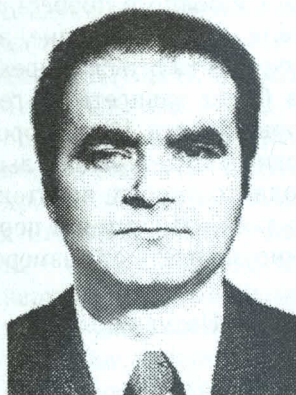


УДК 621.9

В. С. МУХИН

ПЕРСПЕКТИВЫ СОЗДАНИЯ НАНОТЕХНОЛОГИЙ МОДИФИЦИРОВАНИЯ И ОЦЕНКИ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ

Применительно к поверхности технических объектов рассматриваются варианты создания нанотехнологий модифицирования поверхностного слоя при использовании ионной имплантации и вакуумной ионно-плазменной конденсации. Показана необходимость определения физико-химических свойств металла поверхностного слоя нанометрических размеров с помощью нанотехнологий. *Нанотехнологии, ионная имплантация, ионно-плазменные покрытия, наноиндентирование, физико-химические свойства металла*



**Мухин
Виктор Сергеевич**

профессор кафедры технологии машиностроения. Засл. деятель науки и техники РБ и РФ. Чл.-кор. и. о. акад.-секр. отделения техн. наук АН РБ. Дипл. инж.-механик (УАИ, 1962). Д-р техн. наук (защ. в МАИ, 1975). Исследования в области повышения прочности, надежности и долговечности деталей технологическими методами; разработки новых технологий.

Критические (как их сейчас называют) технологии и новые материалы всегда играли решающую роль в истории развития человеческого общества: можно обнаружить кардинальные отличия века каменного от бронзового, века пара от века электричества и др. Эксперты утверждают, что XXI век будет веком нанонауки (как совокупности знаний о свойствах материала в нанометровом масштабе размеров) и нанотехнологий — как искусства создавать и управлять объектами с размерами от долей до сотен нанометров. Не случайно уже в 2002 году на наноисследования только в США было потрачено около 1,5 млрд долларов (это в три раза больше, чем бюджет всей фундаментальной науки в России). Специалисты считают также, что по сравнению с сегодняшней тотальной компьютерной революцией последствия нанотехнологической революции будут обширнее и глубже.

На рис. 1 применительно к такому техническому объекту, как поверхность детали, показан принципиальный базис нанотехнологии получения наноструктурированного материала поверхности. Основным фундаментом являются физика и химия. При этом нанотехнология подразумевает интеграцию фундаментальных знаний в области физического материаловедения, химического синтеза и высокотехнологичных способов получения наноструктурированных материалов. К этим способам применительно к поверхности можно отнести ионную имплантацию и вакуумно-плазменную конденсацию веществ в (или на) поверхность. При этом реализуется один из принципов нанотехнологии: создание объекта осуществляется не «сверху-вниз» (например, когда при формообразовании снимается припуск с заготовки), а «снизу-вверх», когда поверхность «достраивается» до необходимых размеров детали [1, 2].

Следует отметить, что получение материала с нанометрическими размерами структурных составляющих не самоцель. Установлено, что чем меньше частица (молекулы, атомные класте-

ры и др.), тем сильнее проявляются квантовые свойства; однако резкое изменение свойств наночастиц по сравнению с макрообъемами для одного и того же материала наступает задолго до проявления квантовых закономерностей — при размерах 10 ... 100 нм.

