

УПРОЧНЕНИЕ МЕТАЛЛОВ МНОГОСЛОЙНЫМИ МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ И ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Гречихин Л.И., Иващенко С.А.

Белорусская государственная политехническая академия
Пр. Ф. Скорины, дом 65, г. Минск, 220017, Белоруссия
Тел. (017) 245 33 32

В статье рассмотрена физическая модель расчета энергий связи в твердом теле и жидкостях с учетом взаимного затенения частиц друг с другом, их структурного расположения и формирования зон Бриллюэна вследствие образования суперпозиционных состояний при взаимном уширении основного и всех возбужденных уровней энергии нейтрального атома. Показано, что фазовые переходы в металлах определяются взаимодействием с первой, второй и третьей координационными сферами. В чистых металлах энергия связи определяется чисто ковалентной связью. Взаимодействие примесных атомов с основой определяется ковалентной и определенной долей ионной связи. В молекулярных кристаллах, частицы которых обладают большим дипольным электрическим моментом, взаимодействие между частицами определяется ковалентной связью и диполь-дипольным взаимодействием. Многослойное покрытие должно наноситься послойно так, чтобы обеспечить плавное изменение внутренних напряжений.

Gretchikhin L.I., Ivashchenko S.A. A physical model of energy coupling calculations in solids and liquids consider mutual shading of particles, their structural disposition and formation of Brillouin zones on account of formation of superposition conditions by mutual width of main and all excited layers of energy in a neutral atom is considered. It is shown that phase transitions in metals is determined by interaction of the first, second and third co-ordinations spheres. In pure metals connections are determined only by covalent coupling. Interaction of admixture atoms with basis is determined by covalent and some share of ionic coupling. In molecular crystals which particles have a large electric dipol moment interaction of particles is determined by covalent coupling and dipol-dipol interaction. Multilayer coating must be done to secure easy change of innertension.

Введение

Конструкционные материалы, применяемые в машиностроительном производстве, работают при больших механических и тепловых нагрузках. В таких условиях работы к конструкционным материалам предъявляются следующие требования. Они должны обладать достаточно высокой надежностью, иметь максимальную износостойкость, выдерживать высокие механические и тепловые нагрузки и при этом коррозионная стойкость должна быть максимальной, а массогабаритные характеристики — минимальные. Вся эта совокупность требований обеспечивается путем нанесения на конструкционные материалы разного рода упрочняющих покрытий. Для этих целей используются различные методы: механический [1] и лазерный [2], электролитический [3], газопламенное и плазменное напыление [4], электроискровая обработка [5], ионная имплантация [6] и др. Такое обилие различных методов упрочнения материалов приводит к тому, что в каждом конкретном случае разрабатывается своя физическая модель с привязкой к конкретной технологии, а общий подход сводится к чисто качественному описанию без анализа структурных связей и рассмотрения различных типов взаимодействий [1-6].

Первую работу [7], где была предпринята попытка как-то сформулировать общую физическую модель упрочнения материалов на основе применения квантовомеханических методов расчета, следует рассматривать как постановку задачи, поскольку была рассмотрена только физическая адсорбция мономолекулярных слоев с экспериментальной проверкой, без учета объемного формирования упрочняющего слоя. В случае многослойных покрытий ситуация значительно усложняется. В настоящей работе рассмотрим всю гамму вопросов, которые следует учитывать при анализе физического механизма упрочнения материалов с целью получения необходимых механических, физических и химических свойств в заданных условиях эксплуатации конструкционных материалов. В этой связи, прежде всего, необходимо рассмотреть, как формируется энергия связи в твердых телах и жидкостях с учетом их структуры и возникновения тех или иных типов взаимодействий и на этой основе осуществить прогноз формирования необходимого упрочняющего покрытия с заданными свойствами и экспериментально подтвердить теоретический расчет.

1. Физическая модель расчета энергии связи в твердых телах и жидкостях

Энергия связи атомов (молекул) в твердых телах является основной энергетической характеристикой, которая определяет механические и физико-химические свойства конструкционных материалов. Попытки создать надежные методы расчета энергий связи в твердых телах и жидкостях пока не дали положительных результатов [8]. Причина заключается в том, что использовались весьма грубые физические модели. Реальная картина достаточно сложная. В основу физической модели твердого тела и жидкости были положены следующие принципы:

1. Взаимодействие частиц в твердом теле и в жидкостях определяется бинарным взаимодействием ближайших трех координационных слоев. Остальные слои полностью экранируются. Первый координационный слой почти полностью открыт для взаимодействия, второй координационный слой частично открыт для взаимодействия, а третий координационный слой заметно экранируется частицами первого и второго коор-

динационных слоев. В этой связи потенциал взаимодействия, введенный Беруди [9] и Ван-дер-Зилом [10], заменен на коэффициент видности, который определяется структурой кристалла и формирует долю от общего бинарного взаимодействия между разными координационными сферами.

