

УДК 621.793.1
DOI: 10.12737/17315

Т.Д. Кожина, д.т.н.
(Рыбинский государственный авиационный технический
университет имени П.А. Соловьева,
152934, Ярославская область, г. Рыбинск, ул. Пушкина, д. 53)
E-mail: proectnir@rgata.ru

Расчет функциональных наноструктур покрытий на основе моделирования процесса их синтеза*

Представлена физическая модель ядерной теории распада относительно взаимодействия имплантируемых ионов наноструктурированных покрытий, осаждаемого конденсата и основы. Предложен способ создания модели и математического аппарата расчета оптимального количества слоев функциональных наноструктурированных покрытий инструментальных материалов. Расчет является основой и позволяет определить исходные данные для моделирования и управления процессом синтеза композиционных покрытий различного функционального назначения.

Ключевые слова: наноструктурированные покрытия; ядерная теория распада; метод ионно-плазменного напыления; инструмент.

T.D. Kozhina, d.en.s.,
(P.A. Solov'ev Rybinsk State Aviation Technical University,
152934, Yaroslavl region, Rybinsk, Pushkin street, 53)

Calculation of functional nanostructures of coatings, based on modeling of their synthesis

The physical model of nuclear decay theory, regarding the interaction of implanted ions of nanostructured coatings, the deposited condensate and basis. The way to create model and mathematical tool that delivers calculation of optimal quantity of layers of functional nanostructured coatings of tool materials. The calculation is a basis and allows to determine initial data for modeling and control of synthesis of compositional coatings for various functionality.

Keywords: nanostructured coatings; nuclear theory of decay; ion plasma coating method; tool.

Наиболее эффективным путем повышения износостойкости режущего инструмента является использование композиционных инструментальных материалов с функциональными покрытиями. Работа режущего инструмента происходит в условиях, характеризующихся высоким уровнем термодинамических воздействий, а также в условиях интенсивного абразивного, диффузионного и адгезионного изна-

шивания. Поэтому нанесение на его поверхность многослойных покрытий с нанометрической структурой существенно увеличивает срок службы инструмента и производительность обработки.

Наибольший потенциал для повышения эксплуатационных свойств инструмента заключается в правильном выборе и расчете свойств химического состава и структуры покрытия для конкретных условий работы, а также совершенствовании технологии формирования наноструктурированных износостойких покрытий. Данный тип покрытий формируется таким образом, чтобы внутри многомикронной пленки находилась кристаллическая структура с характерным размером кристаллов.

* Публикация подготовлена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации по проекту № 941 «Методологические основы разработки и создания функциональных наноструктур поверхностей и покрытий деталей ГТД, инструмента и технологической оснастки» в рамках базовой части государственного задания.

Вакуумные методы создания функциональных наноструктурированных покрытий на основе процессов конденсации атомов ионной бомбардировкой в сопровождении пучка ионов в последнее время широко используются при производстве высоконагруженных изделий, работающих в условиях интенсивного износа, в частности для изготовления режущего инструмента. Однако при использовании стандартных технологий плазменно-дугового осаждения покрытий возникает несколько проблем, главным образом связанных с качеством и эксплуатационными свойствами режущего инструмента с покрытиями различного состава. Во многих случаях стандартная технология синтеза не обеспечивает достаточной прочности сцепления покрытия с основой, что приводит к интенсивному преждевременному разрушению покрытия.

Проведенные в РГАТУ исследования по идентификации структуры и состава износостойких покрытий позволили создать эффективную технологию формирования покрытия однородной толщины без сколов и дефектов методом дуального магнетронного распыления с высокой ионизацией плазмы. Технология позволяет практически полностью устранить недостатки стандартных вакуумно-дуговых процессов, связанных с формированием микрокапельной составляющей и микродуг.

Синтез наноструктурированных покрытий реализуется поэтапно при использовании гаммы технологических средств на базе вакуумной камеры UniCoat 400: бомбардировки осаждаемого конденсата металло-газовыми ионами; смешивания частиц осаждаемого конденсата воздействием ассистирующего потока высокоэнергетических газометаллических ионов; понижения температуры синтеза покрытия и соответствующего сдерживания роста его зерен за счет увеличения степени ионизации металло-газовых ионов конденсируемого потока; изменения времени при планетарном перемещении рабочих поверхностей изделия относительно осаждаемого потока металло-газовых ионов.