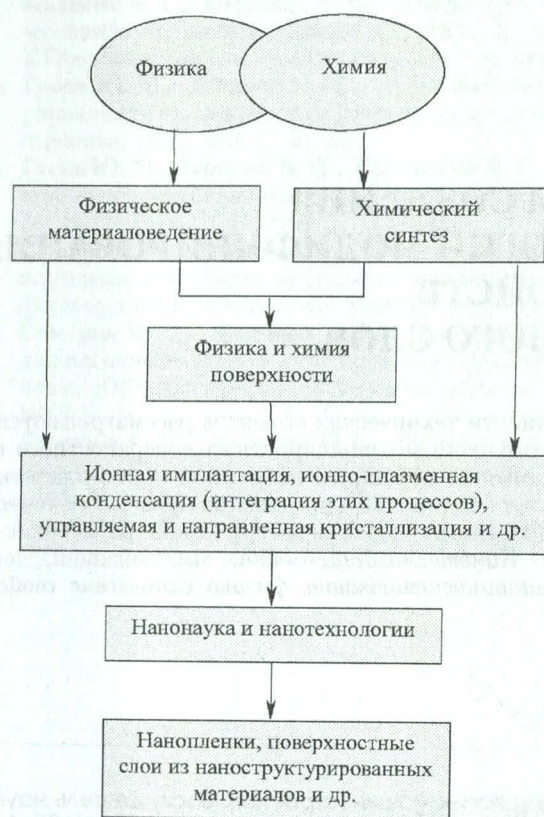


Рис. 1. Принципиальный базис нанотехнологии получения наноструктурированного материала в поверхностном слое

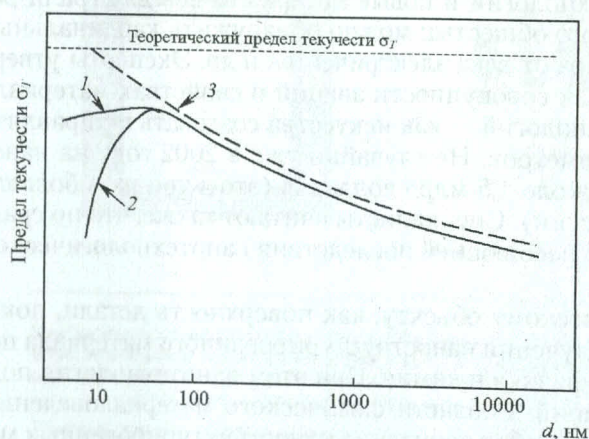


Рис. 2. Зависимости предела текучести от размера зерна в материале: 1 и 2 — экспериментальные зависимости для различных материалов; 3 — закон Петча–Холла

Причин появления размерных эффектов несколько. Например, с уменьшением размера зерна (наночастицы) доля атомов, находящихся в приповерхностном слое, возрастает. Кроме этого, в результате ненасыщенности связей на поверхности наночастицы может произойти атомная перегруппировка; это приведет к изменению расположения атомов. Но поскольку свойства атомов, находящихся на поверхности, отличаются от свойств «объемных», то вышесказанное в определенной мере может быть объяснением наличия размерного эффекта. Можно также отметить, что в любом явлении переноса (например, теплопроводность, диффузия, пластическая деформация), носитель имеет некоторую эффективную длину свободного пробега. Если размер частицы (зерна) будет во много раз больше длины свободного пробега, то продвижение носителя (или рассеяние, захват, гибель) будет осуществляться в пределах объема и слабо будет зависеть от геометрических факторов объекта. И, наоборот, если размер наночастицы будет значительно меньше длины свободного пробега носителя, то ситуация кардинально изменится и перенос будет существенно зависеть от размеров нанобъекта.

Согласно уравнению Петча–Холла

$$\sigma_T = \sigma_0 + K/\sqrt{d}$$

предел текучести σ_T увеличивается с уменьшением размера зерна d . Однако в настоящее время выяснилось, что в области $d < 50$ нм зависимость «перестает работать». Из рис. 2 видно, что начиная примерно с 50 нм закон Петча–Холла нарушается: с уменьшением наночастиц прочностные свойства снижаются; для различных материалов это снижение различно. В самом общем виде изменение физико-химических свойств материала в зависимости от масштаба параметров структуры приведено на рис. 3. Как следует из приведенных данных, различные материалы по-разному ведут себя (с точки зрения физических характеристик) с уменьшением размера зерен структуры: возможен синусоидальный характер — кривая 2, возможно возрастание характеристик с насыщением — кривая 1, или может наблюдаться рост характеристик с максимумом при некотором значении наноструктуры — кривая 3.

Эти данные свидетельствуют о том, что служебные свойства материала существенно зависят от размера зерна и что для различных по природе веществ и материалов это влияние различно, особенно в диапазоне $d \leq 500$ нм.