2. Вероятность распределения валентного электрона по энергиям внутри металла определяется уширением основного состояния и уширением всех возбужденных состояний нейтральных атомов (молекул), которые формируют кристаллическую структуру с учетом их статистических весов. Вероятность участия возбужденного состояния в формировании зоны Бриллюэна определяется величиной перекрытия их дисперсионного уширения с аналогичным уширением основного состояния. Уровень Ферми при этом определяется не от дна зоны проводимости, которая никак не определена, а от нулевого значения энергии.

3. В каждом бинарном взаимодействии учитываются ковалентные связи:

- валентных электронов первой кратности ионизации друг с другом;
- электронов второй кратности ионизации с валентным электроном первой кратности ионизации¹ и
- электронов второй кратности ионизации друг с другом с учетом их распределения по энергетическим состояниям.

Из модели атома по Бору и Зоммерфельду следует, что скорость вращения валентного электрона в определенном энергетическом состоянии E_k

$$v_k = \frac{e^2}{2\epsilon_0 h} \sqrt{\frac{\theta_i - E_k}{E_H}}, \quad (1)$$

где $n = \sqrt{\frac{E_H}{\theta_i - E_k}}$ — эффективное главное квантовое число; θ_i — энергия ионизации атома (молекулы) и E_k — энергия k -того энергетического состояния атома (молекулы); e — заряд электрона; h — постоянная Планка; ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума.

Вероятность обмена электронов между выбранным атомом и его ближайшим окружением за один оборот определяется интегралом перекрытия бинарного взаимодействия, умноженного на количество частиц в каждом координационном слое, т.е.

$$S_{рез} = \sum_{i=1}^3 N_i S_i. \quad (2)$$

Конкретный расчет результирующего интеграла перекрытия для возбужденных уровней энергии дает значение $S_{рез} > 1$. Получается, что валентный электрон в возбужденном состоянии за один оборот вокруг ядра атома успеет перейти к другому атому с вероятностью равной единице. Имеет место коллективный обмен электронами в кристаллической решетке металла. Это обстоятельство побудило Зоммерфельда ввести такое понятие как «квазисвободный» электрон и в дальнейшем описывать состояние электронов в металле плоскими волнами с учетом теоремы Блоха. Такой подход в конечном итоге привел к тупиковой ситуации. Нельзя описывать движение электронов в металле только плоскими волнами, поскольку они описываются волновыми функциями нейтрального атома, а их распределение по энергиям подчиняется дисперсионным законам. Вследствие этого каждое энергетическое состояние в металле следует рассматривать как некое вырожденное состояние всех энергетических уровней нейтрального атома с их вероятностью взаимного перекрытия с соответствующими особенностями конденсированного состояния. Кстати, к такому выводу в свое время пришли исследователи эмиссионных свойств металлов (см., например, [11]), которые рассматривали атомы металла на его поверхности как нейтральные атомы со всеми вытекающими отсюда последствиями и при этом получали работу выхода электрона из металла с достаточно удовлетворительным совпадением с экспериментальными данными. Однако это чисто случайное совпадение, которое обусловлено соответствующим выбором волновых функций исходных атомных систем в конденсированной среде.

В конденсированной среде уровни энергии нейтрального атома подвержены значительному уширению вследствие непрерывного обмена электронов между атомами решетки. Время обмена в k -том состоянии

$$\tau_k = \frac{\pi R}{v_k}. \quad (3)$$

Здесь R — диаметр атома внутри кристалла.

Из неравенства Гейзенберга для энергии уширение k -того энергетического состояния нейтрального атома с учетом (1) и коэффициента экранировки γ следует

$$\Delta E_k = \frac{\gamma e^2}{2\pi\epsilon_0 R} \sqrt{\frac{\theta_i - E_k}{E_H}}, \quad (4)$$

¹ Поскольку такое взаимодействие перекрестное, то оно должно учитываться дважды.

