

УДК 621.793

## УПРОЧНЕНИЕ АЛЮМИНИЯ И ЕГО СПЛАВОВ НАНОРАЗМЕРНЫМИ МНОГОСЛОЙНЫМИ ПОКРЫТИЯМИ

*д-р физ.-мат. наук, проф. Л.И. ГРЕЧИХИН;  
д-р техн. наук, проф. С.А. ИВАЩЕНКО; В.М. КОМАРОВСКАЯ  
(Белорусский национальный технический университет, Минск)*

*Разработана физико-математическая модель формирования многослойного упрочняющего покрытия нитридом титана в виде плотноупакованной структуры. Если образуется решетчатая кластерная структура нитрида титана, то она должна армироваться молекулами  $TiN$  или  $Ti_3$ . Многослойное покрытие формируется вакуумно-плазменным (электродуговым) методом в импульсном режиме. Образование молекул нитрида титана происходит вследствие протекания каталитических реакций соединения молекулярного азота с молекулами титана  $Ti_2$  и  $Ti_3$  на поверхности упрочняемой основы.*

**Введение.** Многослойные покрытия широко используются для упрочнения деталей в машиностроении. Наиболее широкое применение нашли покрытия из нитрида титана [1]. Однако следует отметить, что однослойные  $TiN$  покрытия не всегда удовлетворяют требованиям, предъявляемым к деталям. В работе [2] показано, что улучшения физико-механических свойств можно добиться получением наноструктурного покрытия. В работах [3–5] наноструктурные покрытия получали путем формирования многослойного покрытия. В то же время в настоящее время нет научного обоснования, за счет чего происходит улучшение физико-механических свойств данных покрытий, не ясно, какой должна быть толщина одного монослоя, чтобы обеспечивать повышение качественных и эксплуатационных характеристик деталей с многослойным покрытием. Поэтому целью данной работы стала разработка технологического процесса упрочнения деталей из алюминия и его сплавов за счет формирования многослойного  $TiN$  покрытия с плотноупакованной структурой. Для реализации поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- разработать физико-математическую модель процесса формирования  $TiN$  покрытия с плотноупакованной структурой с учетом строения основы;
- разработать оптимальную технологию нанесения многослойного  $TiN$  покрытия, обеспечивающую максимальное упрочнение без образования кластерных структур.

**Кластерная структура алюминия и титана.** В расплавленном металле по мере снижения температуры происходит увеличение энергии взаимодействия атомов друг с другом, в результате чего образуются устойчивые двухатомные молекулы, а затем взаимодействие отдельных атомов с двухатомными молекулами приводит к образованию трехатомных молекул. Образующиеся молекулы взаимодействуют между собой и с отдельными атомами. При этом образование трехатомных молекул не может происходить вследствие тройных столкновений атомов. Их образование происходит при бинарном взаимодействии атомов с двухатомными молекулами.

Энергии диссоциации для двухатомных молекул  $Al_2$  и  $Ti_2$  экспериментально измерены и составляют соответственно 2,0 эВ с точностью (3...10) % и 1,2 эВ с точностью > 10 % [6]. Для молекулы  $Al_2$  получено также межъядерное расстояние, которое составляет 2,47 Å [7]. Расчетные значения энергии диссоциации молекулы  $Al_2$  приведены в таблице 1.

Таблица 1

Энергия диссоциации и ионизации двухатомных и трехатомных молекул алюминия и титана

Параметры	Молекулы				
	$TiN$	$Al_2$	$Ti_2$	$Al_3$	$Ti_3$
$r_{es}, \text{Å}$	1,818	2,47	3,016	2,139	2,612
$E_{ков}, \text{эВ}$	-3,955	-1,577	-1,136	-2,592	-2,538
$E_{ион}, \text{эВ}$	-0,827	-0,317	-0,115	-0,562	-0,291
$E_{навл}, \text{эВ}$	-0,210	-0,161	-0,133	-0,0015	-0,017
$E_{с-д}, \text{эВ}$	0,015	0,034	0,114	0,032	0
$E_{п-д}, \text{эВ}$	0,175	0,017	0,065	0,027	-0,042
$E_{раз}, \text{эВ}$	4,801	-2,003	-1,204	-3,093	-2,888
$E_{экс}, \text{эВ}$	4,8	2,0	1,2	-3,226 <sub>кп</sub>	-
$\Phi_i, \text{эВ}$	11,27	5,95	6,71	5,92	6,65
$P_z, \text{Кл-м}, 10^{30}$	0,574	0	0	1,464	5,396
$r_{эфф}, \text{Å}$	2,689	2,555	2,755	3,243	3,734
$Z$	2,102	1,054	1,204	1,331	1,722

