

## **ОБРАЗОВАНИЕ НАНОСТРУКТУР TIN В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ ЖЕЛЕЗА ПРИ ДЕЙСТВИИ ИОНОВ РАЗЛИЧНЫХ СОРТОВ, ЗАРЯДНОСТЕЙ И ЭНЕРГИЙ**

### **Введение**

Интерес к наноматериалам обусловлен возможностью значительной модификации и принципиального изменения свойств известных материалов при переходе в нанокристаллическое состояние, новыми возможностями, которые открывает нанотехнология в создании материалов и изделий из структурных элементов нанометрового размера [3]. Это не только твердость (в некоторых случаях наблюдается сверхтвердое состояние), коэффициент трения, износ, адгезия, но также и пластичность, ударная вязкость (способность материалов поглощать энергию в процессе деформации без разрушения), что дает преимущество наноструктурам перед другими материалами [4]. Наноструктурные материалы и покрытия благодаря своим уникальным свойствам способны обеспечивать структурную и химическую адаптацию поверхности к изменяющимся условиям эксплуатации, конструкции с их применением обладают высокой прочностью и надежностью, при нанесении нанокompозитных покрытий достигаются уникальные прочностные свойства.

Для получения наноматериалов необходимо обеспечить соответствующие температуры, скорости их нарастания, давления в определенном объеме, наличие атома металла - катализатора, вокруг которого образуется наноструктура. Действие заряженных частиц на конструкционные материалы приводит к появлению на глубине довольно высоких температур, при действии индивидуальных ионов разных сортов и энергий. В зоне теплового воздействия есть вероятность появления температурных напряжений значительной величины, что подтверждает возможность зарождения локальных зон, где достигаются условия появления наноструктур [5]. Существуют сложные теоретические модели, но для практического применения они не удобны, поэтому представлена модель оценивания температур и температурных напряжений.

### **1. Теоретическая модель оценивания температур в поверхностном слое подложки**

Температура поверхности от интегрального действия потока ионов определяется по значению теплового потока на поверхность  $q$  в предположении, что размеры зоны действия потока намного больше

глубины проникновения его как для полуограниченного тела, на которое действует данный тепловой поток [2]:

$$T(x,t) = T_n + \frac{q}{\lambda} \left\{ 2 \frac{\sqrt{a\tau}}{\tau} \cdot e^{-\frac{x^2}{4a\tau}} - x \left( 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{a\tau}} \right) \right) \right\}, \quad (1.1)$$

где  $T_n$  - температура окружающей среды;

$q$  - тепловой поток действия частиц;

$\lambda$  - коэффициент теплопроводности;

$a$  - коэффициент температуропроводности;

$\tau$  - время действия заряженных частиц;

$x$  - текущая координата;

$\operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{a\tau}} \right)$  - интеграл Лапласа.

Исследование характера выделения энергии иона по глубине материала детали показывает, что максимум энергии выделяется на глубине вблизи половины свободного пробега иона, поэтому мы можем воспользоваться выражением для распределения температуры для мгновенного точечного источника на глубине, равной половине свободного пробега иона, что дает картину, близкую к реальной. В результате этого получаем выражение для оценки распределения температуры по глубине детали.

Формулу (1.1) будем применять для оценки температуры на макроуровне при получении наноструктур TiN и TiAlN, в случае микроуровня будем использовать формулу

$$T = \frac{n \cdot e \cdot E}{C_v \cdot m_a \cdot 2^{n!}} \cdot e^{-\frac{4\pi \cdot a \cdot \tau}{(b \cdot L + \sqrt{a \cdot \tau})^2}} \frac{1}{(4\pi \cdot a \cdot \tau)^{\frac{3}{2}}}, \quad (1.2)$$

где  $n$  - зарядность иона;

$e$  - заряд электрона;

$E$  - энергия действия частиц;

$C_v$  - теплоемкость материала;

$m_a$  - молекулярная масса;

$L$  - длина свободного пробега иона;

$a$  - коэффициент температуропроводности;

$b$  - коэффициент, показывающий изменение глубины проникновения частицы в подложку, изменяется от 0 до 1;

$\tau$  - время действия заряженных частиц.

Температурные напряжения для каждого элемента детали, ограниченного двумя сечениями, определялись в предположении работы его как заземленного участка (остальная часть тела не деформируется) при нагревании этого элемента.

