

УДК 539.2.001.573

Л.И. Гречихин (УО "Военная академия Республики Беларусь"),
С.А. Иващенко, В.М. Голушко, С.Г. Койда (Белорусский
национальный технический университет)
E-mail: Gretchihin@yandex.ru

Упрочнение конструкционных материалов наноразмерными многослойными покрытиями

Разработана физико-математическая модель формирования многослойного упрочняющего покрытия нитридом титана, полученного импульсным электровакуумным напылением длительностью ~ 1...1,5 с. Нитрид титана в упрочняющем покрытии представляет собой керамику объемноцентрированной структуры, армированную молекулами TiN. Для увеличения прочности сцепления с основой создается прослойка атомарного титана, а для образования атомарного титана и молекул нитрида титана – каталитические реакции соединения молекулярного азота с молекулами титана Ti₂ и Ti₃.

Ключевые слова: упрочнение, нитрид титана, монокластерные слои, многослойные покрытия, электровакуумное напыление, физико-механические свойства, компьютерное моделирование.

Physico-mathematical model of forming multilayer strengthening coating by titanium nitride obtained through impulse electric vacuum sputtering during ~ 1...1,5 s has been developed. Titanium nitride in the strengthening coating is the ceramics of volume centered structure armoured by TiN molecules. To increase adhesive strength with the base there's created an interlayer of atomic titanium and for creation of atomic titanium and molecules of titanium nitride – catalytic reactions of compound of molecular nitrogen with titanium molecules Ti₂ and Ti₃.

Keywords: strengthening, titanium nitride, monocluster layers, multiple layer coating, electric vacuum dusting, physical-mechanical properties, computer modeling.

Упрочнение различных конструкционных материалов многослойным покрытием широко используется в машиностроительном производстве. Часто применяется покрытие из нитрида титана [1]. При нанесении в многослойном покрытии образуются наноразмерные кластеры, которые формируют упрочняющее покрытие в виде нанокластерной решеточной структуры.

В связи с этим возникает цель: создать физико-математическую модель процесса нанокластерного упрочнения различных конструкционных материалов. Для решения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- создать физико-математическую модель, которая адекватно отражала бы процесс формирования нанокластерных частиц, и как они, взаимодействуя друг с другом, создают кластерную решеточную структуру в виде упрочняющего покрытия на поверхности различных конструкционных материалов;
- разработать программное обеспечение компьютерного моделирования процесса формирования на-

ночастиц и их взаимодействия в упрочняющем покрытии;

- экспериментально подтвердить разработанную модель упрочняющих покрытий различных конструкционных материалов;
- разработать оптимальную технологию нанесения многослойного покрытия кластерами нитрида титана.

Образование нанокластерных частиц из нитрида титана

Атомы титана, взаимодействуя с атомами азота, образуют двухатомные молекулы. Двухатомные молекулы, взаимодействуя друг с другом, образуют кластерные системы. Кластеры нитрида титана являются молекулярными кластерами. Общий вид такого кластера изображен на рис. 1. В упрочняющем покрытии нанокластеры нитрида титана создают кристаллическую решетку, связь между частицами в которой определяется преимущественно электрон-дипольным и диполь-дипольным взаимодействиями.

