

Технология и технологические машины

УДК 621.9

Выбор состава и структуры покрытий для режущего инструмента на основе квантово-механических расчетов

Ю.Г. Кабалдин, Е.Е. Власов, Ю.Ю. Немцов

Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева (НГТУ им. Р.Е. Алексеева),
603950, Н. Новгород, Российская Федерация, ул. Минина, д. 24

Selection of Composition and Structure of Coatings for Cutting Tools Based On Quantum Mechanical Calculations

Y.G. Kabaldin, E.E. Vlasov, Y.Y. Nemtsov

Nizhny Novgorod State Technical University (NNSTU) named after R.E. Alekseev, 603950, Nizhny Novgorod,
Russian Federation, Minin St., Bldg. 24

@ e-mail: uru.40@mail.ru, politechnik@list.ru

i На основе квантово-механических расчетов проведено моделирование образования межатомной связи материала износостойкого покрытия с твердосплавной подложкой. Описаны методика и результаты оптимизации состава и структуры покрытия в целях повышения его износостойкости. Определены наиболее эффективные составы покрытий для обработки резанием различных материалов. Установлено, что при изменении структуры наиболее простых по составу покрытий (TiN, TiC) путем введения атомов переходных металлов, в особенности тантала и ниобия, износостойкость покрытий повышается. Показано, что фрикционную совместимость пар трения (инструментальный материал — обрабатываемый материал) можно прогнозировать, исходя из значения общей энергии систем, полученного в результате расчета. Установлено, что наиболее активным элементом в структуре твердых сплавов является кобальт и поэтому при осаждении покрытий зародышеобразование зерен из тугоплавких соединений происходит именно на кобальтовой связке. По сравнению с железом титан более активен к кобальтовой связке и карбидным фазам твердого сплава. В связи с этим титановые сплавы характеризуются более низкой обрабатываемостью, чем железоуглеродистые стали.

Ключевые слова: режущий инструмент, износостойкие покрытия, пара трения, прочность сцепления, квантово-механические расчеты, оптимизация состава покрытия.

i On the basis of quantum mechanical calculations, the authors simulated the formation of interatomic bonding of a wear-resistant coating with the cemented carbide substrate, which determines the adhesion strength of the coating to the substrate. The article describes the method and results of the optimization of the composition and structure of the coating to increase its durability. The most efficient coating compositions for machining of various materials are

determined. The quantum mechanical calculations to alter the structure of the simplest compositions of the coatings (TiN, TiC) through the introduction of transition metal atoms have shown their effectiveness, especially for tantalum Ta and niobium Nb. It is shown that the compatibility of the friction pairs (tool material and machined material) can be predicted by calculating the total energy of the systems. The calculations have revealed that cobalt is the most active element in the structure of hard alloys. In this regard, during the coating deposition, the nucleation of refractory metal grains occurs in the cobalt compound binder. Titanium is more active than iron in a cobalt binder as well as in carbide phases, due to which titanium alloys are characterized by lower machinability than iron steel.

Keywords: cutting tools, wear-resistant coatings, friction pair, bond strength, quantum-mechanical calculations, coating composition optimization.

В процессе резания металлов твердосплавный инструмент изнашивается. Износ инструмента [1] сопровождается вырывом как отдельных частиц с поверхности зерен карбидной фазы и отдельных зерен, так и их группы (рис. 1).



Рис. 1. Микрофотография поверхности изнашивания твердого сплава VK8 (1:5000). Обрабатываемый материал — сталь 45, скорость резания $V = 10$ м/мин

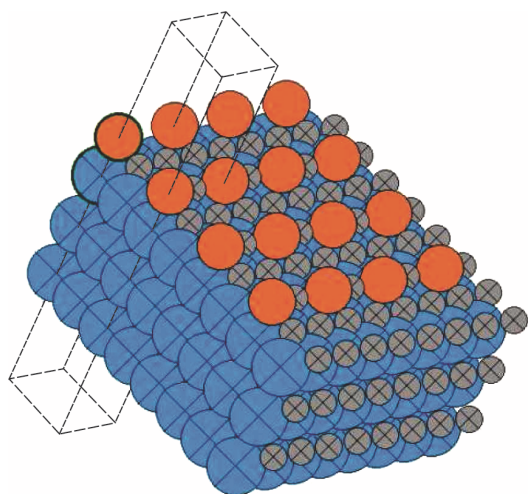


Рис. 2. Модельный кластер при оценке общей энергии системы и построении зависимости расстояния между слоями атомов Fe и WC от температуры

