

УДК 621.91.02

ОСОБЕННОСТИ ДИФфуЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЯХ НА РЕЖУЩЕМ ИНСТРУМЕНТЕ

М. Ш. МИГРАНОВ¹, В. Р. МУХАМАДЕЕВ², С. М. МИНИГАЛЕЕВ³, И. Р. МУХАМАДЕЕВ⁴

¹migmars@mail.ru, ²vener_muhamadeev@mail.ru, ³msergem@mail.ru, ⁴muhamadeev-ilshat@yandex.ru

ФГБОУ ВО «Уфимский государственный авиационный технический университет» (УГАТУ)

Поступила в редакцию 21.06.2016

Аннотация. В данной статье рассмотрены особенности диффузионных процессов в наноструктурированном наноконпозиционном покрытии на режущем инструменте. Предложена модель диффузионных потоков кислорода из окружающей среды в покрытие и углерода из основы в покрытие.

Ключевые слова: диффузия, дефекты, покрытие, режущий инструмент, легирование, структура, наноматериалы, кристаллическая решетка, поверхность, углерод, азот.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время проводится большое число исследований по разработке инновационных типов покрытий, которые по составу, структуре, архитектуре и свойствам способны выполнять многоцелевые задачи по повышению эксплуатационных свойств режущего инструмента различного назначения. Большее применение для решения подобных задач получают многослойные композиционные наноструктурированные покрытия. Одним из перспективных направлений при этом является легирование различными элементами и соединениями (ванадий, карбиды, бориды и т.д.) на основе учета диффузионных и других явлений (формирование твердофазных структур, межфазовое упрочнение интерметаллидами и т.д.).

1. СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА

Технология вакуумно-дугового осаждения покрытий является наиболее предпочтительной для формирования покрытий широким спектром функциональных особенностей, соответствующих новым требованиям градиентных, метастабильных, многокомпонентных, многослойных и суперрешетчатых покрытий. Для того чтобы иметь представление о диффузионных процессах, проходящих не только на поверхности покрытий, но и в объеме, необходимо знать морфологию конденсированных покрытий.

Одним из основных отличий наноматериалов от соединений, образованных объемными частицами, является высокая развитость поверхности, обладающая свойствами отличными от свойств

объема. Это, во-первых, обусловлено тем, что поверхность представляет собой протяженный дефект, энергия связи и подвижность атомов вблизи которого оказываются измененными. Для большинства твердых материалов удельная доля поверхностных частиц относительно невелика и вносит сравнительно малый вклад в макроскопические свойства вещества в целом; для наноматериалов она доходит до десятков процентов и, следовательно, играет существенную роль [1]. В последнее время появилось много работ, посвященных исследованию «размерного эффекта» – зависимости свойств твердых тел от размера составляющих их кристаллов при последовательном уменьшении последних. Параметры кристаллической решетки многих веществ существенно возрастают при уменьшении размеров частиц до 100–10 нм и менее [2].

Причиной интенсивного протекания процессов дефектообразования вблизи поверхности является то, что высокодефектный дебаевский слой, толщина которого составляет 1–2 нм, может занимать значительную часть объема наночастиц или вообще простирается вдоль всей частицы [3]. Весь объем наноматериала часто отличается крайне высокой дефектностью и повышенной подвижностью атомов или ионов входящих в состав дефектов. Таким образом, для наноматериалов достаточно типична высокая ионная проводимость, существование метастабильных структурных модификаций с большей подвижностью атомов или ионов, которые для объемных материалов могут проявляться лишь при повышенной температуре и т.д.

Рассматривая структуру и свойства нанокомпозитных покрытий, необходимо сделать акцент на нитридных покрытиях как наиболее используемых и исследованных в современном производстве.

2. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Исследования [4, 5] свидетельствуют о том, что основное влияние на твердость покрытий, модуль упругости, и другие физико-химические свойства оказывают: размер зерна, составляющих компонентов покрытия; температура подложки; способы нанесения и возможность появления или создания аморфной фазы из нитридов.