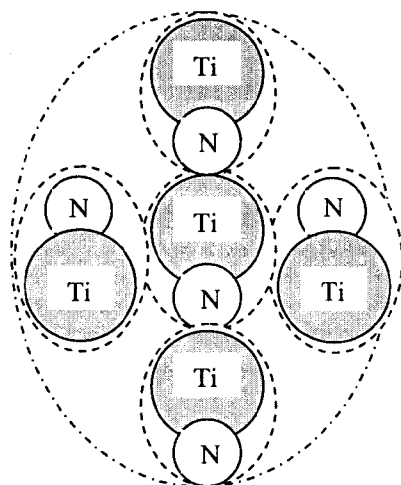


Рис. 1. Кластер нитрида титана

Атом азота не содержит встроенного электрического момента, а атом титана вследствие $d-s$ -взаимодействия обладает встроенным электрическим дипольным моментом. Проведенный расчет по разработанной методике для $d-s$ -взаимодействия позволил получить встроенный дипольный электрический момент в атоме титана $6,14 \cdot 10^{-30}$ Кл·м. Если принять расстояние между атомами титана и азота в молекуле нитрида титана равным сумме ковалентных радиусов ($2,17 \text{ \AA}$), то энергия диссоциации составит $4,2 \text{ эВ}$, а экспериментальное значение – $4,8 \text{ эВ}$.

При уменьшении межъядерного расстояния до $1,9 \text{ \AA}$ (межъядерное расстояние считать вариационным параметром) получается экспериментальное значение энергии диссоциации. Дипольный электрический момент молекулы нитрида титана при межъядерном расстоянии $1,9 \text{ \AA}$ равен $2,63 \cdot 10^{-29}$ Кл·м. При таком значительном дипольном электрическом моменте кластерная решеточная структура нитрида титана должна обладать кубической структурой.

Общий вид кластерной решеточной структуры нитрида титана схематично показан на рис. 2. В этом предположении энергия связи на одну частицу в кластерной решеточной структуре в вертикальном направлении составляет $1,15 \text{ эВ}$, а в горизонтальном – $3,12 \text{ эВ}$. Из рис. 2, б видно, что в кластерной решеточной структуре нитрида титана образуются столбообразные пустоты достаточно большого размера, т.е. нитрид титана в чистом виде является рыхлой структурой. Это приводит к тому, что нитрид титана не выдерживает нормальные нагрузки. Поэтому его следует чем-то уплотнять. Уплотнение нитрида титана может осуществляться путем заполнения столбообразных пустот атомами и молекулами титана, азота и молекулами нитрида титана.

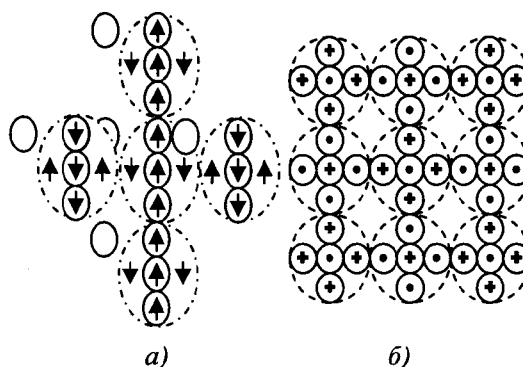
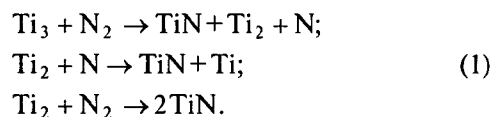


Рис. 2. Кластерная решеточная структура нитрида титана: а – вид сбоку; б – вид сверху

В молекуле Ti_2 дипольные электрические моменты направлены противоположно друг относительно друга, и они создают положительную энергию связи. В результате энергия диссоциации составляет всего $1,2 \text{ эВ}$ при равновесном расстоянии $1,71 \text{ \AA}$. Образование молекулы Ti_3 приводит к увеличению энергии связи на один атом титана, так как диполь-дипольное взаимодействие не ослабляет энергию диссоциации, а увеличивает ее вследствие деформации молекулы Ti_2 [2].

В результате происходит заполнение столбообразных пустот в керамике нитрида титана преимущественно молекулами Ti_3 , которые обладают результирующим встроенным электрическим дипольным моментом $1,23 \cdot 10^{-29}$ Кл·м. Если в столбообразных пустотах появляются молекулы азота, то начинают образовываться молекулы нитрида титана вследствие протекания реакций вида:



Протекание реакций (1) в столбообразных пустотах приводит к тому, что в межкластерных пустотах присутствуют в основном молекулы нитрида титана, а на границе раздела основа–упрочняющее покрытие должны оставаться атомы и молекулы Ti_3 , присутствие которых обеспечивают прочную адгезионную связь упрочняющего покрытия с основой.