Ниже приведены квантово-механические расчеты общей энергии E_{tot} системы WC—Fe в зависимости от температуры методом молекулярной динамики [2]. Для исследования использовался модельный кластер WC—Fe (см. рис. 2). Результаты расчетов приведены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, увеличение температуры, особенно выше 500 К, приводит к уменьшению расстояния между слоями и росту общей энергии системы WC—Fe, что обуславливает рост интенсивности изнашивания твердосплавного инструмента с увеличением скорости резания [1].

Для повышения работоспособности твердосплавного инструмента на него наносят износостойкие покрытия различного состава [3]. Однако в настоящее время в литературе отсутствуют научно обоснованные рекомендации выбора структуры и состава покрытий при обработке тех или иных материалов. Как известно, низкую обрабатываемость проявляют жаропрочные и титановые сплавы.

Таблица 1

Энергетическое и пространственное состояние системы WC—Fe

Температура, К	Расстояние H , Å	Энергия E_{tot} , эВ
0	1,378	-230,978
100	1,377	-230,975
200	1,378	-230,977
300	1,377	-230,978
400	1,378	-230,977
500	1,378	-230,978
600	1,284	-230,993
700	1,280	-238,523
800	1,280	-238,632
900	1,280	-242,987
1 000	1,278	-248,988

Износостойкость покрытия определяется его твердостью, модулем упругости, а также составом, структурой покрытия и прочностью его сцепления с твердосплавной основой. Считается, что прочность сцепления обеспечивают атомы металлов, т. е. атомы Co со стороны подложки, и атомы Ti, Zr и других материалов со стороны нитридов и карбидов покрытий. В случае покрытий из семейства интерметаллида AlTiN атомы Ti и Al из покрытия взаимодействуют с атомами Co из подложки. Прочность сцепления (адгезия) покрытия с материалом подложки определяется величиной энергетического барьера перемещения атома покрытия из текущей ячейки, состоящей из атомов подложки, в соседнюю ячейку (рис. 3) [2].

Миграция материала покрытия не является свободной, поскольку на поверхности твердосплавной подложки имеются энергетические барьеры, в частности, атомов связующей фазы с правильной кристаллической решеткой (гексагональной в случае использования кобальта) [4]. При адгезии на границе кристаллов возникает энергетическая неоднородность вследствие периодичности в расположении элементов кристаллической решетки. Энергетическая неоднородность препятствует процессам миграции материала пропорционально энергетическому барьеру, который можно рассчитать, используя методы квантово-механической оптимизации (в данной работе применен метод «QuasiNewton»). Рассчитан энергетический барьер, препятствующий миграции атомов алюминия (рис. 4) и титана (рис. 5) по поверхности кобальта.

Прогиб в центральной части барьера (рис. 4, 5) обусловлен особенностью пространственной структуры поверхности кобальта (решетка гексагональная).

Далее рассмотрим миграцию атомов Ti по поверхности кобальтовой фазы (рис. 6, 7).

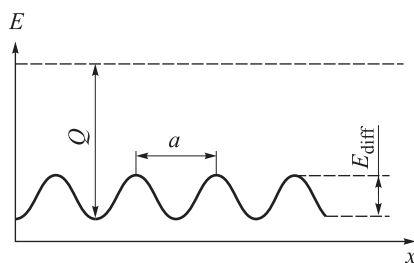


Рис. 3. Энергетический ландшафт поверхности покрытия при адгезии атомов в одном измерении (x — ось перемещения атомов по поверхности подложки); Q — энергия связи взаимодействий на границе сред; E_{diff} — энергетический барьер; a — расстояние между соседними узлами адсорбции)

