

УДК 621.09

Ю.Г. Кабалдин¹, С.В. Серый², О.В. Кретинин¹, Д.В. Шатагин¹**МОДЕЛИРОВАНИЕ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ НИТРИДНЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ РЕЖУЩЕГО ИНСТРУМЕНТА НА ОСНОВЕ КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКИХ РАСЧЁТОВ**Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е.Алексеева,¹
Комсомольский-на Амуре государственный технический университет²

Разработана методология целенаправленного формирования наноструктурных нитридных покрытий для режущего инструмента путём квантово-механических расчётов. Заданный состав покрытия моделируется путём построения многокомпонентных фазовых диаграмм с использованием алгоритмов молекулярной динамики, выявления устойчивых нитридных соединений, при заданной температуре осаждения покрытия, с оценкой прочности в них межзатомной связи.

Ключевые слова: режущий инструмент, наноструктурные нитридные покрытия, квантово-механические расчёты.

Нанесение покрытий обеспечивает прочность режущей части инструмента, эффективный теплоотвод из зоны резания, низкую адгезию с обрабатываемым материалом, демпфирование и уменьшение вибрационных явлений [1, 2], причём нитридные покрытия показывают большую эффективность, чем карбидные.

В настоящее время ведущие производители режущего инструмента до 90-95 % инструмента из твердого сплава и до 60% из быстрорежущей стали выпускают с многослойными покрытиями. При производстве инструмента всё шире используют композиционные наноструктурированные покрытия. В частности, компания SandvikCoromant, которая одна из первых в мире освоила серийный выпуск сменных режущих пластин с покрытием TiC (серия GC, метод нанесения CVD) и в настоящее время является одним из мировых лидеров производства пластин из твердых сплавов с покрытием, разработала композиционно-многослойное покрытие TiC-TiN/Al₂O₃-TiCN, в котором слой TiN/Al₂O₃ состоит из нескольких субслоёв наноразмерной толщины с нанокристаллическими зёрнами. Эти пластины имеют стойкость до 2...2,5 раз выше стойкости пластин со стандартным многослойным покрытием. Ведущие разработчики покрытий для режущего инструмента, получаемых методами физического осаждения (Balzers, Cemicon, Metaplas, Leybold, Platit, Seco и др.), также разработали гамму наноструктурированных покрытий для нанесения на режущие инструменты.

Приведенные в качестве примеров исследования, показывают, что разработка покрытий проводится только эмпирическим путем. Существует также программное обеспечение по расчету распределения напряжений и температур в покрытиях методами конечных элементов. Но эти методы при малых толщинах покрытий - работают недостоверно. Однако наибольшие преимущества при обработке резанием обеспечивают именно наноструктурированные покрытия. Считается, что ультрадисперсные материалы с увеличенной площадью межзеренных границ имеют более сбалансированное соотношение между «твёрдостью», оказывающей определяющее положительное влияние на износостойкость и прочностные характеристики материала, в том числе и в условиях действия циклических термомеханических напряжений. Известно, что первопричиной разрушения материалов стандартной (микрометрической) структуры с размерами зёрен свыше $d > 1$ мкм является формирование трещин, возникающих вследствие концентрации дислокаций у различных дефектов. В материалах с размерами зёрен менее $d < 80...100$ нм проявляется иной механизм разрушения. Для подбо-

ных материалов преобладающей причиной разрушения являются процессы на межзеренных границах, что связано с меньшим или сравнимым количеством атомов в зернах по сравнению с их количеством на границах. Это сильно трансформирует межзеренное взаимодействие, приводя к торможению движения и генерации дислокаций, препятствуя зарождению, ветвлению и движению трещин вследствие упрочнения границ зерен. Дислокации в наноразмерных зернах практически не возникают из-за полного торможения на границах зерен, а сами границы начинают выполнять решающую роль в деформировании и разрушении материала, что позволяет создавать уникальные свойства нанокристаллических материалов, а при размерах зерен $d < 5...10$ нм и прогнозировать формирование субатомных нанокристаллических структур и соответствующее направленное изменение свойств материалов. *Однако как в карбидных, так и в нитридных покрытиях дислокационная структура и её роль в процессах разрушения не изучена.*

