смещения подложки. Это объясняется минимизацией полной энергии системы (поверхностной и деформационной) в процессе роста.

Обнаружено, что с ростом потенциала смещения подложки доля хрупкой гексагональной фазы ϵ -NbN в приповерхностном слое уменьшается, что положительно сказывается на свойствах.

Научная новизна полученных результатов

1. Впервые выявлен и описан физический механизм синергетического упрочнения и повышения износостойкости в многослойной системе WN/NbN, основанный на формировании нанокомпозитной структуры слоя NbN и аномально высокого индекса пластичности.

2. Впервые установлена физическая закономерность влияния толщины на оптимальный баланс между твердостью и упругими свойствами в градиентных покрытиях TiAl(Si)N, обусловленная кинетикой роста.

3. Впервые обнаружена и детально изучена эволюция кристаллографической текстуры в многослойных покрытиях WN/NbN в зависимости от напряжения смещения и толщины, оказывающая определяющее влияние на механизмы их изнашивания.

4. Впервые методом вакуумного катодно-дугового осаждения получены и охарактеризованы многослойные покрытия WN/MoN, расширяющие класс перспективных материалов для трибологических применений.

Практическая значимость

Результаты работы имеют практическую значимость для развития физико-технических основ ионно-плазменных технологий. Полученные данные позволяют целенаправленно управлять процессами синтеза для создания покрытий с заданными свойствами.

Значимость результатов исследования заключается в возможности их использования для разработки новых защитных покрытий с улучшенными характеристиками для применения в различных технических областях, таких как:

Производство инструментов и механизмов с повышенными требованиями к износостойкости и термостойкости, таких как режущие и абразивные инструменты, особенно в условиях высоких температур и агрессивной среды.

Создание защитных покрытий для компонентов в авиационной и автомобильной промышленности, где требуется высокая степень защиты от абразивного износа, коррозии и высоких температур.

Применение в энергетической отрасли для защиты от абразивного и коррозионного износа компонентов оборудования, работающего в условиях высоких температур и агрессивной среды, например, в ядерных реакторах.

Использование в медицинской промышленности для создания инструментов и устройств с повышенной износостойкостью, таких как хирургические инструменты и имплантаты.

Достоверность и обоснованность полученных результатов

Достоверность результатов обеспечивается: Применением комплекса взаимодополняющих физических методов исследования (РДА, РЭМ, ПЭМ, наноиндентирование, трибологические испытания).

Воспроизводимостью результатов на сериях образцов и их статистической обработкой. Согласованностью данных, полученных из независимых экспериментов и различными методами (например, РДА и ПЭМ).

Соответствие направлениям развития науки или государственным программам

Экспериментальные результаты настоящей диссертации были получены при финансовой поддержке Государственного учреждения Комитет науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан» в рамках Договора №128ЖГ 5 от 20.06.2024 года по теме «Новые высокотвердые, коррозионно- и износостойкие многослойные покрытия TiAlN/Si» (№AP22684071), а также программой целевого финансирования «Разработка и реализация конкурентоспособных научно-обоснованных технологий для обеспечения устойчивого развития горно-металлургической отрасли Восточно-Казахстанской области» (№BR24992854).

Личный вклад докторанта в подготовке каждой публикации

Kassymbaev A., Myakinin A., Uazyrkhanova G. et al. Influence of Thickness on the Structure and Properties of TiAl(Si)N Gradient Coatings // Coatings. 2025.

Вклад докторанта: непосредственное участие в проведении эксперимента по синтезу покрытий, проведение измерений механических и трибологических свойств, анализ и интерпретация данных, вклад в подготовку текста и визуализацию результатов.

Smyrnova K., Sahul M., Harsáni M. et al. Microstructure, Mechanical and Tribological Properties of Advanced Layered WN/MeN (Me = Zr, Cr, Mo, Nb) Nanocomposite Coatings // Nanomaterials. 2022.

Вклад докторанта: участие в планировании экспериментов, проведение трибологических испытаний и анализа данных, а также в получении спектров низкоугловой рентгеновской дифракции и интерпретация результатов с точки зрения физики трения и износа, вклад в написание и редактирование текста статьи.