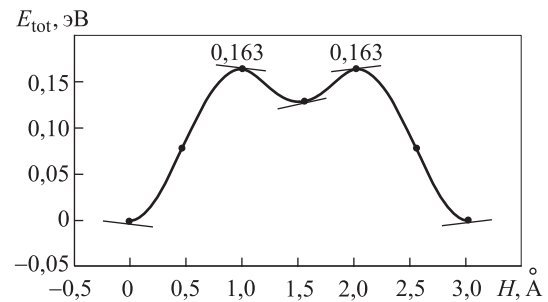


Рис. 4. Энергетический барьер ($E_{\text{diff}} = 0,163$ эВ), который необходимо преодолеть атому Al по поверхности Co, чтобы попасть в соседнюю ячейку, пройдя расстояние в $3,1 \text{ \AA}$ (ось X — путь пройденный атомом алюминия, Å — ангстрем, ось Y — полная энергия системы, эВ)

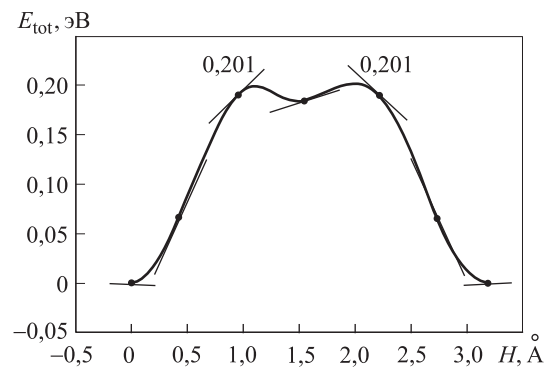


Рис. 5. Энергетический барьер ($E_{\text{diff}} = 0,201$ эВ) для атома Ti на поверхности Co (ось X — путь, пройденный атомом титана, Å — ангстрем, ось Y — полная энергия системы, эВ)

На рис. 7 приведена кластерная модель при расчете траекторий движения атомов Ti на слое Co.

Таким образом, по величине энергетического барьера ($E_{\text{diff}} = 0,163$ эВ для преодоления атомом Al расстояния около 3 \AA) следует судить о прочности позиционирования покрытия на подложке. При условии достаточно высокого барьера миграция атомов на границе материалов затруднительна даже при внешних механических и температурных воздействиях. Чем выше барьер, тем выше прочность сцепления материалов покрытия и подложки.

В литературе [5] образование металлической связи (адгезии) рассматривается как множественное перекрывание валентных орбиталей данного атома с соседними, приводящее к коллективизации всех валентных электронов, при этом только небольшая часть оказывается почти свободными электронами проводимости.

В данном случае проведены расчеты, оценивающие адгезию на границе твердосплавной подложки из WC—Co (атомы Co подложки) и

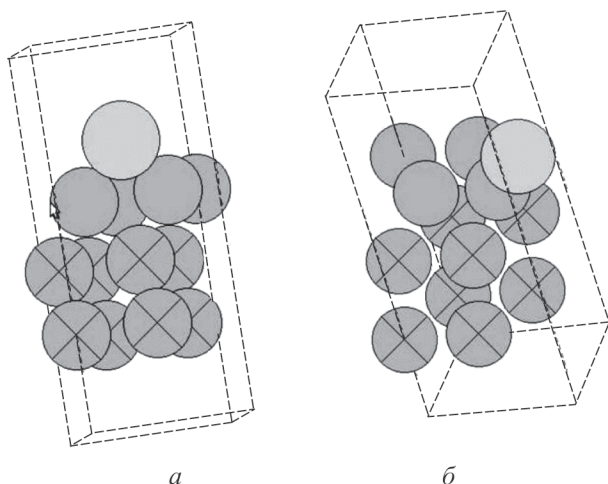


Рис. 6. Модельный кластер при расчете энергетического барьера атомов Ti на слое Co для перемещения в соседнюю суперячейку: а — начальное положение атома Ti; б — конечное положение атома Ti