С учетом обеспечения высокой прочности адгезии между покрытием и подложкой, а также химической пассивности материала покрытия по отношению к обрабатываемому материалу, важно уметь прогнозировать высокую стойкость режущего инструмента с многослойными наноструктурированными покрытиями при любых механизмах его разрушения и изнашивания (пластическое, хрупкое, абразивное, адгезионно-усталостное, химико-окислительное, диффузионное, и т.д.). Таким образом, для покрытий, предназначенных для нанесения на режущий инструмент, чрезвычайно важен не только состав, структура, кристаллохимические и физико-механические свойства, но и длительность работы покрытий на контактных площадках инструмента до момента их разрушения (долговечность) в процессе эксплуатации инструмента. Интенсивность микро- (изнашивание) и макроразрушения сильно зависит от твердости покрытия, соответствующего соотношения между вязкостью и твердостью, прочности адгезии между слоями, покрытием и субстратом в целом. Следует отметить, что для многослойно-композиционных нанопокрытий межзеренные и межфазные границы являются зоной интенсивной диссипации энергии и отклонения трещин от направления движения, частичного или полного их торможения, что ведет к упрочнению материала. Кроме того, межзеренные границы, вносящие вклад в формирование размеров зерен и текстуру материала, могут эффективно упрочнять покрытие. Поэтому покрытия с наноразмерной структурой и многослойной конструкцией имеют существенно более длительный срок работы до разрушения.

Как отмечалось ранее, разработка и исследование многослойных покрытий усложняется вследствие малого размера зёрен покрытий, их многослойности и реализуется в основном экспериментальным путём. *Новым подходом к решению проблемы является математическое моделирование на основе квантово-механических расчётов такого инструмента с последующим изучением режущих свойств на полученных моделях.* Применение нового подхода позволяет сократить затраты на разработку механообрабатывающего инструмента в десятки раз. Полученные результаты будут использованы для разработки и дальнейшего производства современного наноструктурированного инструмента с осажденными на подложку в несколько слоев покрытиями, структура которого предварительно рассчитана под заданные задачи механообработки.

Основой для их разработки являются квантово-механические расчеты [1, 2], выполняемые на основе теории функционала электронной плотности (ТФП). Это позволило наметить целенаправленный подход к совершенствованию составов покрытий. Квантово-механические расчеты наноструктурных частиц из TiN, TiC показали, что частицы 5, 10, 15 нм обладают более высокими значениями модуля упругости, уровня Ферми и другими характеристиками по сравнению с массивными, что способствует повышению износостойкости наноструктурных покрытий. Разработаны также технологии формирования наноструктурного состояния как в нижних, так и в верхних слоях покрытия.

Нитрид титана TiN был одним из первых видов износостойких покрытий для режущего инструмента. Структура массивного нитрида титана и других тугоплавких соединений хорошо известна. Нами разработаны пространственные (сферические) конфигурации частиц TiN. Рассчитывалось распределение плотности электронных состояний (ПЭС), а также их модуль упругости.

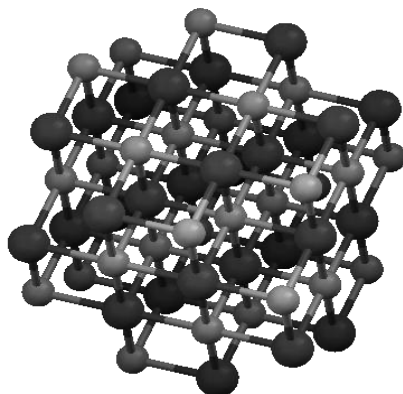


Рис. 1. Пространственная конфигурация наночастицы TiN 5нм

Все построенные плотности электронных состояний выглядят похожими на ПЭС массивного TiN, имеющего уровень Ферми около 2 эВ. Можно предположить, что природа такого сходства лежит в сходстве типа связей атомов Ti и N в наночастицах со сферической формой и с таким же типом связей, как и в объемном TiN.

На рис. 2 показана ПЭС наночастицы TiN размером 5 нм при моделировании. В табл. 1 приведены значения уровня Ферми как наночастиц, так и объемного TiN, а также сложного нитрида Ti₃AlN. Как видно из табл. 1, уровень Ферми в наночастицах с увеличением числа пар атомов титана и азота вначале возрастает, но затем интенсивность его роста (при размере более 15 нм) снижается, однако оставаясь значительно выше, чем в массивном нитриде титана.