## 2. Результаты расчета и их обсуждение

### 2.1. Условия получения TiN и Ti-Al-Si-N в поверхностном слое подложки Fe на макроуровне

Рассматривалось действие теплового потока на полугораниченное тело и оценивались температурные напряжения как для заземленного участка при его нагревании. В таблице приведены условия образования наноструктур на макро уровне для TiN и Ti-Al-Si-N на подложке Fe. Необходимая температура для получения данной наноструктуры на макроуровне с размером зерна 4 нм при магнетронном распылении составляет 500-1000°C [1], что можно обеспечить при тепловом потоке  $q = 10^{11} - 10^{10}$  Вт/м<sup>2</sup>, при времени его действия  $\tau = 10^{-7} - 10^{-6}$  с, скорости нарастания температуры  $\nu = 6 \cdot 10^9 - 6 \cdot 10^7$  °C/с для обеспечения температуры 550 °C и  $\nu = 1 \cdot 10^{10} - 1 \cdot 10^8$  °C/с для обеспечения температуры 1000°C, температурные напряжения составляют  $\sigma = 8 \cdot 10^8 - 3 \cdot 10^9$  Па и  $\sigma = 2 \cdot 10^9 - 4 \cdot 10^9$  Па.

На рис. 1, а приведены трехмерные зависимости температуры T, напряжения  $\sigma$  и координаты x при действии теплового потока  $q = 10^{11}$  Вт/м<sup>2</sup> и времени его действия  $10^{-7} - 10^{-5}$  с. На рис. 1, б приведена трехмерная зависимость скорости нарастания температуры от времени действия теплового потока и от координаты его проникновения.

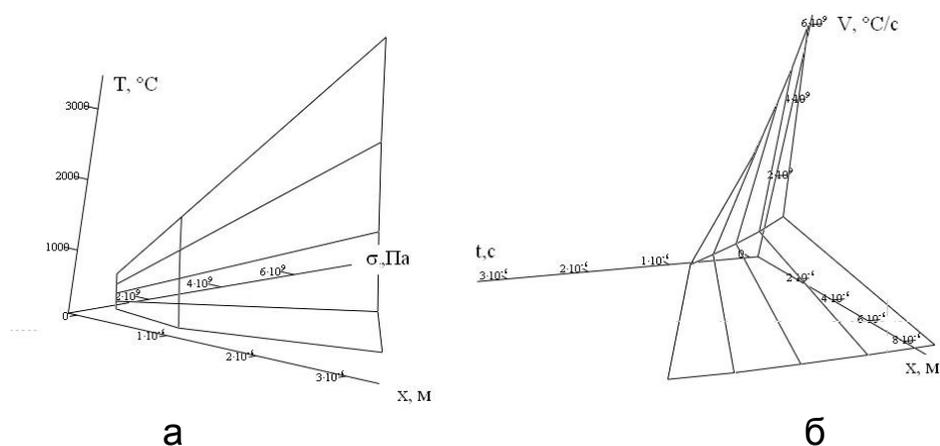


Рисунок 1 – Зависимости температуры, напряжения и координаты проникновения ионов (а), скорости нарастания температуры, времени действия и глубины проникновения (б) при образовании наноструктуры TiN при тепловом потоке  $q = 10^{11}$  Вт/м<sup>2</sup>, время действия  $10^{-7} - 10^{-5}$  с