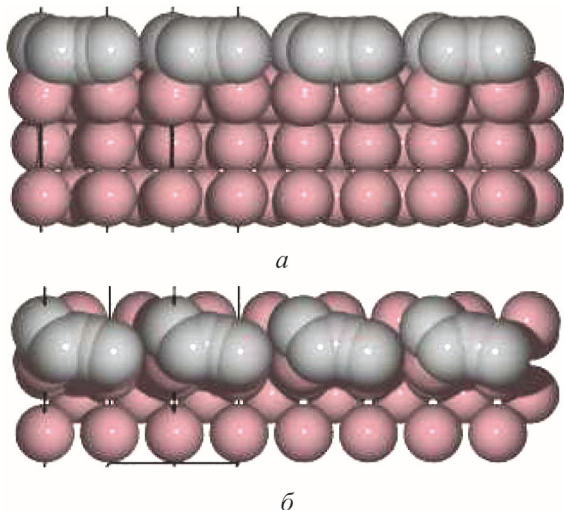


Рис. 7. Модельный кластер при расчете траекторий движения атомов Ti на слое Co: а — вид сбоку; б — вид сверху

покрытия из карбида или нитрида титана (атомы Ti покрытия). Поскольку атомы Ti по сравнению с атомами Al прочнее удерживаются поверхностью в связи с более высоким энергетическим барьером и более высокой энергией связи, на подложку, содержащую связку из кобальта, следует наносить покрытия, содержащие Ti (карбид и нитрид титана) или Ti и Al одновременно (как в случае с покрытием из интерметаллидов AlTiN). Сказанное необходимо учитывать при формировании многослойного покрытия. Указанные элементы должны использоваться в нижних его слоях.

Нитрид и карбид титана были одними из первых видов износостойких покрытий для

режущего инструмента [3]. Структура, а также прочностные свойства массивного нитрида титана и других тугоплавких соединений хорошо известны. Они относятся к классу керамик с металлическими связями [5]. Износостойкость покрытий из нитрида и карбида титана можно повысить на 1–2 % путем введения в него атомов переходных металлов, например атомов Nb и V (рис. 8).

Расчеты выполнены с помощью программного обеспечения (ПО) AbInit, объединенного с ПО Atomic Simulation Environment (ASE) [2]. При изучении влияния примесей — атомов переходных металлов (Nb, V, Mo, Mg, Ta, Zr), на свойства TiC и TiN в массиве (примесь составила около 1,5 %) использовали элементарные ячейки размером 4×4×4. Результаты расчетов в виде графиков приведены на рис. 9.

Моделируя процессы зародышеобразования материала покрытия и динамику роста частиц, осаждаемых на подложку, проводя квантово-механические расчеты, можно прогнозировать структуру покрытия и подобрать такие его параметры, при которых будут получены нужные функциональные свойства покрытия. Дело в том, что на начальной стадии химической реакции, при образовании первых частиц нового соединения при напылении, происходят процессы агрегации (накопление нового вещества). Исходной позицией агрегации является образование устойчивых сочетаний атомов или молекул, которые и являются ассоциатами, или кластерами. Агрегация трактуется как процесс сочетания различных химических реакций на их первых стадиях. При компьютерном моделировании кластеров (суперячеек) следует изучать процесс агрегации путем флуктуации (блуждания) частиц по подложке с учетом химической природы последних.