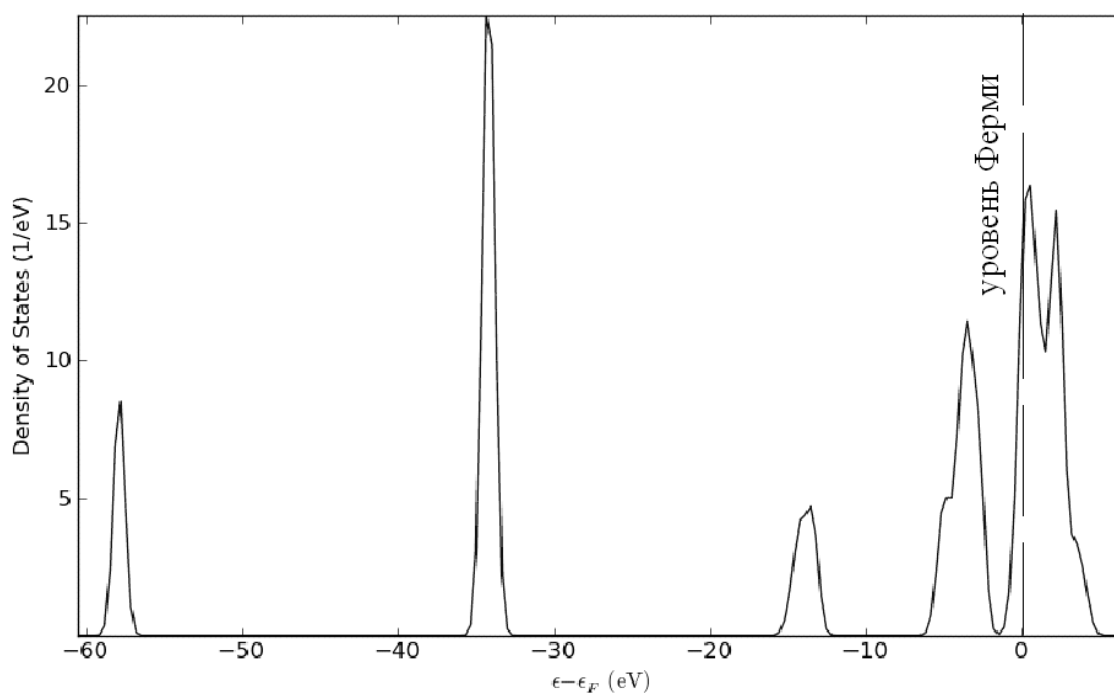


Рис. 2. Плотность электронных состояний наночастицы TiN 5нм

Таблица 1

Уровни Ферми наночастиц и объемного нитрида титана.

Наночастица	Размер частицы 3 нм	Размер частицы 5 нм	Размер частицы 7 нм	Ti3AlN-сложный нитрид	TiN объемный
Уровень Ферми (E_0), эВ	4	10	16	21	2

Модуль упругости, рассчитанный для одной из наночастиц TiN-5нм, составил 620 ГПа, что выше, чем у объемного TiN. Таким образом, нами впервые проведены расчёты наночастиц тугоплавких соединений и показано их преимущество по сравнению с объёмным нитридом титана, использующегося в качестве износостойкого покрытия. Проведенные расчеты атомных и механических характеристик показали преимущество наночастиц по сравнению с объемным нитридом титана. В этой связи, важным моментом в дальнейшем явилось исследование механизмов реализации наноструктурного состояния в покрытиях, предназначенных для широкого круга режущего инструмента [1, 2].

Установлено, что методы формирования частиц в плазме открывают возможность получать потоки частиц с размерами менее 5 нм, с узким спектром распределения частиц по размерам. Дисперсность верхнего слоя покрытия, на который осаждается последующий атомный слой, зависит от его толщины. Кроме того, как видно из табл. 1, размер наночастиц влияет на такой квантовый параметр, как сверхпроводимость. Были построены зависимости уровня Ферми тугоплавких соединений от T_c температуры сверхпроводимости различных видов тугоплавких соединений [3], использующихся в качестве покрытий, в частности, карбидов и нитридов по справочным данным, которые обладают большим разбросом, так как выполнены в разных условиях. Тем не менее выявлено, что карбиды переходных металлов обладают более низкими значениями T_c температуры сверхпроводимости, чем бинарные нитриды.