В работе [4] показано, что пленки CrN в сечении имеют плотную столбчатую микроструктуру. Авторы сделали вывод, что с ростом содержания малорастворимых в равновесных условиях легирующих элементов при достижении их критической концентрации и диффузионной подвижности происходит обогащение ими границ растущих кристаллов с соответствующим уменьшением размера зерна. Данный эффект наряду с неравновесностью условий осаждения способствует формированию хаотически ориентированных нанокристаллов. Все полученные результаты свидетельствуют о столбчатом механизме их роста. В данном случае повышение твердости сопровождается уменьшением размера кристаллов от 10 нм до 5 нм, что согласуется с общими представлениями о соотношении размера зерна и твердости при подавленном зернограничном проскальзывании.

В [5] авторы утверждают, что источником внутренних напряжений в исследованных покрытиях, являются точечные дефекты. Активированная этими дефектами диффузия атомов с меньшей энергией активации происходит при меньших температурах.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассмотрим модель подповерхностного слоя наноструктурированного однофазного покрытия на режущем инструменте типа MeN (рис. 1). Для большей наглядности пропорциональностью между размером нанозерен и границами пренебрегли. Для визуализации формы зерна использовалась геометрическая фигура – треугольник. Сделаем допущение, что температура в рассматриваемой толщине будет одинакова.

Согласно вышесказанному, диффузионный поток движется как по границам зерен ($D_{гз}$), так и в объем каждого нанозерна (D_v).

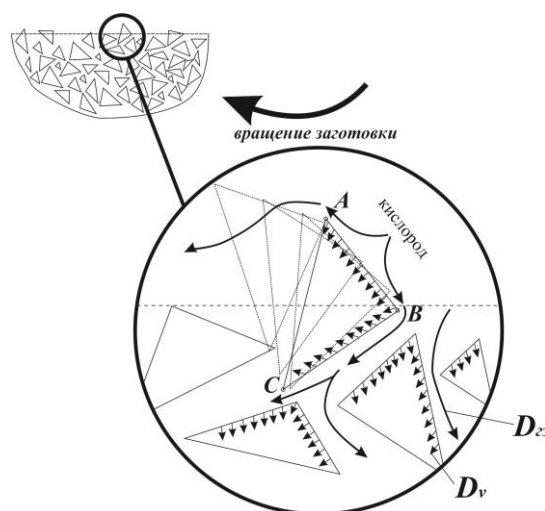
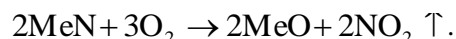


Рис. 1. Поверхность наноструктурированного однофазного покрытия на режущем инструменте типа MeN

Согласно [6–8], происходит образование оксидных пленок элементов, составляющих покрытие, т.е. происходят реакции вида:



Рассматривая зерно ABC, можно сделать вывод, что на границах зерна образуются оксидные пленки, связанные с разрушением соединения MeN и выделением оксида азота NO_2 в окружающую среду. В том случае, когда образование оксида происходит глубже, возникает образование микропор, которые в свою очередь являются дефектами, увеличивающими диффузионные процессы. Основываясь на этом, можно предположить, что на начальном этапе процесса резания происходит образование оксидной пленки с избытком кислорода, который в свою очередь, в совокупности с силой резания и повышения температуры, приводит к ослаблению связи и в последствие ведет к «вырыванию» зерна из поверхности (на рис. 4 показано пунктиром). Этот процесс в дальнейшем происходит по цепной реакции, которая и ведет к износу металлорежущего инструмента в зоне контакта инструмент-заготовка. На следующем этапе исследования диффузии необходимо рассмотреть диффузионный процесс между основой и покрытием. В работах [6–8] авторы обнаружили так называемое «выпаривание» углерода C. Рассмотрим «границу» покрытия с инструментальным покрытием (рис. 2).