Совпадение теоретически рассчитанной энергии диссоциации для молекулы  $Al_2$  с экспериментальным значением реализуется при ковалентном радиусе атома алюминия, равном 1,276 Å. Для ковалентного радиуса, полученного из параметров кристаллической решетки, равного 1,43 Å [7], энергия диссоциации составляет только 1,46 эВ. Энергия ионизации молекулы  $Al_2$  – 5,95 эВ.

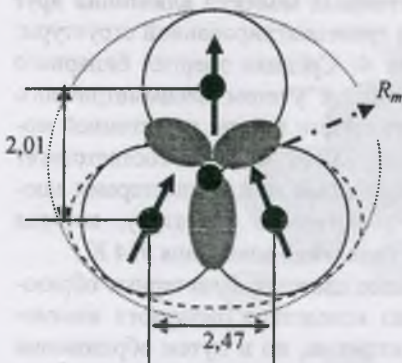


Рис. 1. Расположение атомов в трехатомной молекуле алюминия

что обе частицы располагаются, как это показано на рисунке 1, с углом связи  $\sim 120^\circ$ , так как при таком их взаимном расположении реализуется максимальная энергия связи. Из рисунка 1 получаем эффективный радиус трехатомной молекулы:

$$R_m = \frac{1}{\sqrt{3}} r_e + r_a. \quad (1)$$

Для алюминия – это 3,243 Å, а для титана – 3,734 Å. Расстояние между центрами атома и двухатомной молекулой для алюминия равно 2,139 Å, а для титана – 2,612 Å. Расстояния между атомами в кристаллической структуре для алюминия и титана соответственно равны 2,02 и 2,95 Å. На основании полученных расстояний между центрами взаимодействующих частиц произведен расчет энергий разрыва связи между атомом и двухатомной молекулой при образовании трехатомной молекулы (см. табл. 1). Также в таблице 1 приведены результаты теоретического расчета энергий ионизации, эффективных радиусов и эффективных зарядов молекул  $Al_2$  и  $Ti_2$ . Энергия разрыва связи атома с двухатомной молекулой для алюминия и титана значительно отличается от энергии диссоциации двухатомной молекулы и примерно равна энергии бинарной связи между отдельными атомами в кристаллической структуре. Для сравнения в таблице 1 приведено значение бинарной связи атомов алюминия в кристалле гранцентрированной структуры. Незначительное отличие энергий связи обусловлено тем, что в кристалле расстояние между атомами несколько меньше, чем в трехатомной молекуле.

Трехатомная молекула титана обладает сравнительно большим значением дипольного электрического момента. Поэтому кластер титана при низких температурах должен обладать структурой алмаза, а в нормальных условиях – гексагональной плотноупакованной структурой.

Чтобы понять сложный механизм формирования и взаимодействия разных частиц с поверхностью упрочняемого материала, важно выяснить, как взаимодействуют атомы, двухатомные молекулы и трехатомные молекулы между собой и друг с другом в процессе формирования конденсированного состояния.

**Взаимодействие атома с трехатомной молекулой.** На рисунке 2 показано примерное расположение отдельных атомов относительно трехатомной молекулы. В такой структуре вокруг трехатомной молекулы алюминия и титана в ближайшем окружении находится 20 и 8 атомов с расстоянием между центрами взаимодействующих частиц 3,599 и 3,687 Å соответственно. Для алюминия и титана среднее значение бинарной связи атомов с трехатомной молекулой составляет  $\sim 0,255$  и  $0,191$  эВ. При этом ковалентная связь в основном определяет результирующую энергию связи (85...90 %).