Технология является окончательной операцией и применяется для готового к работе инструмента. После переточки инструмента его режущие свойства в определенной степени сохраняются, покрытие полностью восстанавливается при повторном проведении процесса его формирования. Снижаются затраты на приобретение нового режущего инструмента

за счет повышения его стойкости, увеличения ресурса. Появилась возможность работать на интенсивных режимах обработки, повышая тем самым производительность станочного парка. Решается проблема СОЖ за счет применения режимов сухого резания. Повышается качество обрабатываемой поверхности. Технология наиболее эффективна для труднообрабатываемых материалов. Однако и при ее реализации так же возникает ряд проблем.

Наиболее проблемным является формирование характерной для процессов конденсации ионной бомбардировкой столбчатой структуры покрытия, так как подобные покрытия относительно плохо сопротивляются изнашиванию в условиях внешнего нагружения контактных площадок инструмента для достаточно широкого диапазона условий резания. В связи с этим являются актуальными вопросы разработки и оптимизации технологии синтеза покрытий на основе процессов конденсации ионной бомбардировкой, отвечающих по составу, структуре и другим параметрам условиям термомеханического нагружения инструмента.

Управление структурой покрытий можно осуществлять путем ассистирующей импульсной бомбардировки осаждаемого конденсата ионами с энергией до 200 кэВ. При осаждении покрытий с одновременной непрерывной или импульсной бомбардировкой конденсата металлическими ионами может быть достигнуто несколько эффектов, связанных с термомеханической активацией поверхности основы (субстрата) и осаждаемого конденсата, а также перемешивания осаждаемых ионов бомбардирующими ионами, которые проявляются в виде возможностей: нанесения плотных покрытий с однородной структурой и высокой прочностью сцепления покрытия с основой, включая композитные и многослойные покрытия, без внешнего нагрева при умеренной температуре, что исключает отпуск, коробление, затупление режущих кромок инструмента; снижения внутренних напряжений в покрытии и на границах с основой; уменьшения размеров зерен материала покрытия; непрерывного легирования формируемого покрытия по всей толщине увеличения пластичности материала покрытия без изменения твердости.

Разработка модели процесса ассистируемого синтеза. Для выяснения влияния импульсного воздействия на осаждаемый конденсат высокоэнергетическими ионами металлов и газов рассмотрим физическую модель

ядерной теории распада относительно взаимодействия имплантируемых ионов, осаждаемого конденсата и основы (рис. 1).

В соответствие с принятой моделью процесса ассистируемого синтеза в результате ионной бомбардировки генерируемые ионы металла, имеющие высокую энергию, частично имплантируются в поверхность (в основу, формируемые слои покрытия и т.д.), частично распыляются по поверхности. Адсорбированные окружающие атомы газа могут десорбировать или стимулировать химическую реакцию с поверхностными атомами. При прохождении через окружающие газы некоторые из ионов нейтрализуются системой коллективных разрядов и, таким образом, не входят в эту систему. Бомбардирующий поток высокоэнергетических ионов также содержит электроны из нейтрализованного пространством разряда, которые отклоняются от пароионного потока электростатическим полем нейтрализатора в цилиндре Фарадея.

Представленная качественная физическая модель процесса ассистируемого синтеза дает возможность в первом приближении выявить основные причины и уровень влияния бомбардирующих ионов на формирование структуры слоев покрытия и состояние границ раздела основа—покрытие с учетом активного взаимодействия бомбардирующих ионов и осаждаемого конденсата.

Анализ представленной модели процесса ассистируемого синтеза позволяет оценить основные возможности процессов ассистируемого вакуумно-дугового синтеза в сравнении со стандартными процессами.

Процедуры нанесения покрытия повторяются с целью нанесения количества слоев покрытия, обеспечивающего получение объемно упорядоченной структуры. Поэтому актуальным является определение оптимального числа этих слоев. Для решения этой задачи необходимо разработать математическую модель формирования сплошности покрытия.