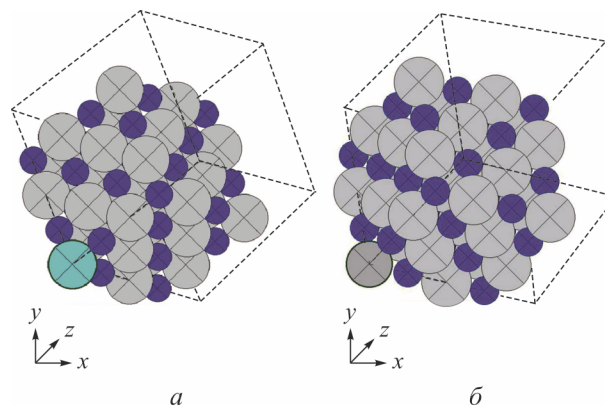


Рис. 8. Введение атомов Nb (а) и V (б) в суперячейку массива нитрида титана

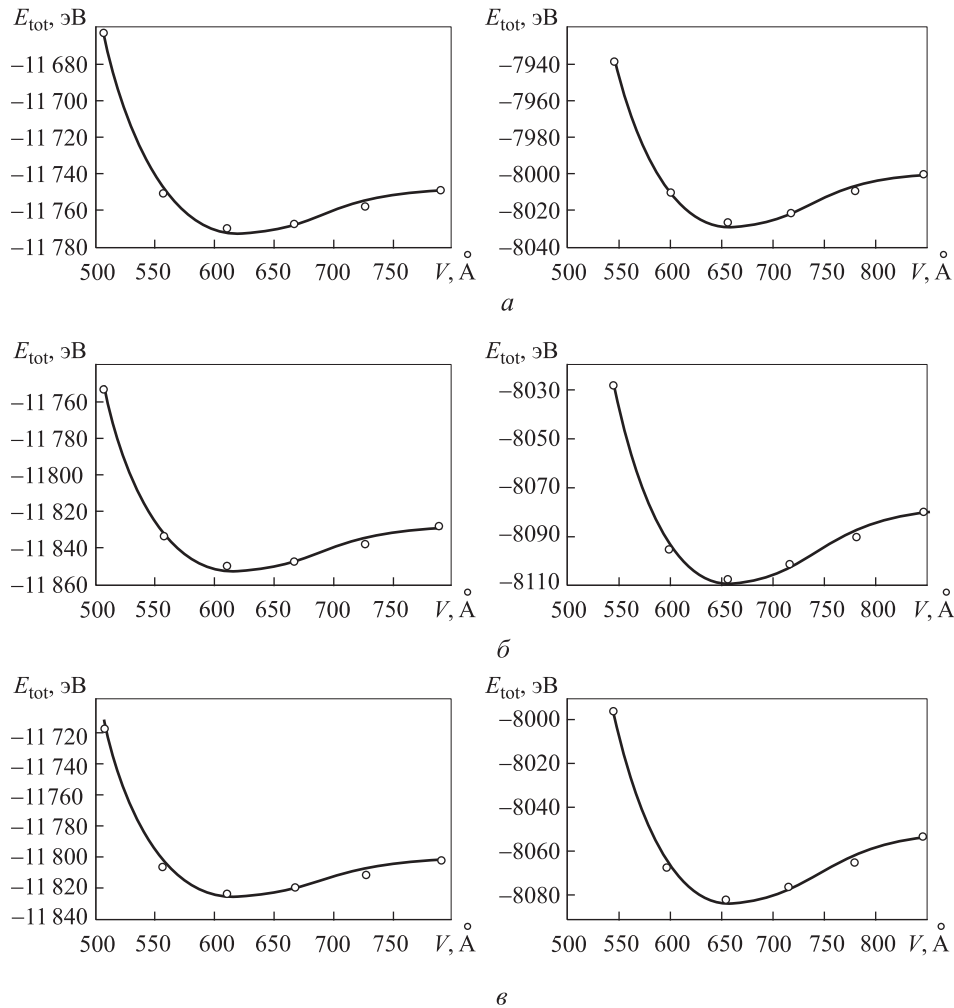


Рис. 9. Энергетические зависимости суперячеек TiN (слева) и TiC (справа) для нахождения модуля упругости при введении в них атомов Zr, V, Ta (ось X — объем (volume) суперячейки $V = a^3$, Å³ (ангстрем в кубе), по оси Y — полная энергия системы E, эВ)

Как уже отмечалось, к числу важнейших характеристик, определяющих износостойкость покрытий, относятся твердость и модуль упругости. Модуль упругости характеризует прочность межатомной связи в системах, поэтому при дальнейших энергетических расчетах он был принят в качестве одной из основных функциональных характеристик систем.

Наиболее качественные результаты квантово-механического моделирования возможны при использовании ПО, реализующего методы теории функционала плотности (ТФП), или методы *ab-initio* (моделирование «из первых принципов»). Результаты моделирования, приведенные в этой статье, получены на условно-бесплатном ПО, использующем ТФП (англ. DFT): *AbInit*, *Siesta*, *Dacapo*, *Exciting*, *Fleur*, *Elk*, *FNImd* и метод молекулярной динамики [2]. Молекулярная динамика — подход, при котором моделируют движение каждого атома

в молекулярной системе, что позволяет наблюдать кинетическое поведение системы и ее свойства в равновесном состоянии при заданных параметрах окружающей среды.