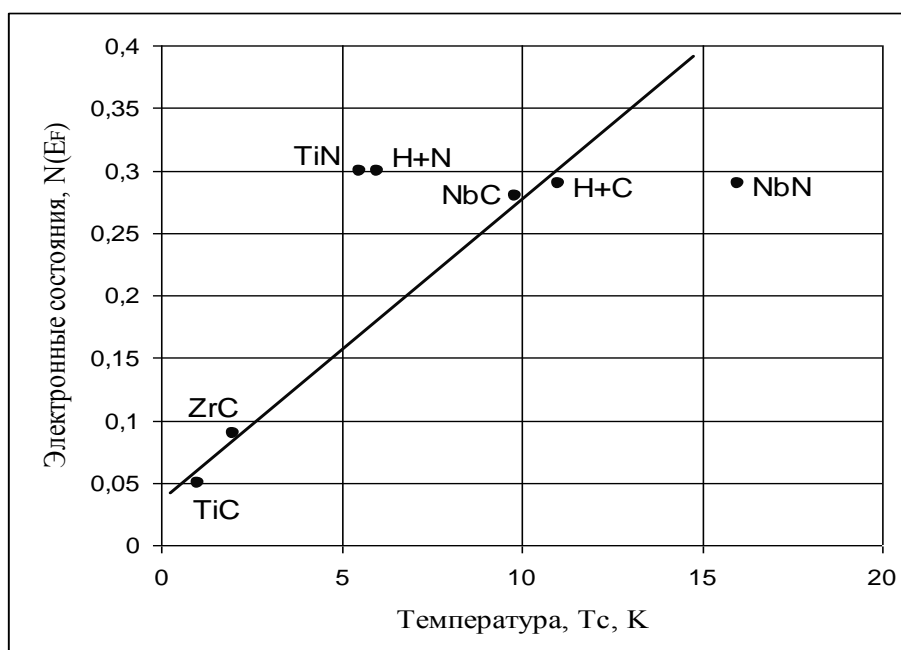


Рис. 3. Зависимость уровня поверхности Ферми тугоплавких соединений от температуры сверхпроводимости – T_c , К

Наибольшее значение температуры сверхпроводимости имеют нитриды ниобия (рис. 3). По-видимому, температуру сверхпроводимости можно увеличивать за счёт сложных

многоэлементных соединений (см., например, табл. 1). При этом, как будет показано далее, растёт и устойчивость соединений, содержащих Mo, Nb, Hf и Ta, за счёт увеличения прочности межатомной связи.

На рис. 4 приведена зависимость стойкости инструмента с покрытием толщиной 5 мкм, осаждённых ионно-плазменным напылением от температуры сверхпроводимости тугоплавких соединений, используемых в качестве покрытий.

Как видно из рис. 4, чем выше температура сверхпроводимости, тем выше стойкость инструмента. В этой связи можно констатировать, что нитридные покрытия более перспективны, чем карбидные. На рис. 5 приведена микрофотография структуры покрытия (AlTi)N, выполненная на атомном силовом микроскопе (АСМ). Анализ результатов расчёта показывает, что размеры зёрен менее 100 нм.

Энергия Ферми E_F – максимальное значение энергии, которое может иметь электрон при температуре абсолютного нуля. Энергия Ферми совпадает со значениями химического потенциала газа фермионов при $T = 0$ К, т.е. уровень Ферми для электронов играет роль уровня химического потенциала для незаряженных частиц.

Соответствующий ей потенциал $\mu = eE_F$ называют *электрохимическим потенциалом*. Таким образом, уровнем Ферми или энергией Ферми в металлах является энергия, которую может видеть электрон при температуре абсолютного нуля. Положение уровня Ферми является одной из основных характеристик состояния электронов (электронного газа) в твердом теле. В квантовой теории вероятность заполнения энергетического состояния электронами определяется функцией Ферми.