а данному уширению соответствует дисперсионное распределение вида

$$\rho_k(\epsilon) = A_k \frac{\Delta E_k / 2}{(\theta_i - E_k - \epsilon)^2 + (\Delta E_k / 2)^2} \quad (5)$$

A_k — нормировочный множитель.

Результирующее распределение энергетических уровней в металле представляет собой вырожденное состояние

$$\rho_{дисп}(\epsilon) = \sum_{k=0}^{\infty} A_k g_k P_k \frac{\Delta E_k / 2}{(\theta_i - E_k - \epsilon)^2 + (\Delta E_k / 2)^2} \quad (6)$$

Здесь g_k — статистический вес k -того уровня и

$$P_k = \int_{-\infty}^{\epsilon_k} \rho_k(\epsilon) d\epsilon + \int_{\epsilon_k}^0 \rho_{осн}(\epsilon) d\epsilon \quad (7)$$

вероятность взаимного перекрытия дисперсионных распределений возбужденного k -го уровня энергии и основного состояния нейтрального атома.

В выражении (7) ϵ_i — энергия, в которой имеет место равенство $\rho_k(\epsilon_i) = \rho_{осн}(\epsilon_i)$. Вследствие уширения основного состояния и возбужденных уровней энергии, определенная доля электронов будет чисто свободными. Эта доля легко поддается расчету. В итоге результирующее распределение электронов по энергетическим уровням энергии внутри металла определяется как связанными электронами, так и свободными в соответствии с распределением Ферми-Зоммерфельда. Если проинтегрировать распределение (6) с учетом распределения Ферми-Зоммерфельда по переменному верхнему пределу так, чтобы он был равен единице, то верхний предел будет соответствовать значению уровня Ферми, отсчитанного от нулевого значения энергии, т.е.

$$\int_{-\infty}^{\epsilon_F} [(1-A)\rho_{дисп}(\epsilon) + A\rho_{своб}(\epsilon)] d\epsilon = 1, \quad (8)$$

где A — доля участия валентного электрона в свободном движении на поверхности Ферми. Результаты вычисления уровня Ферми по (8) приведены в табл. 1

Другой способ определения положения уровня Ферми можно грубо оценить иначе. Коэффициент экранировки можно определить по значению энергии ионизации, а именно:

$$\gamma = \frac{4\pi\epsilon_0 r_{ков}}{e^2} \quad (9)$$

Вследствие возникновения дополнительного взаимодействия между атомами внутри твердого тела или жидкости, энергия связи валентного электрона должна быть ниже, чем в случае нейтрального атома. Сумма этих энергий определяет потенциальную яму, в которой находятся валентные электроны внутри твердого тела или жидкости.

$$\theta_i + \epsilon_F = \frac{\gamma e^2}{4\pi\epsilon_0 r_F} \quad (10)$$

Отсюда находим значение величины ϵ'_F , которая представляет собой не что иное как энергию Ферми, отсчитанную от нулевого значения энергии свободного атома. Результаты вычислений приведены в табл. 1.

Таблица 1. Значения коэффициентов экранировки валентного электрона для нейтрального атома и внутри кристалла для ряда металлов, а также положение уровня Ферми (ϵ_F) в кристалле, отсчитанного от нулевого значения энергии

Параметры	Металлы				
	Na	α -Fe	Al	Ti	Cu
γ	0,793	0,936	0,755	0,942	0,944
ϵ'_F	1,096	2,593	1,049		
ϵ_F	1,096	2,593	1,618	3,815	2,050

Положение уровня Ферми, полученные разными способами, заметно отличаются друг от друга.

Результирующая плотность вероятности распределения валентного электрона по уровням энергии составит:

$$\rho_e(\epsilon) = [(1-A)\rho_{дисп}(\epsilon) + A\rho_{своб}(\rho)] f(\epsilon), \quad (11)$$

где $f(\epsilon)$ - распределение Ферми-Дирака.

Результаты расчета по (11) для натрия показаны на рис. 1. На рис.1 в качестве сравнения приведено распределение электронной плотности по энергиям, полученное опытным путем, взятое из работы [12]. Совпадение экспериментального распределения с теоретическим расчетом весьма убедительное.

