

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 решеточная кластерная структура нитрида титана, то она должна армироваться молекулами TiN или Ti₃. 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 Ti₂ и Ti₃ 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 Al₂ и Ti₂ экспериментально измерены и составляют соответственно 2,0 эВ с точностью (3...10) % и 1,2 эВ с точностью > 10 % [6]. Для молекулы Al₂ получено также межъядерное расстояние, которое составляет 2,47 Å [7]. Расчетные значения энергии диссоциации молекулы Al₂ 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_e , Å	1,818	2,47	3,016	2,139	2,612
$E_{ков}$, эВ	-3,955	-1,577	-1,136	-2,592	-2,538
$E_{ион}$, эВ	-0,827	-0,317	-0,115	-0,562	-0,291
$E_{навед.}$, эВ	-0,210	-0,161	-0,133	-0,0015	-0,017
$E_{e-д.}$, эВ	0,015	0,034	0,114	0,032	0
$E_{д-д.}$, эВ	0,175	0,017	0,065	0,027	-0,042
$E_{рез}$, эВ	4,801	-2,003	-1,204	-3,093	-2,888
$E_{эксп.}$, эВ	4,8	2,0	1,2	-3,226 _{кр.}	—
Θ_i , эВ	11,27	5,95	6,71	5,92	6,65
P_z , Кл·м, 10 ³⁰	0,574	0	0	1,464	5,396
$r_{эфф.д.}$, 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.

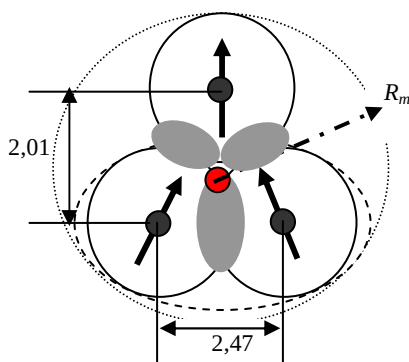


Рис. 1. Расположение атомов в трехатомной молекуле алюминия

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_3 и Ti_3 . 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 гранецентрированной 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.

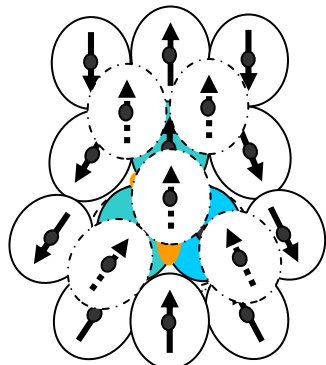


Рис. 2. Кластерная структура при взаимодействии трехатомной молекулы с отдельными атомами

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 %).

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 K.



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

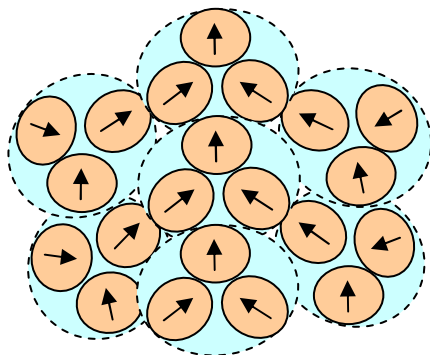


Рис. 4. Расположение трехатомных молекул в слое в процессе их взаимодействия

Взаимодействие трехатомных молекул алюминия друг с другом формируют кластер гранецентрированной структуры, как это показано на рисунке 4. Средняя энергия бинарного взаимодействия внутри кластера с учетом несимметричного распределения электронной плотности внутри трехатомной молекулы алюминия составляет $0,0872$ эВ, что соответствует температуре 1012 K, а взаимодействие между кластерами алюминия создает кластерную решеточную структуру, которая распадается при температуре плавления алюминия 934 K.

Для титана ситуация более сложная. Кластерные образования формируются не только вследствие бинарного взаимодействия между отдельными атомами, но и путем образования структур вокруг трехатомных молекул. В результате получают сложные аллотропические изменения титана в зависимости от роста или уменьшения температуры кристалла. В нормальных условиях титан обладает гексагональной плотноупакованной структурой. Общий вид кластеров алюминия и титана приведен на рисунке 5.

Молекула нитрида титана. Взаимодействие между атомами титана и азота образуют двухатомную молекулу нитрида титана. Основные исходные данные атомов азота и титана приведены в [6; 7]. На основе этих данных произведен расчет всех основных характеристик молекулы нитрида титана и получены следующие результаты: при энергии диссоциации, равной $4,8$ эВ значение межъядерного расстояния составило $1,818$ Å, что несколько меньше суммы ковалентных радиусов

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

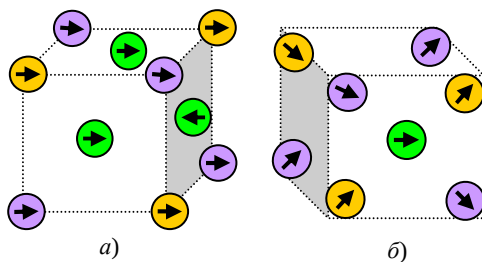


Рис. 5. Общий вид кластера:
а – алюминия; б – титана

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.