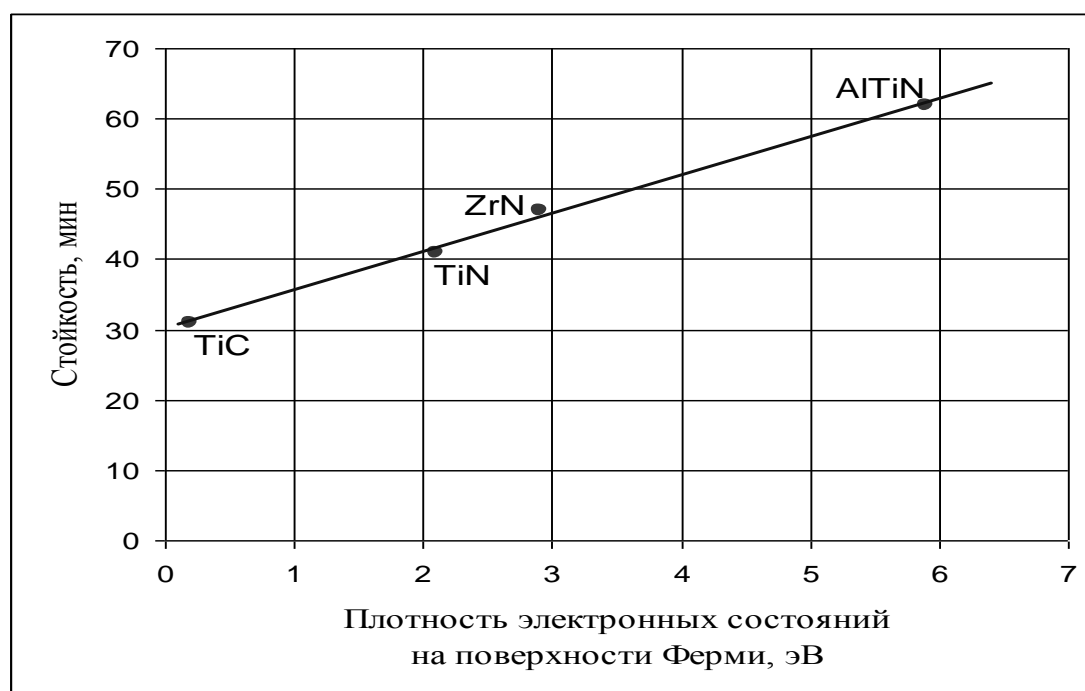


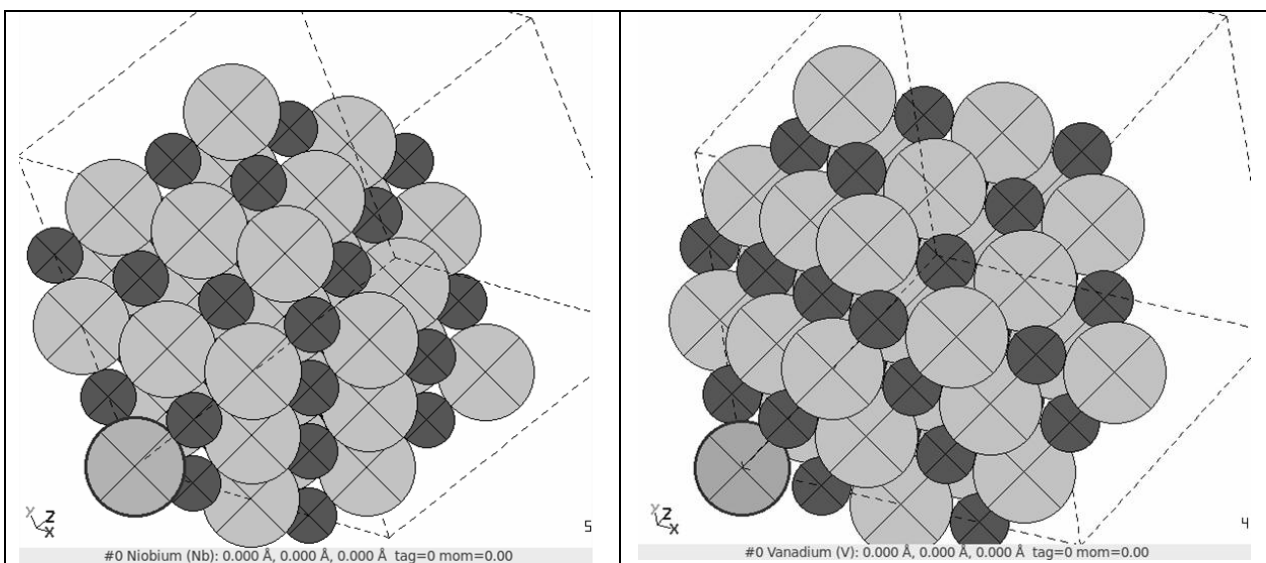
Рис. 4. Зависимость T стойкости инструмента от плотности электронных состояний на поверхности Ферми

Известно, что кубические нитриды ванадия, ниобия и тантала также являются сверхпроводниками с довольно высоким значением T_c , что объясняется для них высокой плотностью состояний на уровне Ферми и довольно большим значением константы электрон-фононного взаимодействия и, возможно, размягчением фононных мод вследствие наличия плоскопараллельных участков поверхности Ферми (нестинга).