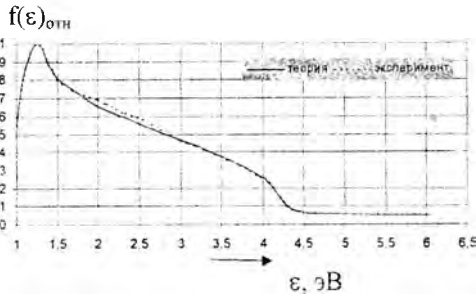


Рис.1

Распределение валентных электронов по энергиям для металлического натрия при $T=298\text{K}$, ширине основного состояния $\sim 21\text{эВ}$, 40% —ной доле свободных электронов

Попытки объяснить экспериментальное распределение электронной плотности по энергиям Оже-эффектом [13] не выдерживает критики, так как двухэлектронное возбуждение в металлах весьма маловероятное событие.

В соответствии с распределением (10) энергия связи частиц в металле представляется в виде

$$E_{св.,\text{рст}} = \sum_{i=1}^3 N_i (E_{св.,i} - W_i n_i k_B T / 2). \quad (12)$$

Здесь N_i — число частиц в i -той координационной сфере; n_i — число степеней свободы, которые участвуют в ослаблении бинарного взаимодействия; k_B — постоянная Больцмана. В свою очередь

$$E_{св.,i} = \kappa_i \int_{-\infty}^{\epsilon_F} \rho_1(\epsilon_1) d\epsilon_1 \int_{-\infty}^{\epsilon_F} \rho_2(\epsilon_2) \frac{H_{1,1} + H_{1,2}}{1+S} d\epsilon_2. \quad (13)$$

где κ_i — коэффициент видности, $H_{1,1}$ — кулоновский интеграл; $H_{1,2}$ — обменный интеграл и S — интеграл перекрытия;

$$W_i = \int_{E_{св.,i}}^{\infty} f_{M-B}(\epsilon) d\epsilon - \quad (14)$$

вероятность возбуждения тех степеней свободы, которые приводят к разрыву энергии связи, а $f_{M-B}(\epsilon)$ — функция распределения Максвелла-Больцмана по энергиям.

В твердом теле бинарное взаимодействие со второй и третьей координационными сферами ослабляется только двумя колебательными степенями свободы, которые совершаются перпендикулярно радиусу-вектору, соединяющему взаимодействующие частицы. В случае колебания вдоль радиуса-вектора возрастание и ослабление энергии колебания взаимно компенсируются. Разрыв связи в первой координационной сфере обуславливает фазовый переход первого рода, т. е. переход из жидкого состояния в газообразное. В газообразном состоянии возбуждаются три колебательные, две вращательные и три поступательные степени свободы. Всего восемь степеней свободы ($n_i = 8$).^{*} При рассмотрении теплоемкости приходится учитывать все возможные степени свободы.

Результаты расчета энергии связи, выполненные для алюминия, в сравнении с экспериментальными данными приведены в табл.2. Теоретическое значение энергии связи в нормальных условиях достаточно хорошо совпадает с экспериментальными данными. Теплоемкости несколько отличаются друг от друга. Температурная зависимость энергии связи и теплоемкости для алюминия приведена на рис.2. Полученные результаты относятся к основе и эти данные являются исходными для выполнения дальнейшего расчета многослойного упрочняющего покрытия.

Другие металлы или не металлы при нанесении на поверхность основы создают металлические или интерметаллические соединения. В таких соединениях кроме ковалентной связи возникает дополнительно ионная связь и тогда результирующая энергия связи для мономолекулярного слоя

$$E_{M-M} = N_1 \left[\int_{-\infty}^{\epsilon_F} \rho_1(\epsilon_1) d\epsilon_1 \int_{-\infty}^{\infty} \rho_2(\epsilon_2) \frac{H_{1,1} + H_{1,2}}{1+S} d\epsilon_2 + \sigma_k \frac{e^2}{2\pi\epsilon_0 R_{1,2}} - k_B T \right], \quad (15)$$

^{*} Две вращательные степени свободы обусловлены тем, что коэффициент видности в газовой фазе больше, чем для бинарного взаимодействия в жидкой фазе. Поэтому металлы в газовой фазе пребывают в виде двухатомных молекул.

где N_i — количество частиц, с которыми одновременно взаимодействует упрочняющая частица с основой; $R_{1,2} = r_1 + r_2$ — сумма ковалентных радиусов взаимодействующих атомов металла; σ_k — доля ионной связи, которая оценивается по разности электроотрицательности по Полингу [см. 14] в случае взаимодействия разных металлов, образующих металлические соединения, или по значению дипольного электрического момента по Коулсону [15], когда взаимодействуют молекулярные системы с металлической основой. В случае взаимодействия двухатомных молекул с основой дипольный электрический момент таких молекул находится по разности электроотрицательности и длины молекулярной связи.