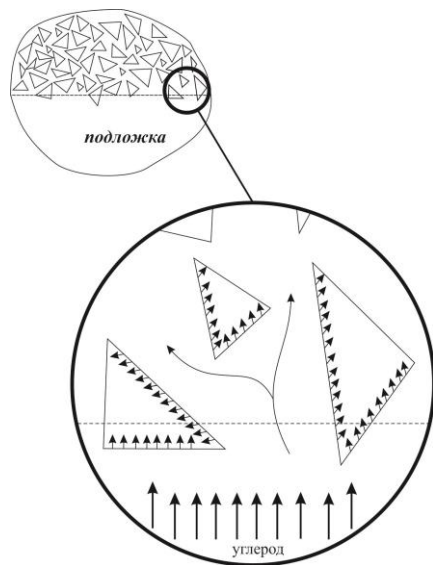


Рис. 2. Плоскость между покрытием типа MeN и подложкой

Поток молекул углерода из подложки с повышением температуры приводит к распаду молекулы на атомы и внедрение их в нанозерна покрытия. Происходит распад составляющего соединения образования карбидов и карбонитридов:



С увеличением диффузионного потока углерода с подложки ведет к его направленному движению к поверхности покрытия.

Дальнейшее движение углерода на поверхность, а кислорода в глубь покрытия приводит к образованию оксидов, карбидов и карбонитридов металла.

Для исследования диффузии в наноматериалах была предложена кластерная модель [9], названная моделью бимодальной структуры. В основе модели лежит положение о существовании в нанокристаллических металлах двух типов границ, экспериментально подтвержденных в [9] с помощью сканирующей микроскопии. Первый тип это границы между нанозернами (3–30) внутри кластера – границы нанозерен. Кластеры имеют форму полиэдров со средним размером 3–100 мкм. Второй тип границ – это границы между кластерами. Весь избыточный объем сосредоточен на границах второго типа, в то время как плотность вещества внутри кластера близка к теоретической. Следовательно, коэффициент диффузии по границам кластеров (D_c) больше, а энергия активации диффузии меньше, чем по границам нанозерен ($D_{гз}$) внутри кластера. Согласно модели Харта [10] и

пренебрегая объемной диффузией при низких температурах, эффективный коэффициент диффузии в наноматериале примет вид:

$$D_n = \eta_c D_c + \eta_{гз} D_{гз}, \quad (1)$$

где η_c и $\eta_{гз}$ – доли границ различного типа.

На рис. 4 изображена схема нанокристаллического материала. Квадраты соответствуют отдельным нанозернам $d \approx 3-30$ нм с коэффициентом диффузии D_v . Границы кластеров на которых сосредоточена значительная часть свободного объема (с коэффициентом диффузии D_c и шириной δ_c) и обычные границы нанозерен (с коэффициентом диффузии $D_{гз}$ и шириной δ) различны; L_c – размер кластера. На рис. 3 ясно, что для трехмерной модели кубических кластеров

$$\eta_c = \left(1 + \frac{\delta}{\delta_c} \cdot \frac{L_c}{d}\right)^{-1}.$$

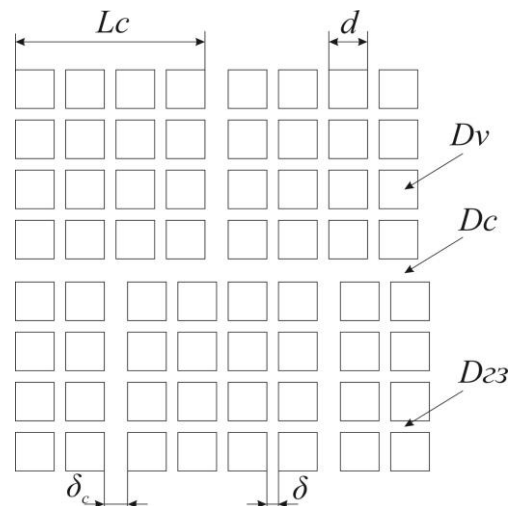


Рис. 3. Схема нанокристаллического материала [1]

Из уравнения можно сделать вывод, что η_c растет с увеличением $\frac{\delta_c}{\delta}$ и $\frac{d}{L_c}$. Из эксперимен-

тальных исследований следует, что диффузия по границам кластеров на порядки быстрее диффузии, чем по границам зерен обычных поликристаллов (и по границам нанозерен).