Увеличение числа валентных электронов, т.е. переход к нитридам $Me^{VI}N$ ($Me=Cr, Mo, Nb$) приводит, при условии сохранения типа кристаллической структуры, к сдвигу уровня

Ферми в область еще более высоких плотностей состояний, что может повлечь за собой дальнейшее повышение T_c . Анализ табл. 1 позволяет сделать важный вывод, что наноструктурный размер зёрен также повышает T_c температуру сверхпроводимости тугоплавких соединений.

Отличительной особенностью кубических карбидов, нитридов и оксидов переходных металлов IV и V групп является образование ими многокомпонентных твердых растворов путем взаимного замещения атомов металлов, или неметаллов, или тех и других сразу. В таких трех- или четырехкомпонентных системах возможны разнообразные фазовые равновесия - неограниченная взаимная растворимость или ограниченная растворимость с эвтектикой, образование тройных соединений, твердофазный распад, упорядочение. Возможно также образование метастабильных фаз. Однако сведения о фазовых равновесиях, как правило, имеются только для высокотемпературной (более 1500-1800 К) области. Информация о низкотемпературных (при $T < 1300$ К) равновесиях отсутствует, хотя именно при низкой температуре возможны такие явления, как упорядочение, распад, сегрегация.



а)

б)

Рис. 5. Расчётная схема введение атома примеси ниобия (а) и ванадия (б) в суперячейку массива нитрида титана

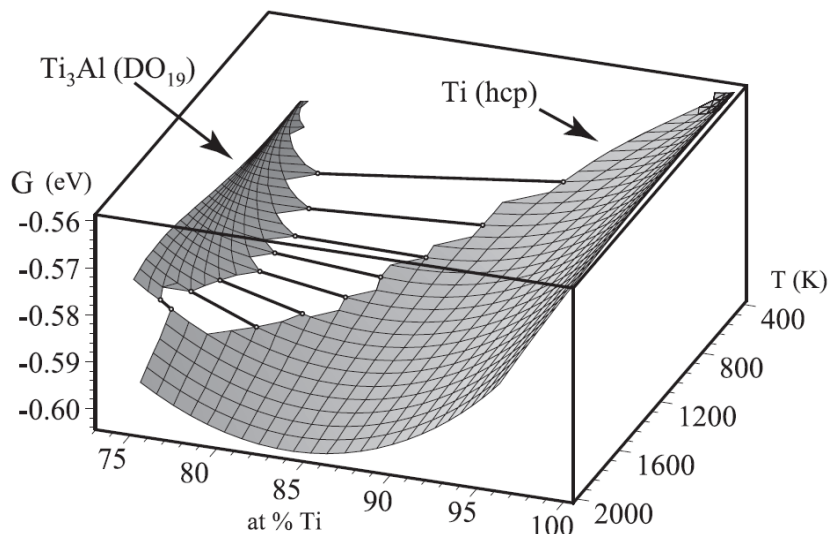


Рис. 6. Фазовая диаграмма для интерметаллидов системы Ti-Al в 3D

При расчетах использовались элементарные супер-ячейки размером 4x4x4 (рис. 5), которые были достаточного размера для оценки влияния переходных металлов (Nb, V, Mo, Mg, Ta, Zr) на свойства TiC и TiN в массиве (примесь составила около 1.5%) на их упругие характеристики (модуль упругости). Расчеты произведены по ПО (программному обеспечению) AbInit, объединенному с ПО пре- и постобработки квантово-механических расчетов AtomicSimulationEnvironment (ASE) как ASE-калькулятор [1]. Упрочнение примесями переходных металлов показало достаточно высокую эффективность, в особенности танталом Ta (прочность возросла на 29% для TiN и на 42% для TiC) и ниобием Nb (прочность возросла на 28% для TiN и на 41% для TiC). В то же время самым энергетически выгодным состоянием обладают составы с примесью хрома при сохранении значительного упрочнения (для нитрида титана+хром $E_{tot} = -186.68$ при $V = 772$ GPa, для карбида титана+хром $E_{tot} = -128.17$ при $V = 686$ GPa).