Smyrnova K., Sahul M., Harsáni M. et al. Composite Materials with Nanoscale Multilayer Architecture Based on Cathodic-Arc Evaporated WN/NbN Coatings // ACS Omega. 2024.

Вклад докторанта: участие в получении спектров низкоугловой рентгеновской дифракции, обсуждении и анализе результатов, вклад в интерпретацию данных по влиянию напряжения смещения на свойства покрытий, подготовка графических материалов и редактирование текста.

Kasymbayev A., Plotnikov S., Turlybekuly A., Pogrebnyak A. Исследование структурных свойств многокомпонентных, многослойных, твердых нанокompозитных покрытий // Bulletin of Shakarim University. Technical Sciences. 2024. №1(13).

Вклад докторанта: проведение экспериментальной работы по синтезу и ионной имплантации покрытий, участие в анализе данных РДА и механических испытаний, обсуждение результатов, подготовка текста рукописи.

Kasymbayev A., Smirnova K., Pogrebnyak A. Физические закономерности получения WN/ZrN композитных покрытий методом вакуумного дугового осаждения // Bulletin of Shakarim University. Technical Sciences. 2024. №2(14).

Вклад докторанта: участие в планировании экспериментов, проведение трибологических испытаний и анализа данных, интерпретация результатов, написание и редактирование текста статьи.

Публикации

1. Smyrnova K., Sahul M., Harsáni M., Pogrebnyak A., Ivashchenko V., Beresnev V., Stolbovoy V., Čaplovič L., Čaplovičová M., Vančo L., Kusý M., Kassymbayev A., Satrapinsky L., Flock D. Microstructure, Mechanical and Tribological Properties of Advanced Layered WN/MeN (Me = Zr, Cr, Mo, Nb) Nanocomposite Coatings // Nanomaterials. – 2022. – Vol. 12, Iss. 3. – P. 395. Q2 (Physics, applied), IF: 4.4. DOI: 10.3390/nano12030395

2. Smyrnova K., Sahul M., Harsáni M., Beresnev V., Truchly M., Čaplovič L., Čaplovičová M., Kusý M., Kozak A., Flock D., Kassymbayev A., Pogrebnyak A. Composite Materials with Nanoscale Multilayer Architecture Based on Cathodic-Arc Evaporated WN/NbN Coatings // ACS Omega. – 2024. – Vol. 9. – P. 17247-17265. Q2 (Multidisciplinary Chemistry), IF: 3.7. DOI: 10.1021/acsomega.3c10242

3. Kassymbayev A., Myakinin A., Uazyrkhanova G., Belisarova F., Sagidugumar A., Kimossov R. Influence of Thickness on the Structure and Properties of TiAl(Si)N Gradient Coatings // Coatings. – 2025. – Vol. 15, Iss. 6. – P. 710. Q2 (Materials Science, Coatings & Films), IF: 2.8. DOI: 10.3390/coatings15060710

4. Касымбаев А., Плотников С., Тұрлыбекұлы А., Погребняк А. Исследование структурных свойств многокомпонентных, многослойных, твердых нанокompозитных покрытий // Bulletin of Shakarim University. Technical Sciences. – 2024. – №1(13). – С. 312-319. DOI: 10.53360/2788-7995-2024-1(13)-38. (Журнал входит в перечень КОКСОНВО РК).

5. Касымбаев А., Смирнова К., Погребняк А. Физические закономерности получения WN/ZrN композитных покрытий методом вакуумного дугового осаждения // Bulletin of Shakarim University. Technical Sciences. – 2024. – №2(14). – С. 462-469. DOI: 10.53360/2788-7995-2024-2(14)-56. (Журнал входит в перечень КОКСОНВО РК).

Апробация работы

Основные результаты диссертационного исследования были представлены и обсуждены на следующих научных мероприятиях:

XVI Международная научная конференция «Физика твердого тела» 3-4 апреля 2025 года, Усть-Каменогорск, Казахстан.