Если на упрочняющую поверхность наносится много мономолекулярных слоев со встроенным дипольным электрическим моментом, то энергия связи оценивается иначе

$$E_{M-C} = \sum_{i=1}^3 N_i \left[\int_{-\infty}^{\infty} \rho_{dipn}(\epsilon_1) d\epsilon_1 \int_{-\infty}^{\infty} \rho_{dipn}(\epsilon_2) \frac{H_{1,1} + H_{1,2}}{1+S} d\epsilon_2 + \frac{p_2^2 \varphi(\alpha_i, N_i)}{4\pi\epsilon_0 R_i^3} - k_B T \right] \quad (16)$$

Здесь R_i — определяется с учетом структуры конденсированной фазы и плотности вещества; $\varphi(\alpha_i, N_i)$ — функциональная связь от взаимного расположения электрических диполей в структуре конденсированной среды;

p_2 — электрический момент диполя.

В жидком состоянии реализуется ближний порядок, который в соответствии с минимумом потенциальной энергии представляет гранецентрированную кубическую (ГЦК) структуру с разорванными связями со второй и третьей координационными сферами. При быстром охлаждении ГЦК структура сохраняет свою конфигурацию, а включение взаимодействия со второй и третьей координационными сферами уплотняет эту структуру. В результате в нормальных условиях на металлической основе образуется поверхностный слой с ГЦК структурой. Это явление похоже на «наклеп».

Чтобы понять явление «наклепа», был произведен расчет энергии связи α - и γ -железа. Расчет энергии связи производился с учетом ковалентной связи валентных электронов первой и второй кратности ионизации с учетом уширения основного и возбужденных уровней энергии атома железа и коэффициента видности, обусловленного взаимным затенением частиц друг друга в кристалле. В результате для энергии связи α -железа получено значение 4,05 эВ (экспериментальные данные соответствуют 4,19 эВ), а для γ -железа — 5,58 эВ. Энергия связи со второй и третьей координационными сферами $\sim 0,937$ эВ, что создает внутреннее напряжение $\sim 1,46$ ГПа. Вот почему для более эффективного упрочнения материала основы необходимо наносить многослойное покрытие последовательно слой за слоем. При этом основа не должна доводиться до температуры плавления, а наносимый слой должен иметь температуру несколько выше температуры плавления.

2. Принципы упрочнения металлов металлическими и интерметаллическими соединениями

При упрочнении металлической основы металлами образуются металлические соединения в виде мономолекулярного слоя. Результаты расчета энергий сцепления металлических соединений с основой железа и алюминия приведены в табл.2. Энергия связи тем выше, чем больше доля ионной связи. На железе доля ионной связи наименьшая для никеля, а наибольшая для углерода и азота. Поэтому углерод и азот широко используют для упрочнения железа. Железо с углеродом образует очень прочное соединение цементит Fe_3C , а сам метод такого упрочнения получил название цементация. Еще более твердое покрытие возникает при азотировании стали [16], что, естественно, так как доля ионной связи в этом случае является наибольшей. Алюминий лучше упрочнять магнием, кобальтом, никелем, медью. Азотирование и цементация алюминия углеродом и азотом также вполне возможны, но при этом необходимо обеспечить надежную коррозионную стойкость таких покрытий.

Результаты расчета энергий связи для ряда разнородных металлов на алюминиевой и железной основах приведены в табл.2.

Из табл.2 следует, что энергия взаимодействия разнородных металлов с основой тем выше, чем больше доля ионной связи.

Атомы в интерметаллических соединениях, как правило, обладают большой долей ионной связи. Поэтому такие соединения имеют значительную величину электрического момента. Молекулы с большим электрическим моментом на металлической основе будут обладать как ковалентной, так и ионной связями.

Конкретно рассмотрим, какой энергией связи обладает интерметаллическое соединение нитрида титана TiN на поверхностях железа и алюминия.* Результаты расчета энергий связи по (15) с использованием метода Коулсона [15] приведены в табл.3.

* Для TiN энергия ионизации оценена по значения энергии ионизации TiO , ZrO и ZrN (8,14 эВ), а дипольный электрический момент (5,29 D) найден методом Полинга по значению электроотрицательности и доли ионной связи [14].