В табл. 2 приведены обобщенные результаты, полученные при оценке влияния некоторых легирующих элементов на объемные характеристики (модуля упругости) покрытий из TiN и TiC.

Таким образом, квантово-механические расчеты показали, что износостойкость наиболее простых по составу покрытий увеличилась при изменении их структуры путем введения атомов переходных металлов, в особенности тантала (прочность возросла на 29 % для TiN и на 42 % для TiC) и ниобия (на 28 % для TiN и на 41 % для TiC).

Фрикционную совместимость пар трения «инструментальный материал — обрабатываемый материал» можно прогнозировать, исходя из общей энергии систем.

Таблица 2

Параметр решетки a , объемный модуль упругости B , полная энергия E_{tot} для TiN и TiC с примесями V, Nb, Ta, Cr, Mo, Zr

Наноструктура	a , Å	B , ГПа	E_{tot} , эВ/атом
TiN	4,22	650	-184,12
TiN (V)	4,83	799	-185,20
TiN (Nb)	—	793	-184,86
TiN (Ta)	4,99	800	-184,79
TiN (Cr)	4,82	772	-186,68
TiN (Mo)	4,69	752	-183,27
TiN (Zr)	4,85	777	-183,95
TiC	4,33	400	-126,14
TiC (V)	4,29	687	-126,72
TiC (Nb)	4,34	696	-126,36
TiC (Ta)	4,38	702	-126,31
TiC (Cr)	4,28	686	-128,17
TiC (Mo)	4,12	661	-124,71
TiC (Zr)	4,26	682	-125,44

В табл. 3 приведены результаты расчета полной энергии различных систем. Наиболее активным элементом в структуре твердых сплавов является кобальт. В связи с этим при осаждении материала покрытий, как указывалось ранее, зародышеобразование зерен из тугоплавких соединений происходит на кобальтовой связке. Использование нитридов более предпочтительно при обработке железосодержащих сталей. По сравнению с железом титан более активен как к кобальтовой связке, так и к карбидным фазам, поэтому титановые сплавы

Таблица 3

Полная энергия систем в атомных единицах

Система	E_{tot} (a.u.)
Co—Al	-18,848
Co—Fe	-32,65
Co—Cr	-14,32
Co—Ti	-38,32
WC—Al	—
WC—Fe	-25,67
TiN—Fe	-12,23
WC—Ti	-28,12
TiC—Fe	-14,404

характеризуются более низкой обрабатываемостью, чем железобуглеродистые стали.

Необходимо отметить, что квантово-механическое моделирование позволило поставить на научную основу процесс выбора состава и структуры износостойких покрытий при их осаждении на режущий инструмент [2, 4–6] для конкретных инструментальных и обрабатываемых материалов.

Выводы

1. При изменении структуры двухэлементных покрытий (TiN, TiC) благодаря введению атомов переходных металлов, в особенности ниобия, износостойкость композиционных материалов повышается.

2. Наиболее активным элементом в структуре твердых сплавов является кобальт.

Литература

- [1] Кабалдин Ю.Г. *Структура, прочность и износостойкость композиционных инструментальных материалов*. Владивосток, Дальнаука, 1996. 183 с.
- [2] Кабалдин Ю.Г., Серый С.В., Кретинин О.В., Лаптев И.Л., Власов Е.Е., Кузьмишина А.М. *Компьютерное моделирование и исследование наноструктур в процессах обработки резанием на основе квантово-механических расчетов*. Н. Новгород, НГТУ им. Р.Е. Алексеева, 2014. 119 с.
- [3] Верещака А.С., Третьяков И.П. *Режущие инструменты с износостойкими покрытиями*. Москва, Машиностроение, 1986. 192 с.
- [4] Григорович В.К. *Металлическая связь и структура металлов*. Москва, Наука, 1988. 296 с.
- [5] Кабалдин Ю.Г., Серый С.В., Муравьев С.Н., Просолович А.А., Симагина Е.В. Повышение работоспособности режущего инструмента осаждением наноструктурных покрытий. *Вестник машиностроения*, 2010, № 3, с. 41–49.