К специальным методам создания наноструктуры относятся интенсивная пластическая деформация — равноканальное угловое прессование, деформация кручением в условиях высокого давления и др. В отличие от этих специальных методов определенный интерес представляют традиционные технологии формообразования, которые основаны на пластической деформации и разрушении (например, при срезании слоя лезвийным инструментом или абразивным зерном) или технологии деформационного упрочнения (например, алмазное выглаживание, дробеструйное упрочнение). Ввиду малости локальной области и чрезвычайно высокой скорости и степени деформации в металле поверхностного слоя протекают кардинальные структурно-фазовые изменения [3]. Из рис. 4 следует, что при обычном фрезеровании замка турбинной лопатки интерметаллидная γ' -фаза $Ni_3(Al, Ti)$, имеющая в исходном состоянии размер $d = 0,2 \div 2$ мкм на глубине от поверхности 2 ÷ 5 мкм раздроблена настолько, что выявить ее размеры электронной микроскопией (при увеличении до 10000) достаточно точно не удается; экспертная оценка — это ≤ 100 нм. Следует сказать, что в поверхностном слое, измеряемом не микрометрами, а нанометрами, дробление зерен структуры еще интенсивнее. С высокой степенью вероятности можно считать, что некоторый приповерхностный слой переходит в наноструктурное состояние. Формированием значительных сжимающих остаточных напряжений при пластической деформации и эффектом Петча–Холла, видимо, можно объяснить тот факт, что в определенных температурно-ресурсных зонах возможно значительное повышение прочности материала при реализации технологий, основанных на пластической деформации.

И вместе с тем данные рис. 3 показывают, что к различным металлическим материалам (по химическому и структурно-фазовому составу и др.) следует проявлять осторожность, ибо измельчение зерен в ряде случаев может привести к отрицательным последствиям с точки зрения прочности материала. Но поскольку при всех основных технологических способах формообразования наибольшая степень пластической деформации имеет место в тонком приповерхностном слое — до 1 мкм, то следует, что необходимо знать свойства слоя металла толщиной $1 \div 1000$ нм. Именно в этом слое атомарные процессы, происходящие в тонких приповерхностных слоях и приводящие в том числе к образованию несплошностей и трещин атомного масштаба, определяют служебные свойства изделия, его долговечность, хи-

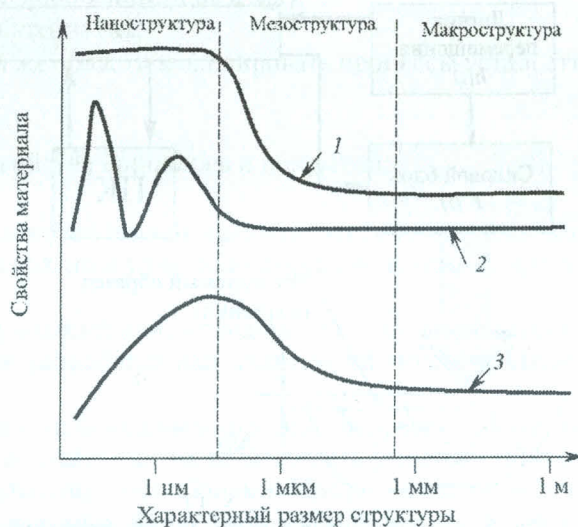


Рис. 3. Примеры изменения свойств материалов в зависимости от параметров структуры (пояснения в тексте)

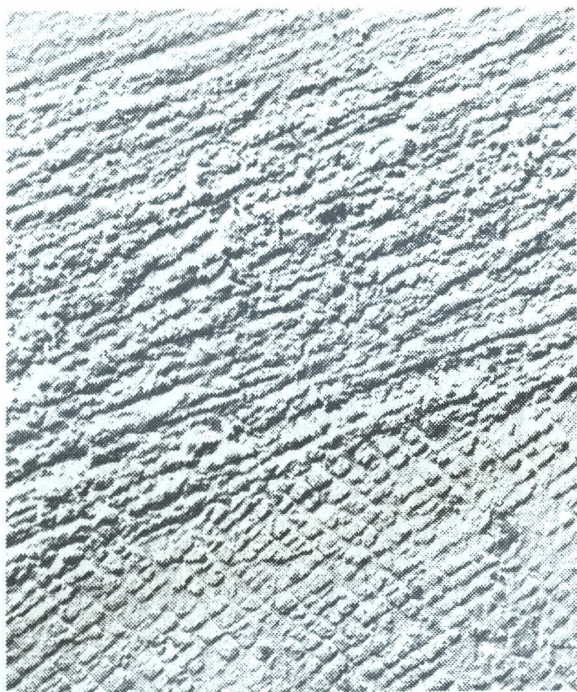


Рис. 4. Изменение структуры по глубине поверхностного слоя (пояснения в тексте)

мическую активность, эмиссионную способность и др. Несмотря на это, следует признать, что физико-химические свойства металла поверхностного слоя указанной толщины мы не знаем.