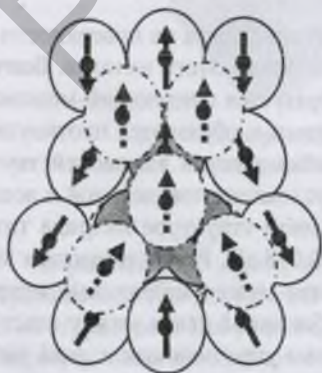


Рис. 2. Кластерная структура при взаимодействии трехатомной молекулы с отдельными атомами

**Взаимодействие двухатомной молекулы с трехатомной молекулой.** Взаимодействие трехатомной молекулы с двухатомными молекулами образует разветвленную структуру, изображенную на рисунке 3.

Средняя энергия бинарного взаимодействия для алюминия определяется в основном ковалентной связью и составляет в среднем  $\sim 0,040$  эВ.

Для титана средняя энергия бинарной связи составляет  $\sim 0,050$  эВ, и определяется в основном диполь-дипольным взаимодействием. Такая связь в титане может устойчиво реализоваться вплоть до температуры 580 К.



Рис. 3. Схематичное изображение формирования кластерной структуры при взаимодействии двухатомных молекул с трехатомной молекулой

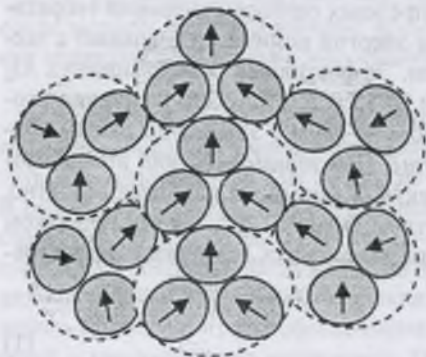


Рис. 4. Расположение трехатомных молекул в слое в процессе их взаимодействия

азота –  $2,16 \text{ \AA}$ ; потенциал ионизации –  $11,27 \text{ В}$ ; дипольный электрический момент молекулы нитрида титана –  $0,574 \cdot 10^{-30} \text{ Кл}\cdot\text{м}$ ; эффективный радиус молекулы  $R_{эф} = 2,689 \text{ \AA}$ ; радиус иона –  $2,031 \text{ \AA}$ , а потенциал второй кратности ионизации  $22,0 \text{ В}$ .

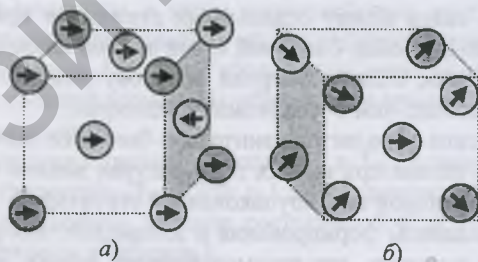


Рис. 5. Общий вид кластера: а – алюминия; б – титана

**Образование плотноупакованного слоя из молекул нитрида титана.** Когда на поверхности металла образуются молекулы нитрида титана, они взаимодействуют с кластерами этого металла. Вначале поверхность металла покрывается мономолекулярным слоем, а затем образуется следующий мономолекулярный слой, который с предыдущим слоем связан адгезионными силами и образуется плотноупакованная структура, изображенная на рисунке 6. Каждая молекула в ячейке адгезии взаимодействует с 12-ю молекулами. Бинарная связь между молекулами нитрида титана обусловлена ковалентной и ионной связью, а также диполь-дипольным взаимодействием. В плотноупакованной структуре нитрида титана ковалентная и ионная связь составляет  $0,022$  эВ, а диполь-дипольная –  $0,078$  эВ. Результирующая энергия связи на одну молекулу составляет  $0,100$  эВ. Энергия бинарной связи между молекулами нитрида титана в плотноупакованном слое незначительно превосходит энергию бинарной связи между кластерами алюминия ( $0,08$  эВ). Следовательно, при температуре плавления основы упрочняющая пленка нитрида титана не должна заметно разрушаться. Нитрид титана на поверхности упрочняемого материала взаимодействует с кластерными образованиями алюминия. Расстояние между молекулой и кластером доста-

точно большое, поэтому ковалентной и ионной связью можно пренебречь. В этом случае связь с основой определяется электрон-дипольным и диполь-дипольным взаимодействиями.