Таким образом, одним из перспективных направлений исследования материалов, наиболее приближенным к физической сути процесса структурообразования, является математическое моделирование наночастиц и их взаимодействий. Для многокомпонентных покрытий, состоящих из многих фаз и компонентов, построение фазовых диаграмм является единственным методом, позволяющим установить, сколько фаз и какие конкретно фазы образуют систему при данных значениях параметров состояния. Каждое реально существующее состояние системы на диаграмме состояния изображается так называемой фигуративной точкой; областям существования одной фазы отвечают участки пространства (на трехмерных диаграммах состояния) или плоскости (на двухмерных диаграммах состояния), условиям сосуществования фаз соответствуют поверхности или линии; изменение фазового состояния системы рассматривается как распределение фигуративных точек на диаграмме состояния. На рис. 6 представлена фазовая диаграмма интерметаллидов в системе Ti-Al в 3D формате. Как отмечалось ранее, существующие фазовые диаграммы наиболее изучены в высокотемпературной области. Метод молекулярной динамики позволил изучить её в широком диапазоне температур. Анализ относительного расположения объемных участков, поверхностей, линий и точек, которые образуют диаграмму состояния, позволяет однозначно и наглядно определять условия фазового равновесия, появления в системе новых фаз и химических соединений, образования и распада структур. Получено пространство состояний интерметаллидов семейства Ti-Al, широко применяемых в качестве упрочняющего покрытия при их формировании в камерах ионно-плазменных, магнетронных и т.д. установках, с участием реакционного газа (азота).

Наряду с нитридами TiN, AlN, в системе Al-Ti-N выявлены устойчивые состояния конфигураций интерметаллидов типа Ti₃AlN, Ti₄AlN₃ и др. в диапазоне определенных температур и концентраций путем расчета и построения фазовых диаграмм, применения молекулярной динамики и оценке общей энергии. Появляется возможность на основе полученных результатов рекомендовать к производству покрытия, содержащие наиболее устойчивые и оптимальные по энергетическим параметрам нитридные конфигурации. Например, пространственная конфигурация интерметаллида Ti₃AlN, наноструктурное состояние которого имеет высокое значение уровня Ферми (табл. 1), свидетельствует о высокой температуре сверхпроводимости.

Другим важным моментом при осаждении покрытий является моделирование контактных процессов на границе подложка-покрытие. Дело в том, что до настоящего времени не известна роль как связующей (кобальта), так и карбидной фазы, в частности, карбида вольфрама WC, в прочности соединения покрытия с подложкой.

Таблица 2

Расчетные значения общей энергии в системах

Система	WC-Al	Co-Al	Co - Fe	Co-Ti	Ti ₃ AlN
E, а.е.	-	31,09	32,6	33,85	87,37

Наилучшие результаты при расчетах (табл. 2) достигнуты при поиске минимума энергии связи Co с Al, Co с Fe, а также Co с Ti. Здесь обеспечивается наибольшая сходимость расчетов межатомных взаимодействий. При расчете взаимодействий карбида вольфрама с алюминием и титаном при переборе возможных пространственных атомарных конфигураций сходимости не достигнуто. *Таким образом, межатомное взаимодействие элементов покрытия на подложке происходит с атомами кобальтовой фазы. При этом взаимодействие атомов титана с кобальтовой фазой осуществляется с большей интенсивностью. Это объясняет низкую обрабатываемость титановых сплавов.*

При электронно-микроскопических исследованиях тонких фольг на просвет установлено, что зёрна нитридов TiN содержат дислокации, что вызывает их хрупкость (растрескивание). В зёрнах двухкомпонентного нитрида (AlTi)N дислокации в них уже отсутствуют, они меньше и располагаются на границах зёрен. Если однослойное покрытие TiN имеет столбчатую структуру, то двухэлементное покрытие системы Al-Ti-N, содержащее такое соединение, как Ti₃AlN, уже состоит из икосаэдральных зёрен. *Таким образом, атомные, дислокационные и электронные характеристики тугоплавких соединений могут быть удобным критерием для поиска потенциально перспективных материалов с высокими температурами перехода в сверхпроводящее состояние, а следовательно, и для износостойких наноструктурных покрытий. В этой связи, как показывают исследования, покрытия должны быть многослойными. Верхние слои необходимо формировать многокомпонентными и они должны содержать такие элементы, как Mo, Nb, Hf и т.д., что будет обеспечивать рост температуры сверхпроводимости, который также связан с наноструктурным состоянием зёрен.*