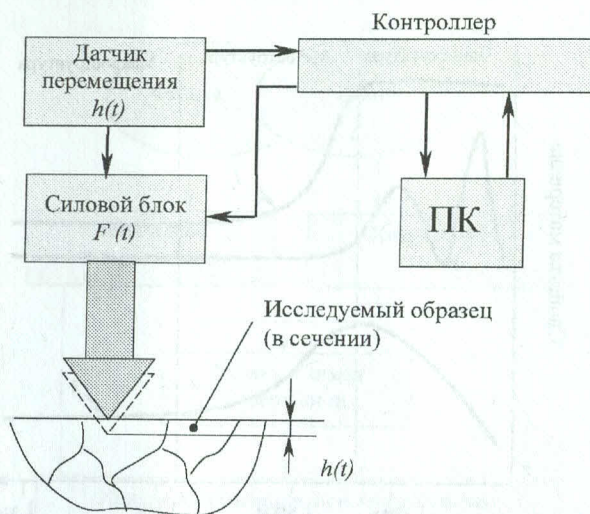


Рис. 5. Принципиальная схема нанотестирования поверхности

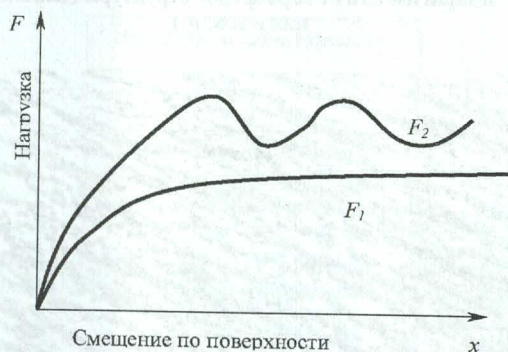


Рис. 6. Типичные диаграммы «сила-перемещение» при наноскрабировании $F_2 > F_1$

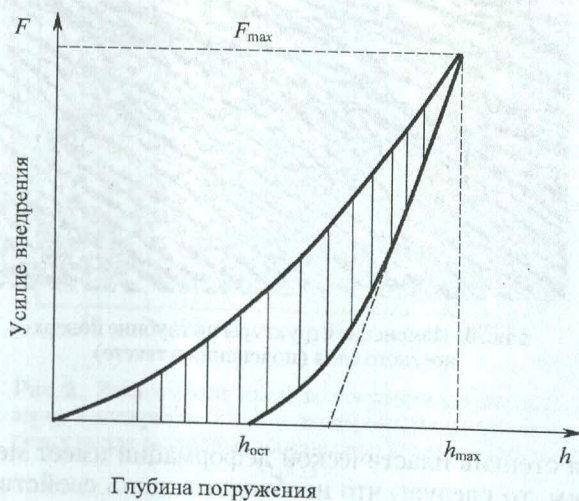


Рис. 7. Диаграмма «усилие внедрения-глубина погружения» при наноиндентировании (схема)

При конструировании и инженерных методах расчета используется хорошо разработанная континуальная теория сплошных сред. Процессы упрочнения, разупрочнения и разрушения и др. изучаются феноменологически на макроуровне, что приводит к усреднению характеристик. Например, при исследовании остаточных напряжений рентгеноструктурным методом вследствие проникновения рентгеновских лучей на глубину $2 \div 10$ мкм происходит усреднение напряжений в слое этой толщины, хотя хорошо известно, что в пределах этого слоя имеет место значительный градиент напряжений. Или трудоемкие микромеханические испытания плоских образцов толщиной всего $20 \div 30$ мкм, хотя и дают некоторую информацию о механических свойствах металла поверхностного слоя, но также следует признать, что это достаточно грубое усреднение, ибо в пределах 30 мкм по глубине детали в несколько раз меняется интенсивность деформации (при технологическом воздействии), величина технологических напряжений и др.