На рис. 3 показана примерная схема заполнения столбообразных пустот в упрочняющем покрытии из нитрида титана отдельными молекулами нитрида титана. Вследствие бинарного диполь-дипольного взаимодействия с кластерами нитрида титана энергия связи на один кластер в горизонтальном направлении составляет $5,33 \text{ эВ}$, а в вертикальном направлении – $3,46 \text{ эВ}$. Следовательно, при таких энергиях связи в упрочняющем покрытии оно должно выдерживать

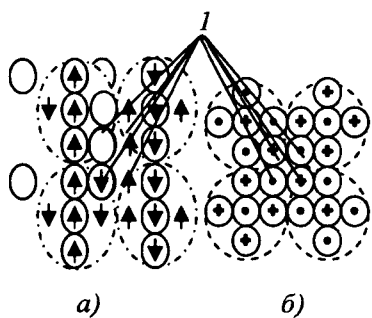


Рис. 3. Схема межкластерного взаимодействия при полном заполнении межкластерных пустот молекулами нитрида титана: 1 – расположение молекул нитрида титана в столбобразных пустотах

значительные нормальные нагрузки. Сдвиговые деформации будут практически отсутствовать.

Недостаток такого покрытия в том, что оно не выдерживает ударных импульсных нагрузок. Это обусловлено тем, что энергия межкластерной связи определяется диполь-дипольным взаимодействием, которое обратно пропорционально кубу расстояния между взаимодействующими частицами.

Адгезионную связь упрочняющего покрытия с основной обеспечивают атомы или молекулы титана Ti_3 . При этом граница раздела может быть осуществлена в двух вариантах, которые показаны на рис. 4.

В первом и во втором вариантах бинарное взаимодействие кластеров $TiN-TiN$ обладает энергией связи 0,978 эВ, а бинарное взаимодействие кластеров $SiO_2-SiO_2 - 0,879$ эВ. На рис. 4, а бинарное взаимодействие кластера TiN с атомом титана составляет 3,292 эВ, а кластера SiO_2 с атомом титана – 5,823 эВ. Между атомами титана с учетом параллельного расположения дипольных электрических моментов энергия связи равна 1,56 эВ. При такой энергии связи необходимо обеспечить в прослойке адгезии только один атомный монослой.

На рис. 4, б энергия бинарного взаимодействия кластера TiN с молекулой Ti_3 равна 0,273 эВ, а кластера SiO_2 с молекулой $Ti_3 - 0,129$ эВ. Между молекулами Ti_3 бинарная связь составляет 0,178 эВ. При таких незначительных энергиях бинарного взаимодействия необходимо было тщательно подобрать времена на-

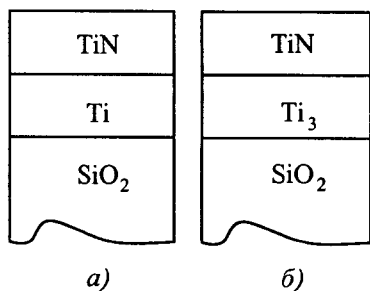


Рис. 4. Прослойка адгезии: а – атомарного титана; б – молекулярного титана

пыления и напуска азота, чтобы молекулярный титан полностью прореагировал с азотом и обеспечил монокристаллический слой атомов титана на границе раздела основа-упрочняющее покрытие. Такие времена были найдены экспериментально и составили 3 с.

Технология многослойного вакуумно-плазменного упрочнения металлических и диэлектрических конструктивных деталей реализуется в следующей последовательности. В начале производится очистка от оксидных слоев потоком ионов аргона. Затем наносится слой ионов титана и после этого производится напуск азота. Азот с титаном вступает в химическую реакцию по схеме (1) и образуются молекулы нитрида титана. Из молекул нитрида титана формируются кластеры, которые создают кластерную решеточную структуру, т.е. керамику нитрида титана. После этого происходит заполнение столбобразных пустот молекулами нитрида титана.