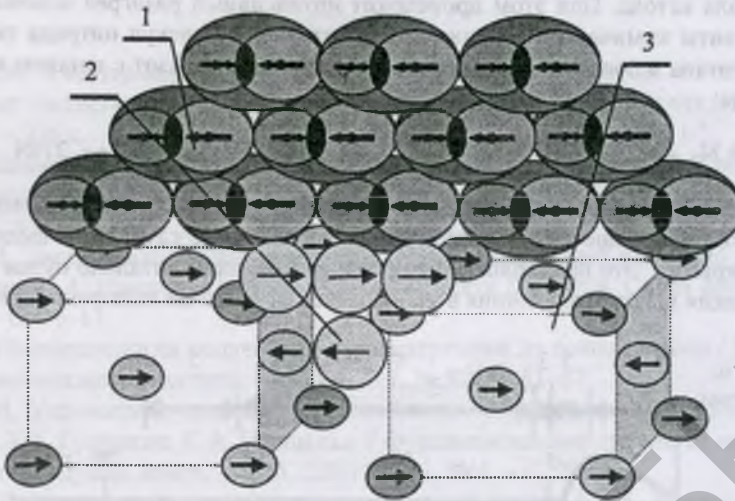


Рис. 6. Структура упрочненного покрытия на поверхности алюминия:

1 – плотноупакованный слой нитрида титана; 2 – плотноупакованный слой поверхности алюминия трехатомными молекулами титана; 3 – кластерная структура алюминия

С учетом принципа суперпозиции электрических полей энергия связи молекул нитрида титана с кластерами алюминия равна 0,098 эВ. Это достаточно прочная связь.

По мере роста толщины пленки могут формироваться кластеры из молекул нитрида титана.

**Образование кластерных упрочняющих покрытий.** Кластеры нитрида титана являются молекулярными кластерами. Общий вид такого кластера изображен на рисунке 7. В упрочняющем покрытии нанокластеры нитрида титана создают кристаллическую решетку, связь между частицами в которой определяется преимущественно электрон-дипольным и диполь-дипольным взаимодействиями.

Результирующий дипольный электрический момент кластера нитрида титана  $4,018 \cdot 10^{-30}$  Кл·м. Кластерная решеточная структура нитрида титана обладает простой кубической структурой. Общий вид кластерной решеточной структуры нитрида титана схематически показан на рисунке 8. В этом предположении энергия бинарной связи в кластерной решеточной структуре в вертикальном направлении составляет 0,086 эВ, а в горизонтальном направлении – 0,034 эВ.

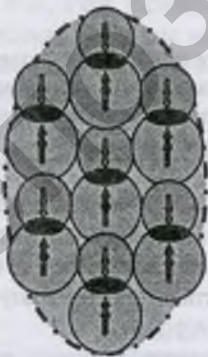


Рис. 7. Изображение кластера из нитрида титана

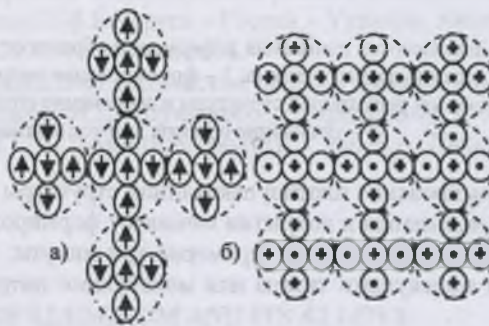


Рис. 8. Кластерная решеточная структура нитрида титана:  
а – вид сбоку; б – вид сверху

Из рисунка 8, б видно, что в кластерной решеточной структуре нитрида титана образуются столбообразные пустоты достаточно большого размера, т.е., кристалл нитрида титана в чистом виде является рыхлой структурой. Получается, что как только в плотноупакованной структуре начинают формироваться кластеры, такая пленка начинает отслаиваться от основы при температуре 400 К и выше. Чтобы этого не происходило, следует столбообразные пустоты чем-то заполнять. Такое заполнение может осуществляться трехатомными молекулами титана и молекулами нитрида титана.