Из сказанного следует, что реальные физико-химические свойства металла поверхностного слоя толщиной $1 \div 1000$ нм могут быть определены по «правилам» наноматериаловедения, используя нанотехнологии — сканирующие туннельную и атомно-силовую микроскопию, наноиндентирование (индентор движется по нормали к поверхности), наносклерометрию (индентор движется по касательной к поверхности). Приведенные технологии исследования приповерхностных слоев используют атомно острые иглы, локализирующие воздействие в объемах с нанометровыми размерами.

Нанотестеры конструктивно содержат силовой блок, реализующий внедрение индентора в испытываемый материал, датчики перемещения индентора, сканирующее устройство, контроллер для управления всеми узлами, персональный компьютер (рис. 5). В качестве инструмента применяется трехгранная алмазная пирамида Берковича. Метод основан на программируемом приложении к индентору ультрамалых усилий и регистрации силы сопротивления F от глубины внедрения в поверхность или тангенциального перемещения. Типичная диаграмма при наноскрабировании схематично показана на рис. 6. В случае наноиндентирования диаграмма «усилие внедрения-глубина погружения» представлена на рис. 7.

Обработка таких диаграмм позволяет:

- оценить сопротивление упругопластическому деформированию в наноконтакте;
- определить твердость;
- оценить упругопластические характеристики материалов, не поддающихся пластическому деформированию (карбиды, нитриды, бориды, карбосилициды и др.);
- исследовать свойства фаз в многофазных материалах;
- при многократном нагружении одной и той же области моделировать процессы усталости металла в наноприповерхностных слоях;
- определять модули упругости;
- определять прочностные и пластические свойства нанослоев и покрытий;
- оценивать внутренние напряжения и др.

Использование наноиндентирования позволяет не только оценить фактические физико-механические свойства металла поверхностного слоя, но и узнать, до каких пор можно опираться на данные, полученные в макроопытах.

Наравне с созданием и применением нанотехнологий для исследования свойств тонких поверхностных слоев важное значение имеет также разработка нанотехнологий модифицирования поверхностей с созданием наноструктур.

Особый интерес представляет ионно-лучевая имплантация и создание на основе этого процесса нанотехнологий. Во-первых, сам процесс воздействия на поверхность (модифицирование) осуществляется наночастицами — ионами, атомами, электронами. Процесс с высокой точностью контролируется таким образом, что возможно «введение» заданного количества химического элемента в поверхность обрабатываемой детали. Во-вторых, слои с измененным химическим составом варьируются в широких пределах и составляют толщины, измеряемые нанометрами; и, в-третьих, большое число равномерно распределенных по объему ионов имплантанта вследствие химических реакций и «самосборки» образуют в поверхностном слое ультрамелкодисперсные частицы новой фазы с нанометрическими размерами.

На рис. 8 в качестве примера приведена исходная структура титанового сплава ВТ9 и структура после имплантации в поверхность ионов азота при энергии 40 КэВ и дозе 10^{17} см⁻². Видно, что происходят кардинальные изменения структуры в сторону измельчения фазовых составляющих (при «передозировке» возможен переход кристаллической структуры в аморфную).

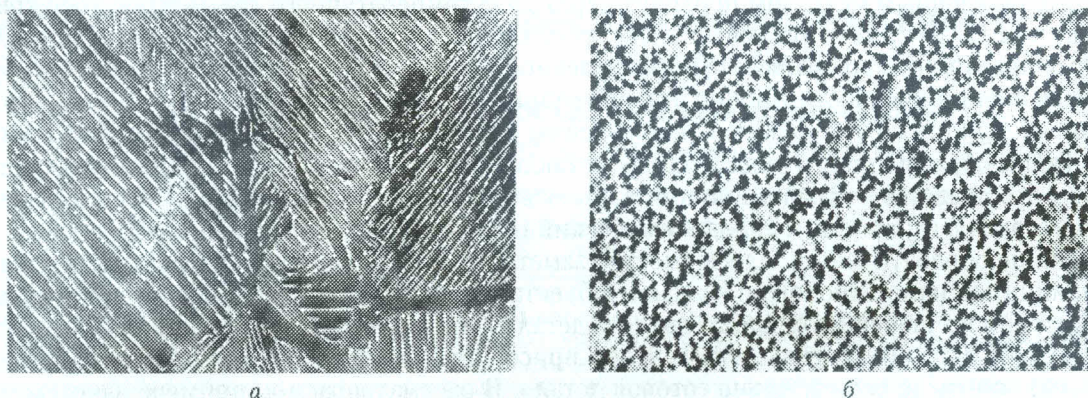


Рис. 8. Исходная структура сплава ВТ9 (а) и структура после имплантации ионов азота (б) (пояснения в тексте)