В настоящее время более широко применяются покрытия легированные кремнием, бором и т.д. Нитриды этих элементов образуют аморфную фазу. В связи с этим в покрытии образуются нанокристаллы MeN и аморфная фаза SiN, BN и т.д.

Наряду с границами зерен и границами кластеров важнейшим элементом структуры, определяющим гетерогенный характер диффузионных потоков в многофазных материалах, являются границы фаз. Согласно современным

представлениям, спектр состояний межфазных границ значительно разнообразней, чем границ зерен. Границы зерен разделяют кристаллы одной и той же фазы, а границы фаз – различных по составу и по кристаллической структуре. Следует также иметь в виду, что образование межфазных границ более разнообразнее. Границы зерен возникают при кристаллизации или рекристаллизации. Границы фаз могут формироваться при эвтектическом, эвтектоидном и полиформном превращениях, при распаде пересыщенного раствора, в условиях близких или далеких от равновесия. Следовательно, диапазон состояний границ фаз значительно шире, чем границ зерен.

Для описания диффузии по межфазной границе используем Модель Фишера [11]. В каждой из фаз диффузия описывается уравнением Фика со своим коэффициентом диффузии:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \left(\frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c_i}{\partial y^2} \right), \quad (2)$$

где c_i – концентрация элемента в i -фазе, D_i – коэффициент диффузии элемента в i -ой фазе.

Решение этого уравнения можно представить в виде:

$$c_i = \frac{1}{S_i} c_{гф} \operatorname{erfc} \left(\frac{|x|}{2\sqrt{D_i t}} \right), \quad (3)$$

где S_i – коэффициент распределения диффундирующего вещества между границей и i -той фазы, $c_{гф}$ – концентрация в границе фаз. В соответствии с формулой (3), диффузионный клин не симметричен (рис. 4).

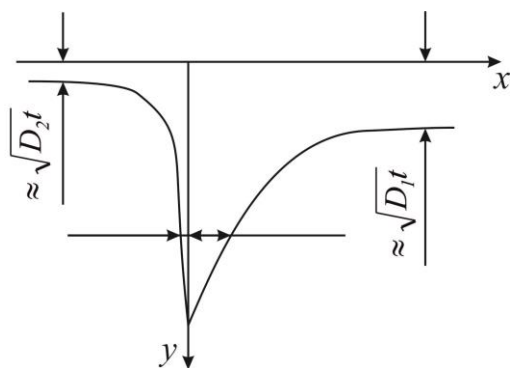


Рис. 4. Асимметрия диффузионного клина при диффузии по границам фаз

Для определения концентрации в границе фаз $c_{гф}$ можно воспользоваться уравнением (4):

$$\frac{\partial c_{гф}}{\partial t} = D_{гф} \frac{\partial^2 c_{гф}}{\partial y^2} + \frac{D_1}{\delta} \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) \Big|_{x=0} + \frac{D_2}{\delta} \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) \Big|_{x=0} \quad (4)$$

Важно еще одно обстоятельство, относящееся как к диффузии по границам зерен так и по границам фаз. Если на диаграмме состояния двух элементов есть промежуточные фазы, то в диффузионной паре, состоящей из этих элементов, могут образовываться и расти слои промежуточных фаз. Поскольку диффузия по границам идет быстрее, то промежуточная фаза будет возникать в первую очередь на границе, захватывать приграничную область и может искажать концентрационный профиль пограничной диффузии. Необходимо также сказать, что как для одиночных границ зерен, так и для одиночных межфазных границ, характерны повышенные значения энергии активации, предэкспоненциального множителя и активационного объема.

Уменьшение зерна покрытия приводит к увеличению протяженности границ зерен, что увеличивает зернограничный диффузионный поток элементов с окружающей среды (азот, кислород) и материала заготовки. В связи с этим легирование покрытия дополнительными элементами не только уменьшает коагуляцию зерен, но также уменьшает диффузию по границам зерен. В этом случае превалирующим является диффузия по границам фаз.