Технология многослойного вакуумно-плазменного упрочнения деталей из алюминия и его сплавов реализуется в следующей последовательности. Вначале производится подготовка поверхности основы (внекамерная и внутрикамерная). Внутрикамерная подготовка основы заключается в бомбардировке ионами материала катода. При этом происходит интенсивный разогрев основы, что необходимо для повышения константы химической реакции при образовании молекул нитрида титана. Затем наносится подслоя ионов титана и после этого производится напуск азота. Азот с титаном вступает в химическую реакцию по схеме:



В результате образуются молекулы нитрида титана. Из молекул нитрида титана формируются кластеры, которые создают кластерную решеточную структуру, которая в ряде случаев не выполняла своей роли как упрочняющего покрытия. Это предположение проверено экспериментально путем измерения деформационного изгиба тонких пластин алюминия в зависимости от времени напыления (рис. 9).

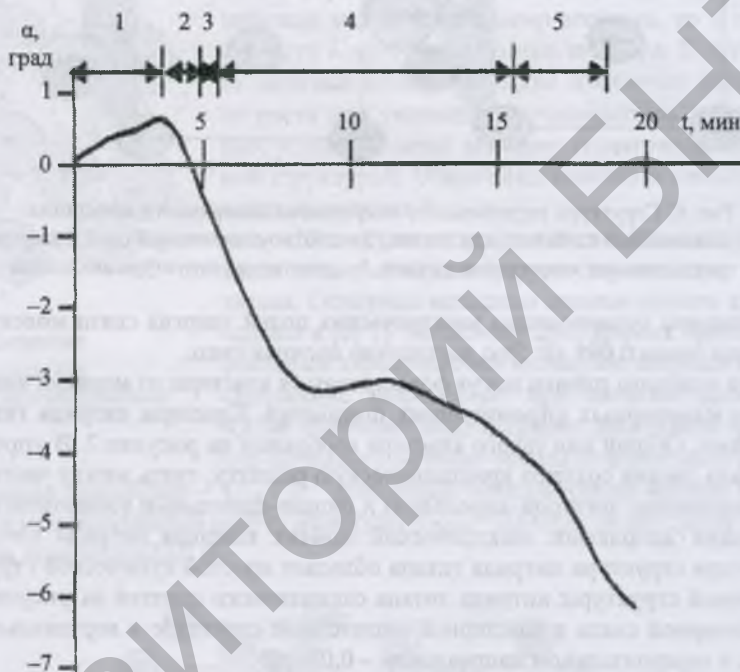


Рис. 9. Зависимость изменения деформации образца от времени формирования покрытия:

- 1 — очистка;
- 2 — нанесение подслоя титана;
- 3 — формирование нитрида титана в процессе напуска азота в камеру;
- 4 — образование кластерной решеточной структуры и заполнение столбообразных пустот молекулами нитрида титана;
- 5 — остывание образца при конвективном теплообмене

По мере формирования плотноупакованной структуры возникает резкое возрастание деформации. После 8-ми минут напыления в покрытии начинают формироваться кластерные структуры нитрида титана, продолжается такое превращение примерно три минуты, а по мере заполнения столбообразных пустот трехатомными молекулами титана или молекулами нитрида титана вновь образуется плотноупакованная структура.

Таким образом, многослойное упрочняющее покрытие из нитрида титана представляет собой плотноупакованное состояние. Когда в больших толщинах покрытия начинают образовываться кластерные структуры, возникает покрытие, сформированное решеточной структурой молекулярными кластерами нитрида титана. Тогда необходимо кластерную решеточную структуру нитрида титана армировать молекулами  $\text{TiN}$  или  $\text{Ti}_3$  и таким образом увеличивать плотноупакованную структуру по толщине.

**Заключение.** В результате проведенных исследований показано, в какой последовательности образуется многослойное плотноупакованное упрочняющее покрытие. Для такого покрытия разработана физико-математическая модель формирования многослойного упрочняющего покрытия нитридом титана в виде плотноупакованной структуры. Для упрочнения образующейся решеточной кластерной структуры нитрида титана необходимо ее армировать молекулами  $\text{TiN}$  или  $\text{Ti}_3$ . Многослойное покрытие получают путем импульсного напыления. Образование молекул нитрида титана происходит вследствие протекания