При имплантации в титановый сплав ионов азота, углерода и бора (реакционно активных веществ) в поверхностном слое толщиной до 1250 Å обнаружены ультрамелкодисперсные фазы TiN, TiC и TiB₂ размерами 20 ... 60 нм (по данным проф. А. М. Смыслова [4]). Равномерно распределенные по объему эти фазы обеспечивают кардинальное увеличение усталостной прочности лопаток газотурбинных двигателей (при толщине нанослоя всего 125 нм). Высказываются несколько факторов, объясняющих это увеличение прочности и долговечности: фазовое

упрочнение, твердорастворное и дислокационное упрочнение, формирование сжимающих напряжений и др. Вместе с тем использование такой нанотехнологии, как наноиндентирование, позволило бы оценить истинные физико-механические и пластические свойства металла поверхностного слоя, что, в свою очередь, позволило бы не косвенно, а напрямую «связать» прочность нанослоя поверхности с прочностью всего макрообъема (детали).

В качестве нанотехнологии может быть рассмотрен новый метод вакуумно-плазменной конденсации веществ на поверхности конструкционных материалов [5]. Метод позволяет локально и дозированно осуществлять нанесение нанослоев различных веществ на поверхность образца (детали). За счет изменения скорости вращения и числа оборотов образца вокруг оси приспособления и вращения приспособления вокруг оси вакуумной камеры при прохождении поверхности образца через пучки заряженных частиц нескольких источников ионов возможно нанесение слоев различных толщин с различным химическим составом. В рассматриваемом примере осуществлялось чередование осаждения ионов титана, углерода и кремния. Были получены покрытия общей толщиной 2 мкм, состоящие из 120 нанослоев (толщина нанослоя 16 нм), и 3 мкм, состоящего из 600 нанослоев (толщина нанослоя 5 нм). Следует отметить, что образование конденсированного покрытия осуществлялось при постоянной бомбардировке поверхности ионами аргона. Установлено, что в данных термодинамических условиях (на атомарном уровне) в процессе конденсации веществ на поверхность происходит синтез новых фаз — TiC , Ti_2C , SiC , Ti_8C_5 , TiSi_2 , Ti_3SiC_2 , $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}$ и др. нанометрических размеров. Таким образом, наноструктура образуется не только из нанослоев, но и из новых наночастиц. Поскольку известно, что карбиды, силициды и карбосилициды металлов (в данном случае титана) обладают высокой прочностью, твердостью и коррозионной стойкостью, то образцы (детали) с таким покрытием демонстрируют высокие эксплуатационные свойства. В связи с тем, что в данном слое присутствует в виде наноструктурной составляющей чистый титан, то покрытие обладает высокими адгезией и пластическими свойствами.

В определенной мере к нанотехнологии можно отнести и технологию получения отливок лопаток турбин ГТД с однонаправленной монокристаллической структурой (реализуется контролируемая и управляемая кристаллизация) [6]. Создание таких деталей связано с тем, что в процессе ползучести при эксплуатационных температурах разупрочнение материала связано со стоком вакансий и дислокаций к границам зерен, ориентированных перпендикулярно к действующим напряжениям. Уменьшение площади границ зерен или вообще их ликвидация приводят к повышению физико-механических свойств.

При получении монокристаллической отливки используется затравочный кристалл. Форма с расплавленным металлом проходит через поле температурного градиента в зоне кристаллизации ($2 \dots 9^\circ\text{C}/\text{мм}$); это обеспечивает рост кристалла со скоростью $3 \dots 10$ мм/мин. Затравочный кристалл устанавливается с определенной кристаллографической ориентацией — $[001]$. С точки зрения прочности именно эта ориентация обеспечивает наибольшую прочность охлаждаемых лопаток по отношению к направлению рабочих напряжений (вдоль оси лопатки).