Таблица 2. Энергия связи мономолекулярного слоя (эВ) различных веществ на алюминиевой и железной основах

Основа	Тип взаим	Вещества							
		Al	Fe	Ti	Cr	Ni	Cu	C	N
Al	$E_{ков}$	3,226	4,503	4,501	4,512	5,159	4,679	3,834	4,224
	$E_{ион}$	0	0,132	0	0,027	0,216	0,213	1,142	2,911
	$E_{рез}$	3,226	4,635	4,501	4,539	5,375	4,892	5,276	7,135
Fe	$E_{ков}$	3,187	4,189	4,233	4,239	4,314	4,021	2,707	2,984
	$E_{ион}$	0,132	0	0,140	0,056	0,028	0,028	1,540	3,116
	$E_{рез}$	3,319	4,189	4,374	4,296	4,342	4,050	4,247	6,100

Нитрид титана обладает хорошими механическими и физическими свойствами (Модуль упругости 620 ГПа, модуль изгиба 240 МПа микротвердость ~ 20 ГПа, температура плавления $2947^{\circ}C$). Нанесение многослойного покрытия из такого материала на металлическую основу создает значительное упрочнение этому металлу. Это обусловлено тем, что к ковалентной связи добавляется диполь-дипольное взаимодействие. Расчет энергии связи нитрида титана по (16) дает значение 5,87 эВ. Такое значение энергии связи между молекулами TiN превосходит как энергию связи металлической основы, так и связь мономолекулярного слоя TiN с основой. В результате возникают внутренние напряжения, направление которых противоположно внешнему давлению и таким образом разрушающее действие внешнего давления значительно ослабляется.

Таблица 3 Энергия связи (эВ) нитрида титана на некоторых металлах

Параметры	Материал основы		
	Fe	Al	Ti
$E_{ков}$	2,144	1,681	1,727
$E_{ион}$	1,994	1,723	1,767
$E_{рез}$	4,142	3,404	3,495

Приведенные данные по энергиям связи относятся только к одной молекуле, находящейся в одной ячейке адсорбции, т.е. без учета латерального взаимодействия и взаимодействия с последующими слоями TiN .

Резкое увеличение внутреннего напряжения на границе раздела приводит к ослаблению связи частиц внутри основы вблизи поверхности, что вызывает значительную хрупкость. Устранить такое явление можно путем создания промежуточных слоев, которые с основой создают меньшие внутренние напряжения. Например, на поверхность железа вначале внедряются атомы титана, т.е. производится титанирование, а затем осуществляется азотирование. Неоднократное повторение этого процесса позволяет получать многослойное покрытие из нитрида титана. В случае упрочнения алюминия вначале внедряются на его поверхность атомы меди, а затем наносится многослойное покрытие из нитрида титана. Промежуточные слои могут быть самые разнообразные.

3. Экспериментальные исследования

Экспериментальные исследования были проведены при упрочнении газопламенным напылением нержавеющей стали X18N10T никелевым порошком с добавками хрома, бора и кремния, который часто используется в металлургической практике. Полученное покрытие трудно обрабатывается и является довольно хрупким. Чтобы устранить этот недостаток, в данную смесь вводился медный порошок. В этом случае покрытие существенно не изменяло своих физико-химических свойств, устранялась хрупкость и обработка такого покрытия не представляла трудностей.

Многослойное упрочняющее покрытие на алюминии путем ионной имплантации осуществлялось следующим образом. Вначале ионами титана очищалась поверхность алюминия и затем, путем внедрения в основу, наносился слой титана. После этого в разрядную вакуумную камеру напускался азот. В момент напуска азота на напыляемой поверхности возникал слой титана с некоторым количеством молекул TiN , а в последующем наносился слой из чистого нитрида титана. Атомы титана с атомами алюминия образуют чистую ковалентную связь (4,50 эВ), величина которой выше энергии связи чистого алюминия (3,23 эВ). Энергия связи чистого титана (4,86 эВ) также выше, чем для алюминия и выше, чем для титана с алюминием. Связь нитрида титана с атомами титана составляет 5,42 эВ, а связь между молекулами нитрида титана — 5,87 эВ.