- [6] Кабалдин Ю.Г., Серый С.В. Оптимизация составов и функциональных свойств наноструктурных покрытий для режущего инструмента методом функционала электронной плотности. *Вестник машиностроения*, 2011, № 5, с. 49–54.

References

- [1] Kabaldin Yu.G. *Struktura, prochnost' i iznosostoikost' kompozitsionnykh instrumental'nykh materialov* [Structure, the strength and durability of composite tool materials]. Vladivostok, Dal'nauka publ., 1996. 183 p.
- [2] Kabaldin Yu.G., Seryi S.V., Kretinin O.V., Laptev I.L., Vlasov E.E., Kuz'mishina A.M. *Komp'yuternoe modelirovanie i issledovanie nanostruktur v protsessakh obrabotki rezaniem na osnove kvantovo-mekhanicheskikh raschetov* [Computer modeling and study of nanostructures in machining processes on the basis of quantum mechanical calculations]. N.Novgorod, NNSTU n.a. R.E. Alekseev publ., 2014. 119 p.
- [3] Vereshchaka A.S., Tret'iakov I.P. *Rezhushchie instrumenty s iznosostoikimi pokrytiami* [Cutting tools with wear-resistant coatings]. Moscow, Mashinostroenie publ., 1986. 192 p.
- [4] Grigorovich V.K. *Metallicheskaia sviaz' i struktura metallov* [Metallic bond and structure of metals]. Moscow, Nauka publ., 1988. 296 p.
- [5] Kabaldin Yu.G., Seryi S.V., Murav'ev S.N., Prosolovich A.A., Simagina E.V. Improving cutter performance by the application of nanostructural coatings. *Russian Engineering Research*, 2010, vol. 30, no. 3, pp. 235–242.
- [6] Kabaldin Yu.G., Seryi S.V. Optimizing the composition and properties of nanostructural coatings for cutting tools on the basis of the electron-density functional. *Russian Engineering Research*, 2011, vol. 31, no. 5, pp. 458–464.

Статья поступила в редакцию 02.07.2015

Информация об авторах

КАБАЛДИН Юрий Георгиевич (Нижний Новгород) — заслуженный деятель науки и техники РФ, доктор технических наук, профессор кафедры «Технология и оборудование машиностроения». Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева (НГТУ им. Р.Е. Алексеева) (603950, Н. Новгород, Российская Федерация, ул. Минина, д. 24, e-mail: uru.40@mail.ru).

ВЛАСОВ Евгений Евгеньевич (Нижний Новгород) — аспирант, кафедра «Технология и оборудование машиностроения». Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева (НГТУ им. Р.Е. Алексеева) (603950, Н. Новгород, Российская Федерация, ул. Минина, д. 24, e-mail: politechnik@list.ru).

НЕМЦОВ Юрий Юрьевич (Нижний Новгород) — кандидат технических наук, доцент кафедры «Технология и оборудование машиностроения». Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева (НГТУ им. Р.Е. Алексеева) (603950, Н. Новгород, Российская Федерация, ул. Минина, д. 24).

Information about the authors

KABALDIN Yury Georgievich (Nizhny Novgorod) — Honored Scientist of the Russian Federation, Doctor of Science (Eng.), Professor, Department of Machine Building Technology and Equipment. Nizhny Novgorod State Technical University (NNSTU) named after R.E. Alekseev (603950, Nizhny Novgorod, Russian Federation, Minin St., Bldg. 24, e-mail: uru.40@mail.ru).

VLASOV Evgeny Evgenievich (Nizhny Novgorod) — Post Graduate, Department of Machine Building Technology and Equipment. Nizhny Novgorod State Technical University (NNSTU) named after R.E. Alekseev (603950, Nizhny Novgorod, Russian Federation, Minin St., Bldg. 24, e-mail: politechnik@list.ru).

NEMTSOV Yury Yurievich (Nizhny Novgorod) — Candidate of Science (Eng.), Associate Professor, Department of Technologies and Equipment of Machine Building. Nizhny Novgorod State Technical University n.a. R.E. Alekseev (603950, Nizhny Novgorod, Russian Federation, Minin St, Bldg. 24).