каталитических реакций соединения молекулярного азота с молекулами титана  $Ti_2$  и  $Ti_3$ . Наиболее прочное покрытие реализуется, когда процесс напыления длится не более 8 минут.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Иващенко, С.А. Газотермические и вакуумно-плазменные покрытия со специальными физико-механическими свойствами / С.А. Иващенко, И.С. Фролов, Ж.А. Мрочек – Минск: УП «Технопринт», 2001. – 236 с.
2. Панин, В.Е. Наноструктурирование поверхностных слоев конструкционных материалов и нанесение наноструктурных покрытий / В.Е. Панин, В.П. Сергеев, А.В. Панин – Томск: Изд. Томск. политехн. ун-та, 2009. – 285 с.
3. Гречихин, Л.И. Энергия взаимодействия частиц при формировании вакуумно-плазменных покрытий / Л.И. Гречихин, С.А. Иващенко // Весці Нац. акад. навук Беларусі. Серія фізіка-тэхнічных навук. – 2002. – № 4. – С. 11–17.
4. Витязь, П.А. Нанотехнология получения металлокерамики на основе титана / П.А. Витязь, Л.И. Гречихин // Физическая мезомеханика. – 2004. – Т. 7, № 5. – С. 81–87.
5. Гречихин, Л.И. Упрочнение металлов многослойными металлическими и интерметаллическими соединениями / Л.И. Гречихин, С.А. Иващенко // Фундаментальные проблемы естествознания и техники: материалы междунар. конгр. – СПб., 2000. – Т. 1, № 1. – С. 79–85.
6. Радциг, А.А. Справочник по атомной и молекулярной физике / А.А. Радциг, Б.М. Смирнов. – М.: Атомиздат, 1980. – 240 с.
7. Физические величины: справ. / А.П. Бабичев [и др.]; под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.
8. Гречихин, Л.И. Упругие напряжения в тонкопленочных покрытиях при ионно-плазменном упрочнении алюминиевых сплавов металлическими и интерметаллическими соединениями на основе титана / Л.И. Гречихин, С.А. Иващенко, Е.В. Макаревич // Физика и химия обработки материалов. – 2002. – № 4. – С. 57–62.
9. Гречихин, Л.И. Наночастицы и нанотехнологии / Л.И. Гречихин. – Минск: ИООО «Право и экономика», 2008. – 406 с.
10. Гречихин, Л.И. Физика. Электричество и магнетизм. Современная электродинамика / Л.И. Гречихин. – Минск: ИООО «Право и экономика», 2008. – 302 с.
11. Сканави, Г.И. Физика диэлектриков (область слабых полей) / Г.И. Сканави. – М.–Л.: ГИТТЛ, 1949. – 500 с.
12. Фейман, Р. Феймановские лекции по физике / Р. Фейман, Р. Лейтон, М. Сэндс. Вып. 5. Электричество и магнетизм. – М.: Мир, 1966. – 296 с.
13. Тамм, И.Е. Основы теории электричества / И.Е. Тамм. – М.: Физматгиз, 2003. – 516 с.
14. Андриевский, Р.А. Роль размерных эффектов и поверхностей раздела в наноматериалах / Р.А. Андриевский // Наноструктурные материалы-2008 Беларусь – Россия – Украина: материалы первой междунар. науч. конф., Минск, 22–25 апр. 2008 г. – Минск, 2008.
15. Гречихин, Л.И. Компьютерное моделирование физических свойств металлов и упрочняющих покрытий / Л.И. Гречихин, С.А. Иващенко, И.П. Шумский // Современные проблемы прочности: науч. тр. V Международного семинара. – Великий Новгород: НГУ им. В.А. Лихачева, 2001. – Т. 2. – С. 303–316.

Поступила 09.06.2014

#### HARDENING OF ALUMINUM AND ITS ALLOYS OF NANOSCALE MULTILAYER COATINGS

L. GRETCHIKHIN, S. IVASCHENKO, V. KOMAROVSKAYA

*The physical and mathematical model of multi-layer titanium nitride coated reinforcement in the form of close-packed structure is designed. If the lattice is formed cluster structure of titanium nitride, it must be reinforced molecules  $TiN$  or  $Ti_3$ . Multi-layer coating is formed by vacuum-plasma (arc) method in the pulsed mode. Formation of molecules occurs due to titanium nitride catalytic reactions with molecular nitrogen compound molecules  $Ti_2$  and  $Ti_3$  titanium surface hardenable substrate.*