Такая последовательность была проверена экспериментально путем измерения угла деформационного изгиба тонких пластин дюралюминия. В процессе образования кластерной структуры нитрида титана происходит увеличение угла изгиба, а по мере заполнения столбобразных пустот молекулами нитрида титана деформационного изгиба происходить не должно, что было подтверждено экспериментальным путем (рис. 5).

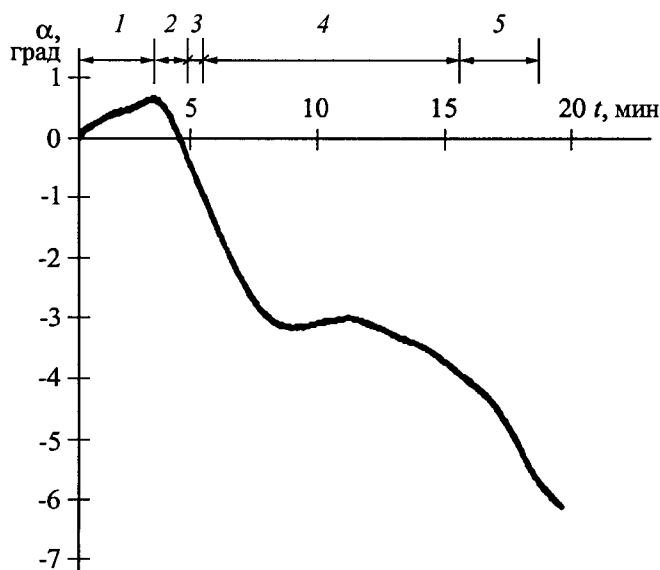


Рис. 5. Зависимость изменения угла изгиба образца по ходу выполнения технологического процесса:

1 – очистка; 2 – нанесение подслоя титана; 3 – формирование нитрида титана в процессе напуска азота в разрядную камеру; 4 – образование кластерной решеточной структуры и заполнение столбобразных пустот молекулами нитрида титана на твердом алюминии; 5 – остывание образца при конвективном теплообмене

В вакуумно-плазменном упрочнении покрытие наносится ионным потоком. Так как нитрид титана является керамическим материалом, то следует обеспечить эффективную нейтрализацию ионов на поверхности упрочняемой детали через толстый слой слабо проводящего материала. Поэтому надо знать, какой электропроводностью обладает керамика нитрида титана, армированная молекулами нитрида титана.

Удельное сопротивление и электропроводность определяются поляризационными свойствами данного материала [7]. Поляризация упрочненного слоя осуществляется поворотом дипольного электрического момента молекул и кластеров нитрида титана, т.е. имеет место ориентационная поляризация. Ориентационная поляризация диэлектриков для свободных электрических диполей в газовой фазе рассмотрена в [4–6].

В случае связанных электрических диполей ситуация иная. Энергия связи молекул нитрида титана в столбобразных пустотах керамики нитрида титана в горизонтальном направлении составляет 2,02 эВ, а в вертикальном – 1,67 эВ. Энергия связи значительно меньше энергии связи кластеров в кластерной решеточной структуре. На каждый кластер нитрида титана приходится одна молекула нитрида титана. Поэтому концентрация молекул нитрида титана равна концентрации кластеров в керамике нитрида титана. Тогда на основании рис. 1

$$n_p = 1/V_{кл} \sim 3,2 \cdot 10^{27}, \text{ м}^{-3},$$

где n_p – концентрация молекул нитрида титана;

$V_{кл}$ – объем кластера нитрида титана.