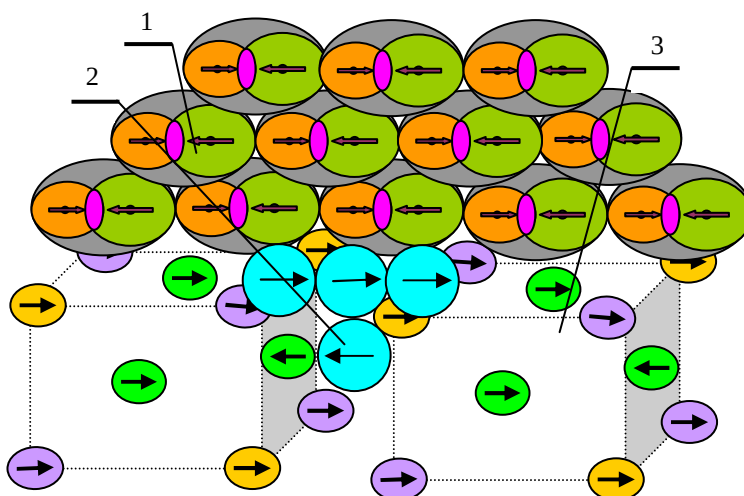


Рис. 6. Структура упрочненного покрытия на поверхности алюминия:
1 – плотноупакованный слой нитрида титана; 2 – плотноупакованный слой поверхности алюминия трехатомными молекулами титана; 3 – кластерная структура алюминия

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.

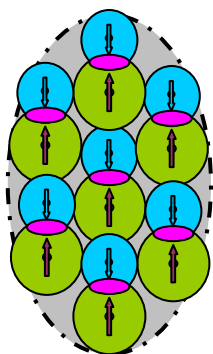


Рис. 7. Изображение кластера из нитрида титана

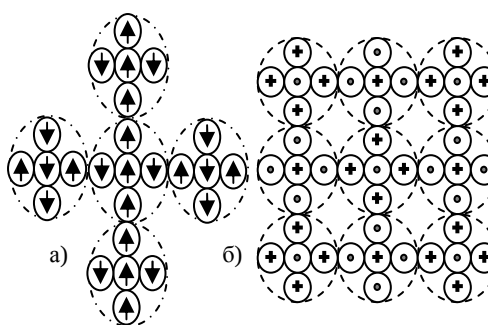
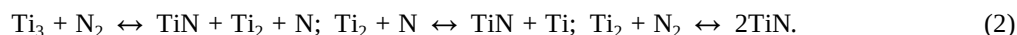


Рис. 8. Кластерная решеточная структура нитрида титана:
а – вид сбоку; б – вид сверху

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).

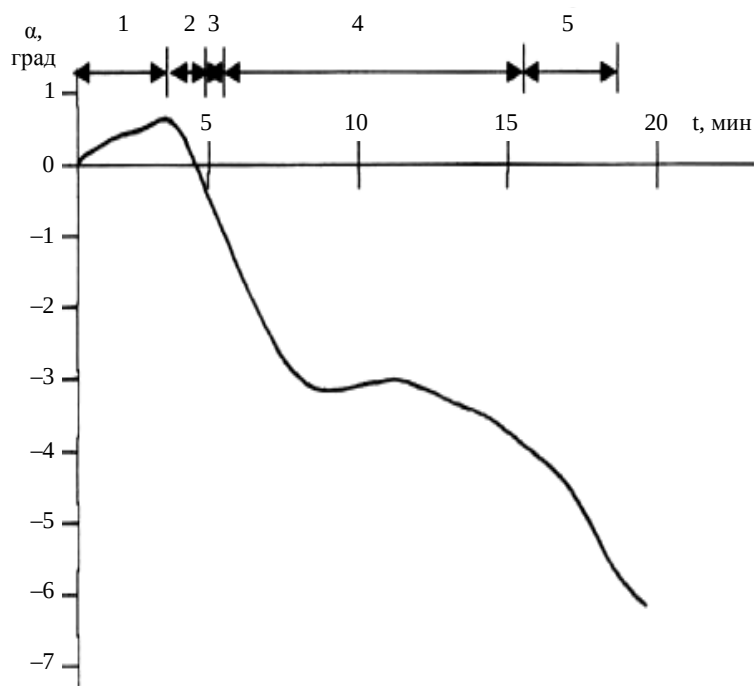


Рис. 9. Зависимость изменения деформации образца от времени формирования покрытия:

- 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 TiN или Ti_3 и таким образом увеличивать плотноупакованную структуру по толщине.

Закключение. 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 TiN или 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 «Техно-принт», 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. Серия 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 Междунар. 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.