ВЫВОДЫ

В процессе резания в покрытие из окружающей среды кислород диффундирует в нанозерна с образованием оксидной пленки металла и оксида азота, который в свою очередь «выпаривается» в окружающую среду. Таким образом, образование оксида металла образуется в покрытии, начиная с подповерхностных слоев. В противоположность этому процессу, с подложки возникает диффузия углерода с постепенным образованием карбидов и карбонитридов с нижних подслоев покрытия. В связи с этим на поверхности происходит обогащение кислородных соединений, а ближе к подложке образуется подслой, обогащенный углеродом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бокштейн Б. С., Ярославцев А. Б. Диффузия атомов и ионов в твердых телах. М.: МИСИС, 2005. 362 с. [B. S. Bokshtein, A. B. Yaroslavtsev. *Diffusion of atoms and ions in solids.*— Moscow: MISiS, 2005.]
2. Гамарник М. Я. Размерный эффект в CeO₂. // Физика твердого тела. 1988, № 5. С. 1399–1404. [M. Y Gamarnik, *Size effect in CeO₂.* (in Russian), *Physics of the Solid State.* № 5, pp. 1399–1404. 1988.]
3. Maier J., Prill S., Reichert B. Solid state ionics. 1988. V. 28-30. P. 28. [J. Maier, S. Prill, B. Reichert, *Space charge effects in polycrystalline, micropolycrystalline and thin film samples*^А

Application to AgCl and AgBr, Solid state ionics. 1988. V. 28-30. Part. 2. pp. 1465-1469]

4. **Ovchinnikov S. V., et al.**, Thermal Stability of Nanostructured Superhard Coatings on the Basis of TiN // 9 Inter. Conference on Modification on Materials with Particles Beams and Plasma Flows. Eds. N. Koval, A. Ryabchikov, Tomsk. 2008. P. 472-478. [S. V. Ovchinnikov, et al., *Thermal Stability of Nanostructured Superhard Coatings on the Basis of TiN*, 9 Inter. Conference on Modification on Materials with Particles Beams and Plasma Flows. Eds. N. Koval, A. Ryabchikov, Tomsk, Russia. pp. 472-478. 2008.]

5. **Mitterer C., Mayrhofer P. H., Musil J.** Thermal stability of PVD hard coatings // Vacuum. 2005. Vol. 71. P. 279-284. [C. Mitterer, P.H. Mayrhofer, J. Musil, *Thermal stability of PVD hard coatings*, Vacuum. Vol. 71. pp. 279-284. 2005.]

6. **Беккер М. С., Куликов М. Ю., Егорычева Е. В.** Физическая модель изнашивания инструмента из быстрорежущей стали // Вестник машиностроения. 1997. №8. С. 41-44. [M. S. Becker, M. Y., Kulikov, E. V. Egorycheva. *A physical model of the tool wear of high speed steel*. Russian Engineering Research. No. 8. pp. 41-44. 1997.]

7. **Беккер М. С., Куликов М. Ю.** Исследование механизма изнашивания инструмента из быстрорежущей стали // Трение и износ. 1987. Т8. №3. С. 473-479. [M.S. Becker, M. Y. Kulikov. *Investigation of the mechanism of tool wear of high speed steel*. Journal of Friction and Wear. V. 8. No. 3. pp. 473-479. 1987.]

8. **Мигранов М. Ш.** Повышение износостойкости инструментов на основе прогнозирования процессов адаптации поверхностей трения при резании металлов: дис... д-р техн. наук. Москва, РУДН. 2007. 328 с. [M. Sh. Migranov *Improvement of wear resistance in strumentov on the basis of forecasting of processes of adaptation of the friction surfaces when cutting metals*. Dis. Dr. Techn. Sciences. Moscow, PFUR. 2007.]

9. **Divinski S. V., et al.**, 59Fe grain boundary diffusion in nanostructured γ -Fe-Ni, Part I. Radiotracer experiment and Monte-Carlo simulation in the type // A and B kinetic regimes. Zeitschrift fur Metallkunde. 2002. V.93. P.256-294. [S.V. Divinski, et al., *59Fe grain boundary diffusion in nanostructured γ -Fe-Ni, Part I. Radiotracer experiment and Monte-Carlo simulation in the type – A and B kinetic regimes*. Zeitschrift fur Metallkunde. V.93. pp. 256-294. 2002.]