Расчёты различных пространственных структур элементов подложки из WC-Co с другими элементами показали, что в состав нижних слоёв покрытия следует вводить нитриды алюминия, титана и др. Квантово-механические расчёты показывают, что должен быть матричный (основной) элемент, а вводимые другие элементы, в частности, по технологиям PVD, при испарении катодов, должны иметь строго определённый процент для обеспечения высоких функциональных свойств покрытия. Расчёт общей энергии межатомной связи в карбиде WC показал, что она составляет 78,84 а.е. (атомных единиц), а в интерметаллидах Ti₃AlN и Ti₄AlN₃ - 87,37 и 92,16 соответственно. Для сравнения энергия связи в Al₂O₃ только порядка 38,55. Из анализа их атомных пространственных структур, различие в прочности межатомного взаимодействия следует связать с формой частиц в покрытии. Это свидетельствует также о том, что, *во-первых*, оксид алюминия (корунд) имеет более низкую энергию диссоциации, хотя его и используют в качестве покрытия, а *во-вторых*, для формирования таких устойчивых сложных соединений, как Ti₃AlN, необходимы как высокая температура испарения катодов в магнетронных и ионно-плазменных установках, так и определённое соотношение (концентрация) элементов Ti и Al, формирующих покрытие. Формирование более устойчивых сложных нитридов Ti₃AlN, имеющих и высокий уровень Ферми (табл. 1), указывающий на высокую энергию связи (табл. 2) и T_c температуру сверхпроводимости, термодинамически не возможно. Интерметаллид Ti₄AlN₃, как показывают исследования, формируется ещё при больших температурах осаждения. Их формирование будет, как показывают исследования, обеспечиваться только при ионно-плазменном осаждении покрытий по технологии КИБ, позволяющим осаждать покрытия при температуре выше 500° C. *Таким образом, квантово-механические расчёты дают возможность строить фазовые диаграммы в широком диапазоне температур с использованием алгоритмов молекулярной динамики и на её основе выбрать как состав наноструктурного покрытия, так и рассчитать устойчивость атомных структур, формирующих его зёрна по энергии межатомной связи, а также определить и технологию его осаждения.*

Библиографический список

1. **Кабалдин, Ю.Г.** Оптимизация составов и функциональных свойств наноструктурных покрытий для режущего инструмента методом функционала электронной плотности / Ю.Г. Кабалдин, С.В. Серый // Вестник машиностроения. 2011. № 5. С. 32-36.
2. **Кабалдин, Ю.Г.** Моделирование процесса трения и смазки на основе квантово-механических расчётов / Ю.Г. Кабалдин, С.В. Серый, А.А. Уткин // Вестник машиностроения. 2012. №2. С. 35-38.
3. **Самсонов, Г.В.** Тугоплавкие соединения: справочник / Г.В. Самсонов, В.М. Веницкий. – 2-е изд. – М.: Металлургия, 1976. – 560 с.

Yu.G. Kabaldin¹, S.V. Sery², O.V. Kretinin¹, D.V. Shatagin¹

SIMULATION OF THE STRUCTURE AND NITRIDE COATINGS FOR CUTTING TOOLS BASED ON QUANTUM- MECHANICAL CALCULATIONS

Nizhny Novgorod state technical university n.a. R.E. Alexeev¹,
Komsomolsk-on-Amur state technical university²

Objective: To develop a methodology of choice for the deposition of nitride coatings on cutting tools based on quantum-mechanical calculations

Research methods: the method of density functional theory, and electron- microscopic study. The specified structure is modeled by constructing a multiphase diagrams using algorithms for molecular dynamics, identification of stable nitride compounds at given temperature deposition of the coating, with the evaluation of safety in their interatomic bonding.

The results of research is to develop a methodology enables selection of the coating structure without the expensive durability tests for a wide range of processed materials.

Conclusion: The developed methodology allows for a focused selection of the optimal composition of the coating based on the modeling of deposition coatings for cutting tools.

Key words: cutting tools, nanostructured nitride coating, quantum-mechanical calculations.