Разрушение газотермических покрытий происходит в основном по границе раздела покрытие—поверхность изделия или по границе между слоями, образованными за несколько проходов «распылителя». Таким образом, наиболее «слабым» является первый «монослой» покрытия, условия формирования которого характеризуются, в первую очередь, следующими средними параметрами: температурой основы; температурой и скоростью наносимых частиц.

Для вычисления указанных параметров необходимо иметь данные о вероятности попадания наносимых частиц в первый «монослой» покрытия.

Рассмотрим общий случай заполнения частицами какого-либо k -го монослоя покрытия. Получим выражение для расчета плотности ве-

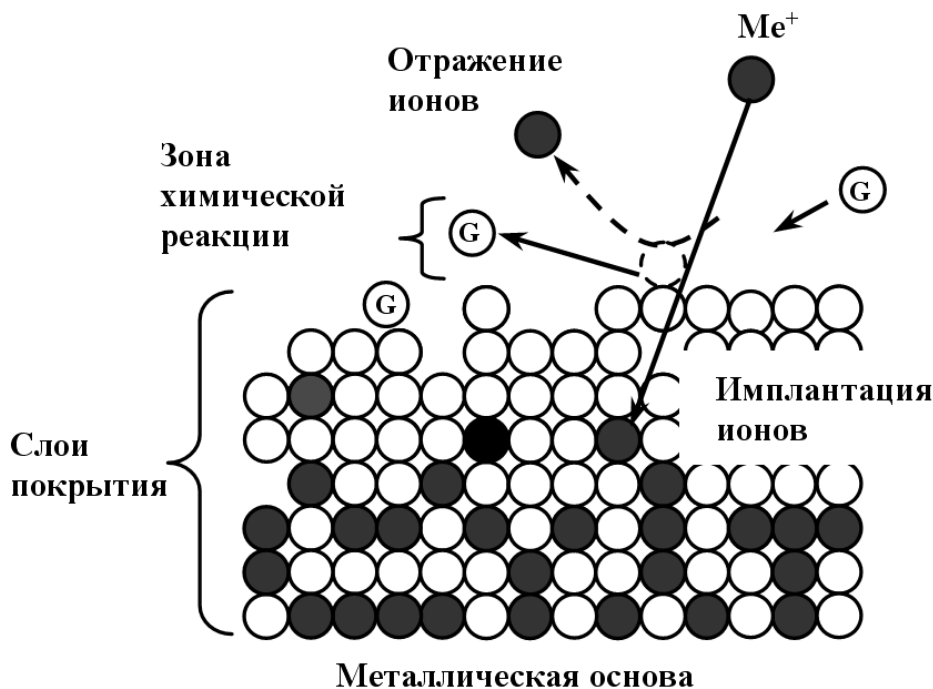


Рис. 1. Модель процесса ассистируемого синтеза: Me – ионы металла; G – атомы газа

роятности $P_{k-1}(x, y, t)$ того, что к моменту времени t попадания частицы в точку с координатами (x, y) в эту точку уже успели попасть $k-1$ частица.

Как известно, поток событий, связанный с попаданием частиц на поверхность, является стационарным пуассоновским. В результате, для вероятностей P_0, P_1, \dots, P_{k-1} в неподвижной системе координат справедлива система дифференциальных уравнений:

$$\begin{cases} \frac{dP_0}{dt} = -j_s P_0, \\ \frac{dP_1}{dt} = -j_s (P_0 - P_1), \\ \dots\dots\dots \\ \frac{dP_{k-1}}{dt} = -j_s (P_{k-2} - P_{k-1}), \end{cases} \quad (1)$$

где j_s – средняя (за единицу времени) плотность числа событий, заключающихся в попадании частицы на подложку и занимаемая ею после затвердевания некоторой средней площади.