10. **Hart E. W.** On the role of dislocations in bulk diffusion. Acta Met. 1957. V. 5. P. 597. [E.W. Hart, *On the role of dislocations in bulk diffusion*. Acta Met. v. 5. pp. 597. 1957.]

11. **Мишин Ю. М., Разумовский И. М.** О возможности определения диффузионной ширины границы раздела и коэффициента граничной диффузии в рамках модели Фишера // Физика металлов и металловедение. 1982. Т. 53(4). С. 756-763. [Y. M. Mishin, I. M. Razumovskiy, *On the possibility of determining the diffusion width of grain boundaries and of boundary diffusion coefficient in the framework of Fisher model*, The Physics of Metals and Metallography. v. 53(4). pp. 756-763. 1982.]

ОБ АВТОРАХ

Мигранов Марс Шарифуллович, проф. зав. каф. ОКММ, дипл. инж.-мех. (1987, УАИ). Д-р техн. наук по процессам мех. и физ.-техн. обработки (защ. в РУДН, 2007). Иссл. в обл. триботехн., износостойкости режущего инструмента и повышения эффективности лезвийной обработки резанием.

Мухамадеев Венер Рифкатович, стар. препод. каф. ОКММ. Дипл. маг. техн. и технол. (УГАТУ, 2007). Иссл. в обл. износостойкости режущего инструмента.

Минигалеев Сергей Мунирович, доцент кафедры ОКММ, дипл. инж. по АД и ЭУ (1997, УГАТУ). Кандидат техн. наук по АД и ЭУ (УГАТУ, 2002). Иссл. в обл. триботехники и повышения эффективности лезвийной обработки.

Мухамадеев Ильшат Рифкатович, стар. преподаватель кафедры МитЛП. Дипл. маг. техн. и технол. (УГАТУ, 2009). Иссл. в обл. триботехники.

METADATA

Title: The features of diffusion processes in nanostructured nanocomposite coatings for cutting tools.

Authors: A.M. Migranov, V.R. Muhamadeev, S.M. Munirovich, I.R. Muhamadeev.

Affiliation: Ufa State Aviation Technical University (USATU), Russia.

E-mail: migmars@mail.ru, vener_muhamadeev@mail.ru

Language: Russian.

Source: Vestnik UGATU, (scientific journal of Ufa State Aviation Technical University), vol. 20, no. 2 (72), pp. 40-44, 2016. ISSN 2225-2789 (Online), ISSN 1992-6502 (Print).

Abstract: This article describes the features of diffusion processes in nanostructured nanocomposite coating on the cutting tool. The proposed model the diffusion of oxygen from the environment to the coating and a carbon base in the coating.

Key words: diffusion, defects, coating, cutting tools, alloying, structure, nanomaterials, crystal lattice, surface, carbon, nitrogen.

About authors:

MIGRANOV, Mars Sharifullovich, professor, head of the department of bases of constructing of mechanisms and machines of USATU. Dipl. engineer-mechanic (UAI, 1987). Area of research in the field of tribo-logy, the wear resistance of the cutting tool and improve the efficiency of the blade machining process.

MUHAMADEEV, Vener Rifkatovich, senior lecturer of the department of bases of constructing of mechanisms and machines of USATU. Mag.-ing. (USATU, 2007). Area of research in the field of wear resistance of the cutting tool.

MINIGALEEV, Sergey Munirovich, candidate of technical Sciences, associate Professor of the department of bases of constructing of mechanisms and machines of USATU. Dipl. Engineer (USATU, 1997). Area of research in the field of tribology and improve the efficiency of the blade machining process.

MUHAMADEEV, Ilchat Rifkatovich, senior lecturer of the department of machines and technology of foundry production of USATU. Mag.-ing. (USATU, 2009). Area of research in the field of tribology.