При заданной температуре доля свободных частиц определяется интегралом

$$\eta = \int_{E_{св}}^{\infty} f(E, T) dE = 1 - \int_0^{E_{св}} f(E, T) dE, \quad (2)$$

где $f(E, T)$ – функция Максвелла–Больцмана. В данном случае энергию связи необходимо брать наибольшего значения, т.е. $E_{св} = 2,02$ эВ. При вычислении интеграла (2) численным способом число разбиений подбиралось таким, чтобы получить минимальное его значение: $N = 8 \cdot 10^4$ и $\eta = 6,025 \cdot 10^{-5}$.

Для свободных частиц вектор электрической поляризации

$$J = n_p p_э = \kappa E_э, \quad (3)$$

где $p_э$ – дипольный электрический момент молекулы нитрида титана;

κ – абсолютная диэлектрическая восприимчивость;

$E_э$ – напряженность приложенного внешнего электрического поля.

С учетом (3) относительная диэлектрическая проницаемость равна [2]

$$\epsilon_r = 1 + \frac{\kappa}{\epsilon_0} = 1 + \eta \frac{n_p p_э}{\epsilon_0 E_э}, \quad (4)$$

где $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$ Ф/м – абсолютная диэлектрическая проницаемость вакуума.

Для напряженности приложенного внешнего электрического поля 1 В/м $\epsilon_r = 5,73 \cdot 10^5$. Для образца диаметром $d = 1$ см электропроводность равна [7]

$$\sigma = \frac{\sqrt{\epsilon_r}}{30\pi d} = 803 \text{ См}. \quad (5)$$

Экспериментально электропроводность нитрида титана была получена $2,5 \cdot 10^4$ См [7]. Если рассматривать напряженность электрического поля как вариационный параметр, то экспериментальное значение электропроводности получается при $E_э = 1,03 \cdot 10^{-3}$ В/м. Такая малая напряженность приложенного внешнего поля внутри керамики нитрида титана, армированной молекулами нитрида титана, обусловлена достаточно высокой ее проводимостью.

Экспериментально измеренная скорость роста толщины покрытия составляет $v_{пок} = 0,9 \cdot 10^{-9}$ м/с. Чтобы обеспечить толщину монокластерного слоя титана, необходимо время $t = 8,76 \cdot 10^{-10} / 9 \cdot 10^{-9} \sim 1$ с.

После напуска азота формируется упрочняющий слой из молекул TiN. Один монослой кластеров из TiN составляет $\sim 13,7$ Å. Время, необходимое для его образования, $\sim 1,5$ с. До существенного разогрева поверхности напыляемого материала многослойное покрытие содержит примерно 20 слоев кластеров нитрида титана. Тогда толщина покрытия составляет $\delta \sim 30$ нм.

Если сделать металлическую опалубку вокруг напыляемого образца, как показано на рис. 6, то смогут ли 20 монокластерных слоев TiN обеспечить нейтрализацию вследствие собственной проводимости кристалла нитрида титана?

Контроль напыления осуществляли по величине электрического тока. Электрический ток на один образец равен

$$I = en_{Ti^+} v_{Ti^+} S, \quad (6)$$

где e – заряд электрона;

n_{Ti^+} – концентрация ионов титана в потоке;

v_{Ti^+} – скорость ионов титана в потоке;

S – поверхность напыляемого образца.

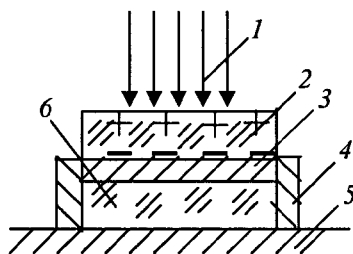


Рис. 6. Схема многослойного покрытия:

1 – поток положительных ионов титана; 2 – упрочняющее покрытие TiN; 3 – прослойка из атомов титана; 4 – обрамляющая металлическая оснастка; 5 – металлическая основа; 6 – диэлектрическая деталь