Таким образом, полученная деталь изготавливается не путем удаления припуска с заготовки, как это делается по традиционной технологии, а как бы «выращивается» из сложноребраванного расплава; при этом аэродинамический профиль (перо лопатки) в последующем практически не обрабатывается. Здесь уместно заметить, что в данном случае выдерживается один из принципов нанотехнологии: создание объекта идет не сверху вниз (снятие припусков с заготовки вплоть до окончательного размера детали), а снизу вверх — от затравочного кристалла происходит «строительство» детали путем присоединения наночастиц расплава (атомы, молекулы) вплоть до окончательного готовой детали. В рассматриваемом примере нанотехнология предусматривает получение не наноструктурированного материала, а, наоборот, — получение детали из одного кристалла с заданной кристаллографической ориентацией.

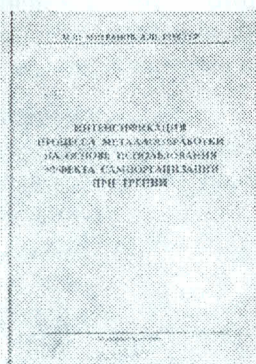
Как видно из приведенных примеров, нанотехнологии относятся к числу наукоемких технологий; весьма важным обстоятельством является то, что при их разработке и реализации необходимо участие специалистов различного профиля. Применительно к рассматриваемой проблеме (модифицирование поверхности и оценка свойств поверхностного слоя) необходимо решать широкий спектр задач, связанных с физикой плазмы и плазменными источниками, физическим материаловедением, механикой многофазных систем, управлением и др. Иными словами, создание нанотехнологий возможно только на основе интеграции фундаментальных знаний и высокотехнологичных способов производства. А это требует, в свою

очередь, подготовки принципиально новых специалистов, способных генерировать идеи в междисциплинарной области знаний и осуществлять разработки в области нанотехнологий. И здесь следует заметить, что в УГАТУ своевременно в этом направлении сделан первый шаг – появилось подразделение под названием «кафедра нанотехнологий»; пожелаем ей скорейшего становления и развития.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Суслов А. Г., Дальский А. М. Научные основы технологии машиностроения. М.: Машиностроение, 2002. 684 с.
2. Головин Ю. И. Введение в нанотехнологию. М.: Машиностроение, 2003. 112 с.
3. Мухин В. С. Качество эксплуатационных свойств деталей ГТД в связи с технологией их обработки // Вестник УГАТУ. 2002. Т. 3, № 1. С.34–45.
4. Мухин В. С., Смыслов А. М., Боровский С. М. Модифицирование поверхностей деталей ГТД по условиям эксплуатации. М.: Машиностроение, 1995. 256 с.
5. Мухин В. С., Будилов В. В., Шехтман С. Р., Сухова Н. А. Синтез многослойных покрытий на основе композиции титан–углерод в вакууме // Инновационные проблемы развития машиностроения в Башкортостане: Сб. науч. тр. Уфа: Гилем, 2003. С. 194–209.
6. Современные технологии в производстве газотурбинных двигателей / Под. ред. А. Г. Братухина, Г. К. Язова, Б. Е. Карасева. М.: Машиностроение, 1997. 416 с.

Сигнальная информация



М. Ш. Мигранов, Л. Ш. Шустер
Интенсификация
процесса металлообработки
на основе использования
эффекта самоорганизации
при трении

Москва: Машиностроение, 2005

202 с. Табл. 17. Ил. 73. Библиогр.: 59 назв. ISBN 5-217-03321-5

Рецензенты: Д-р техн. наук, проф. *Н. П. Барыкин*;
 Д-р техн. наук, проф. *В. Л. Юрьев*

Дано описание методов интенсификации лезвийной обработки деталей машин путем применения режущих инструментов в условиях резания с высоким уровнем самоорганизации при трении. Приведены результаты экспериментальных исследований влияния легирующих элементов в спеченных инструментальных материалах, износостойких покрытий, смазочно-охлаждающих технологических средств, режимов нестационарного точения и геометрической адаптации режущего клина на основные характеристики обрабатываемости при резании, а также дан анализ методов упрочняющих технологий режущего инструмента.

Для научных и инженерно-технических работников, занимающихся разработкой и внедрением перспективных технологических процессов, инструментальных, обрабатываемых и смазочных материалов.