Обозначив через γ среднее число частиц, попадающих на основу в единицу времени, для j_s можно записать:

$$j_s(x, y, t) = \gamma \bar{S} \omega(x, y, t). \quad (2)$$

Рассмотрим установившийся режим. В этом случае удобно использовать движущуюся вместе с «распылителем» систему координат:

$$\frac{dP_i}{dt} = -\vartheta \frac{dP_i}{dx'} + \vartheta \frac{dP_i}{dt'}. \quad (3)$$

Таким образом, поскольку при установившемся режиме $\frac{dP_i}{dx'} = 0$ система уравнений (1) в подвижной системе принимает вид:

$$\begin{cases} \frac{dP_0}{dx'} = \frac{j_s P_0}{\vartheta}, \\ \frac{dP_1}{dx'} = \frac{j_s}{\vartheta} (P_0 - P_1), \\ \dots\dots\dots \\ \frac{dP_{k-1}}{dx'} = \frac{j_s}{\vartheta} (P_{k-2} - P_{k-1}), \end{cases} \quad (4)$$

Для решения системы (4) воспользуемся следующими исходными условиями:

$$P_0|_{x \rightarrow \infty} = 1; \quad P_i|_{x \rightarrow \infty} = 0. \quad (5)$$

Физический смысл условия (5) очевиден: далеко впереди «распылителя» частицы, направляемые на поверхность обрабатываемого изделия отсутствуют. Последовательно интегрируя (4), с учетом (5), получаем:

$$P'_k = \frac{I'_k}{k!} \exp(-I), \quad (0 \leq k' \leq k-1) \quad (6)$$

$$I = \int_x^\infty \frac{j_s}{\vartheta} dx = \frac{\gamma \bar{S}}{2\sqrt{2\pi} \vartheta \sigma_p} \exp\left(\frac{-y'^2}{2\sigma_p^2}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{-x'}{\sigma_p \sqrt{2}}\right), \quad (7)$$

$$\operatorname{erf}(z) = 1 - \operatorname{erfc}(z); \quad \operatorname{erfc}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp(-z_1^2) dz_1, \quad (8)$$

где σ_p – эффективное сечение, характеризующее вероятность того, что при падении пучка частиц на вещество происходит его реакция. Единица измерения эффективного сечения – барн (1 барн = 10^{-28} м²).

Применительно к первому монослою покрытия зависимость (6) упрощается и принимает вид:

$$P_0 = \exp\left\{-v \exp\left(\frac{-y'^2}{2\sigma_p^2}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{-x'}{\sigma_p \sqrt{2}}\right)\right\}, \quad (9)$$

$$\text{где } v = \frac{\vartheta_0}{\vartheta}; \quad \vartheta_0 = \frac{\gamma \bar{S}}{2\sqrt{2\pi} \vartheta \sigma_p}. \quad (10)$$

Для удобства последующего анализа условий формирования первого монослоя покрытия рассмотрим более подробно комплексный параметр ϑ_0 . Поскольку

$$\vartheta = \frac{G}{m}, \quad (11)$$

где m – средняя масса частиц, а G – производительность процесса их нанесения, перепишем в следующем виде:

$$\vartheta_0 = \frac{G \bar{S}}{2\sqrt{2\pi} \vartheta \sigma_p m}. \quad (12)$$

Далее предполагаем, что наносимая частица до соударения с основой представляла собой сферу диаметром d_p . А после деформации об основу и затвердевания стала цилиндром высотой h и диаметром D . В этом случае из равенства объемов сферы и цилиндра следует:

$$D = d \left(\frac{2D}{d}\right)^{1/3} \quad (13)$$

Экспериментально установлено, что

$$h/D = 0,05 \dots 0,2,$$

а, следовательно,

$$1,5 d_p < D < 2,4 d_p,$$

т.е. D меняется незначительно. Поэтому, полагая $D \approx 2d_p$, получаем

$$\frac{\bar{S}}{m} \approx \frac{6}{\rho_p d_p} \quad (14)$$

и для ϑ_0 имеем:

$$\vartheta_0 = 1,2 \frac{G}{\rho_p \bar{d}_p \sigma_p}, \quad (15)$$

где \bar{d}_p – средний диаметр наносимой частицы до соударения; ρ_p – плотность наносимого материала.