Возникает интересная ситуация, когда энергия связи между частицами постепенно возрастает по мере удаления от основы. Внутренние напряжения постепенно возрастают и в конечном итоге препятствуют внешнему воздействию, что и требуется для организации эффективного упрочнения основы. Если обеспечить многослойное такое покрытие, то возникнет довольно эластичное покрытие. Возрастет износостойкость.

4. Заключение

Подводя итог проделанной работы, сформулируем кратко наиболее важные результаты проведенных исследований.

1. Разработана физическая модель формирования энергии связи в твердых и жидких средах одинаковых и разнородных атомных (молекулярных) частиц. Ковалентная связь определяется квантовомеханически с применением теории возмущения, а волновые функции аппроксимируются в водородоподобном приближении с введением эффективного главного квантового числа и с учетом взаимодействия уровней энергии однократной и двукратной ионизации. При взаимодействии разнородных частиц необходимо учитывать, кроме ковалентной связи, долю ионной связи и диполь-дипольное взаимодействие. Доля ионной связи для атомарных частиц определяется по разности их электроотрицательности в соответствии с методом Л.Полинга [14], а для молекулярных частиц, которые обладают встроенным электрическим дипольным моментом, — методом Ч.Коулсона [15]. Результирующая энергия связи является суммой совместного бинарного взаимодействия с первой, второй и третьей координационными сферами, энергия связи с которыми ослабляется коэффициентом видности.

2. По разработанной методике выполнены расчеты энергий связи ряда металлов и интерметаллических соединений. Показано, что бинарное взаимодействие основного состояния с уровнем энергии второй кратности ионизации может составлять подчас до 50% от взаимодействия между частицами, которые находятся в основном состоянии. Для частиц, обладающих встроенным электрическим дипольным моментом, диполь-дипольное взаимодействие является определяющим в результирующей энергии связи.

3. Экспериментальные исследования многослойных покрытий подтвердили динамику формирования покрытия, предсказанную теоретическими расчетами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бернштейн М.Л. Структура деформируемых кристаллов. М.: Металлургия, 1978. 432 с.
2. Рыкалин Н.Н., Углов А.А., Зуев И.В., Кокора А.Н. Лазерная и электроннолучевая обработка материалов. Справочник. М.: Машиностроение, 1985. 496с.
3. Кудрявцев Н.П. Электродлитические покрытия металлами. М.: Химия, 1979. 352 с.
4. Кудинов В.В., Иванов В.М. Нанесение плазмой тугоплавких покрытий. М.: Машиностроение, 1981. 192 с.
5. Вишняцкий А.Л., Ясногородский И.З., Григорчук И.П. Электрохимическая и электромеханическая обработка металлов. Л.: Машиностроение, 1971. 211 с.
6. Аброян И.А., Андронов А.Н., Титов А.И. Физические основы электронной и ионной технологии. М.: Высшая школа, 1984. 320 с.
7. Гречихин Л.И., Василенко А.Г., Спиридонов Н.В. и др. Повышение адгезионной связи оплавленных лазерным излучением газотермических покрытий // Физика и химия обработки материалов. 1990, № 3, с. 76-81.
8. Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела. (в 2-х т.) М.: Мир, 1979.
9. Baroody E.M. A Theory of Secondary Electron Emission from Metals // Phys. Rev. 1950, Vol.78, p. 780-787.
10. Van der Ziel. A Modified Theory of Production of Secondary Electrons in Solids // Phys. Rev. 1953, V. 92, p. 35-39
11. Pickup K., Trapnell B. Recombination of Hydrogen Atoms at Metal Surfaces // J. Chem. Physic, 1956, Vol. 25, № 1. P. 182.
12. Юм Розери В. Атомная теория для металлургов. М.: Metallurgizdat, 1956. 332 с.
13. Citrin P.H., Wertheim G.K., Schluter M. One-electron and many-body effects in X-ray absorption and emission edges of Li, Na, Mg and Al metals // Phys. Rev. 1979, B20, № 8, pp. 3067-3114.
14. Полинг Л., Полинг П. Химия. М.: Мир, 1978. 683 с.
15. Коулсон Ч. Валентность. М.: Мир, 1965. 426 с.
16. Белоцкий А.В., Павловская А.Н. Кристаллохимические и структурные изменения в твердых растворах замещения железа с кремнием при диффузном насыщении азотом // Металлофизика и новейшие технологии, 1999, т. 21, № 6, с. 76-80.
17. Гомбаш П. Проблема многих частиц в квантовой механике. М.: Изд. ин. лит., 1952. 279 с.