Электрический ток, который проходит по слою нитрида титана в соответствии с законом Ома, определится как отношение

$$I = U/R. \quad (7)$$

Нанесенный слой нитрида титана можно рассматривать как плоский конденсатор. Тогда

$$U = E_s \delta = \sigma \delta / \epsilon_0 \epsilon_r,$$

$$\sigma = I \Delta t / S = I \delta / v_{\text{пок}} S.$$

Сопротивление по определению равно

$$R = \rho \delta / S,$$

$$\rho = 60 \pi \sqrt{S/\pi} / \sqrt{\epsilon_r} \quad [7].$$

Приравнявая (6) и (7), получаем:

$$v_{\text{пок}} = \frac{\delta^2}{60 \epsilon_0 \sqrt{\pi \epsilon_r} S^3}. \quad (8)$$

Для многослойного покрытия из нитрида титана электропроводность обеспечивает нейтрализацию поверхности со скоростью напыления $1,6 \cdot 10^{-5}$ м/с, что на четыре порядка больше экспериментально подобранного значения такой скорости. Получается, что электропроводность нитрида титана вполне обеспечивает нейтрализацию ионного потока титана на поверхности диэлектрического материала с нейтрализацией на боковые стенки. При этом необходимо создать прослойку из атомов титана и осуществить опалубку напыляемого материала из проводящего материала.

Покрытие из нитрида титана может быть успешно применено для поверхностного упрочнения конст-

рукционных деталей из различных металлов и особенно для алюминия. Для диэлектрических материалов такое покрытие не должно быть многослойным и может быть использовано в качестве декоративного.

Следовательно, многослойное упрочняющее покрытие нитридом титана представляет собой керамическое покрытие, сформированное решеточной структурой молекулярными кластерами нитрида титана, армированной молекулами TiN.

Такое армирование приводит к значительному увеличению электропроводности керамики нитрида титана, что позволяет использовать ионно-плазменное напыление при создании многослойного упрочняющего покрытия. Рассмотренная модель строения многослойного упрочняющего покрытия нитридом титана и разработанное соответствующее программное обеспечение позволяют проводить компьютерное моделирование [9] физико-механических свойств многослойного упрочняющего покрытия нитридом титана на различных конструкционных материалах, работающих в экстремальных условиях высоких и низких температур и давлений.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Иващенко С.А., Фролов И.С., Мрочек Ж.А. и др. Газотермические и вакуумно-плазменные покрытия со специальными физико-механическими свойствами. Минск: УП "Технопринт", 2001. 236 с.
2. Гречихин Л.И. Наночастицы и нанотехнологии. Минск: Изд-во Право и экономика, 2008. 406 с.
3. Гречихин Л.И., Иващенко С.А., Макаревич Е.В. Упругие напряжения в тонкопленочных покрытиях при ионно-плазменном упрочнении алюминиевых сплавов металлическими и интерметаллическими соединениями на основе титана // Физика и химия обработки материалов. 2002. № 4. С. 57–62.
4. Сивухин Д.В. Общий курс физики. Электричество. Т. 3. М.: Физматлит, 1996.
5. Гречихин Л.И. Физика. Электричество и магнетизм. Минск: Право и экономика, 2007. 283 с.
6. Тамм И.Е. Основы теории электричества. М.: Физматгиз, 2003. 516 с.
7. Гречихин Л.И. Физика. Электричество и магнетизм. Современная электродинамика. Минск: Изд-во Право и экономика, 2008. 302 с.
8. Андриевский Р.А. Роль размерных эффектов и поверхностей раздела в наноматериалах // Материалы 1-й Международ. науч. конф. "Наноструктурные материалы – 2008. Беларусь–Россия–Украина", Минск 22–25 апреля 2008 г.
9. Гречихин Л.И., Иващенко С.А., Шумский И.П. Компьютерное моделирование физических свойств металлов и упрочняющих покрытий // Науч. тр. V Междунар. семинара "Современные проблемы прочности" им. В.А. Лихачева. Великий Новгород: НГУ, 2001. Т. 2. С. 303–316.