Выражение (15) содержит легко вычисляемые экспериментально параметры и позволяет с учетом (8) рассчитать вероятность того, что частица наносимого материала попадет на подложку и займет среднюю площадь \bar{S} . Это позволяет оценить сплошность слоя и посредством математической процедуры оптимизации по эффективному сечению определить количество слоев, необходимых для формирования гетерогенной структуры покрытия.

Моделирование и расчет структуры (в данном случае количества слоев) покрытий, наносимых в процессе асистируемого вакуумно-дугового синтеза, позволяет: легировать покрытие любыми элементами (внедрения) с образованием структур (сплавов), не предсказываемых равновесными диаграммами состояния; создавать условия для обеспечения прочных адгезионных связей в системе основа—покрытие и, таким образом, повышать качественные характеристики инструмента с покрытием; резко снижать температуру рабочих процессов синтеза покрытий, различных по составу и структуре, что заметно расширяет номенклатуру инструментальных материалов, на которые можно наносить покрытия; производить легирование покрытий с контролируемыми параметрами свойствами.

Заключение

Представленная математическая модель может быть использована для различных типов наноструктурированных покрытий, в частности:

- металлических покрытий для упрочнения поверхности (например, Cr , Ni , Mo , Zr , Hf);
- сверхтвердых соединений металлов (нитриды Ti , CrN , HfN и др.), в том числе сложного состава и на основе интерметаллидов

$((TiAl)N+CrN)$; $(TiN + ZrN + CrN)$);

- композиционных многослойных покрытий со слоями нанометрической толщины (подобные структуры наиболее адаптированы к сопротивлению микроразрушению в условиях повышенных термомеханических напряжений, действия активных физико-химических процессов и имеют лучшие показатели по сопротивляемости изнашиванию в указанных условиях);
- многослойных антифрикционных покрытий с подслоем из твердого материала (TiN и др.) и твердой смазкой на поверхности.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. **Кожина Т.Д.** Свойства нанокompозитных покрытий, полученных методом магнетронного распыления / Т.Д. Кожина, А.Е. Сергеев, В.Ю. Ерошков / АКТUALNI VYMOZENOST VEDY -2011/ Dil 20/ Technickevedy/ Moderniinformativnietechnologie, 2011. С. 11 – 15.
2. **Kozhina T.** Development of nanostructured coatings for tools and tooling applied in aircraft gas turbine engine part cutting / T. Kozhina, V. Eroshkov. Journal "Scientific Israel – Technological Advantages", Vol.12, 3, 2010.
3. **Richter A.** Aluminum-titanium-nitride tool coatings continue to evolve. Cutting tool engineering. 2003. Vol.55. №1.
4. **Lina J.** Surface & Coatings Technology / JianliangLina, John J. Moorea 1, BrajendraMishraa, MalkiPinkasa,d, William D. Sproulb, J.A. , 202 (2008). 1418 –1436.
5. **Суздаев И.П.** «Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига, 2006. 592 с.

REFERENCES

1. Kozhina T.D., Sergeev A.E., Eroshkov V.Yu. Properties of nanocomposite coatings, obtained by magnetron sputtering. АКТUALNI VYMOZENOST VEDY – 2011. Dil 20. Technickevedy.Moderniinformativnietechnologie, 2011. Pp. 11–15.
2. Kozhina T. Development of nanostructured coatings for tools and tooling applied in aircraft gas turbine engine part cutting / T. Kozhina, V. Eroshkov/, Journal "Scientific Israel – Technological Advantages", Vol.12, 3, 2010.
3. Richter A. Aluminum-titanium-nitride tool coatings continue to evolve. Cutting tool engineering. 2003. Vol.55. №1.
4. Lina J. Surface & Coatings Technology / JianliangLina, John J. Moorea 1, BrajendraMishraa, MalkiPinkasa,d, William D. Sproulb, J.A. , 202 (2008). 1418 –1436.
5. Suzdalev I.P. Nanotechnology: physics and chemistry of nanoclusters, nanostructures and nanomaterials. Moscow: KomKniga, 2006.592 p.

Рецензент д.т.н. Ю.С. Степанов