Таблица 1

## Режимы получения наноструктур TiN и Ti-Al-Si-N

Материал	q, Вт/м <sup>2</sup>	τ, с	d <sub>1</sub> , нм	d <sub>2</sub> , нм	T <sub>1</sub> , °C	T <sub>2</sub> , °C	x <sub>1</sub> , м	x <sub>2</sub> , м	dT/dt <sub>1</sub> , °C/с	dT/dt <sub>2</sub> , °C/с	σ <sub>1</sub> , Па	σ <sub>2</sub> , Па
TiN	10 <sup>11</sup>	10 <sup>-8</sup>	3,62	-	550	-	2,68·10 <sup>-8</sup>	-	6·10 <sup>10</sup>	-	2·10 <sup>8</sup>	-
	10 <sup>11</sup>	10 <sup>-7</sup>	3,62	3,61	550	1000	5,66·10 <sup>-7</sup>	1,51·10 <sup>-8</sup>	6·10 <sup>9</sup>	1·10 <sup>10</sup>	8·10 <sup>8</sup>	2·10 <sup>9</sup>
	10 <sup>11</sup>	10 <sup>-6</sup>	3,62	3,61	550	1000	2,41·10 <sup>-6</sup>	1,89·10 <sup>-8</sup>	6·10 <sup>8</sup>	1·10 <sup>9</sup>	1·10 <sup>9</sup>	3·10 <sup>9</sup>
	10 <sup>11</sup>	10 <sup>-5</sup>	3,62	3,61	550	1000	8,28·10 <sup>-6</sup>	7,74·10 <sup>-8</sup>	6·10 <sup>7</sup>	1·10 <sup>8</sup>	3·10 <sup>9</sup>	4·10 <sup>9</sup>
	10 <sup>10</sup>	10 <sup>-6</sup>	3,62	-	550	-	2,59·10 <sup>-7</sup>	-	6·10 <sup>8</sup>	-	6·10 <sup>8</sup>	-
Ti-Al-Si-N	10 <sup>10</sup>	10 <sup>-5</sup>	3,62	3,61	550	1000	5,67·10 <sup>-6</sup>	1,51·10 <sup>-6</sup>	6·10 <sup>7</sup>	1·10 <sup>8</sup>	9·10 <sup>8</sup>	2·10 <sup>9</sup>
	10 <sup>11</sup>	10 <sup>-9</sup>	3,38	-	300	352	9,36·10 <sup>-8</sup>	-	3·10 <sup>11</sup>	3,52·10 <sup>11</sup>	6·10 <sup>6</sup>	5·10 <sup>7</sup>
	10 <sup>11</sup>	10 <sup>-8</sup>	3,38	-	300	467	2,96·10 <sup>-7</sup>	-	3·10 <sup>10</sup>	4,67·10 <sup>10</sup>	2·10 <sup>7</sup>	2·10 <sup>8</sup>
	10 <sup>11</sup>	10 <sup>-7</sup>	3,38	-	300	828	9,36·10 <sup>-7</sup>	-	3·10 <sup>9</sup>	8,28·10 <sup>9</sup>	6·10 <sup>7</sup>	5·10 <sup>8</sup>
	10 <sup>11</sup>	10 <sup>-6</sup>	3,38	3,38	300	1000	2,96·10 <sup>-6</sup>	1,49·10 <sup>-6</sup>	3·10 <sup>8</sup>	1·10 <sup>9</sup>	2·10 <sup>8</sup>	8·10 <sup>8</sup>
	10 <sup>11</sup>	10 <sup>-5</sup>	3,38	3,38	300	1000	9,42·10 <sup>-6</sup>	7,83·10 <sup>-6</sup>	3·10 <sup>7</sup>	1·10 <sup>8</sup>	5·10 <sup>8</sup>	1·10 <sup>9</sup>
	10 <sup>10</sup>	10 <sup>-8</sup>	3,38	-	300	316	2,97·10 <sup>-7</sup>	-	3·10 <sup>10</sup>	3,16·10 <sup>10</sup>	2·10 <sup>6</sup>	2·10 <sup>7</sup>
	10 <sup>10</sup>	10 <sup>-7</sup>	3,38	-	300	352	9,36·10 <sup>-7</sup>	-	3·10 <sup>9</sup>	3,52·10 <sup>9</sup>	6·10 <sup>6</sup>	5·10 <sup>7</sup>
10 <sup>10</sup>	10 <sup>-6</sup>	3,38	-	300	467	2,96·10 <sup>-6</sup>	-	3·10 <sup>8</sup>	4,7·10 <sup>8</sup>	2·10 <sup>7</sup>	2·10 <sup>8</sup>	
10 <sup>10</sup>	10 <sup>-5</sup>	3,38	-	300	828	9,36·10 <sup>-6</sup>	-	3·10 <sup>7</sup>	8,3·10 <sup>7</sup>	6·10 <sup>7</sup>	5·10 <sup>8</sup>	

## 2.2. Условия получения TiN в поверхностном слое подложки Fe на микроуровне

В случае рассмотрения действия индивидуальных частиц использовалось решение для мгновенного точечного источника, находящегося на глубине, равной половине длины свободного пробега иона, используем формулу (1.2). На микроуровне было рассмотрено действие частиц Ti и N на подложку Fe с энергией  $E = 250-1000$  эВ, с зарядовым числом от 1 до 3.

На рис. 2 изображены поля температур и температурных напряжений на глубинах материала  $0,5L_A$ ,  $0,5L_B$ ,  $0,5L_C$  и  $0,8L_B$  (частица А – это трехзарядный N ( $L_A = 2,27 \cdot 10^{-8}$  м) при действии энергии 250 эВ, 4 шт; частица В – трехзарядный N ( $L_B = 6,92 \cdot 10^{-8}$  м), действующий с энергией 1000 эВ, 5 шт; С – трехзарядный Ti ( $L_C = 1,7 \cdot 10^{-8}$  м), с энергией 1000 эВ, 16 шт.).

Максимальная глубина проникновения наблюдается у частицы В, которая имеет максимальную длину свободного пробега и максимальный радиус распределения температур и напряжений ( $r_{B_{\max}} = 27,7 \cdot 10^{-9}$  м), частицы А и С не действуют к плоскости  $0,5L_B$ . При этом значение максимальной температуры в этой плоскости  $T_{B_{\max}} = 3,21 \cdot 10^5$  °С, значение максимальных температурных напряжений -  $\sigma_{B_{\max}} = 2,46 \cdot 10^{10}$  Па.

Далее рассматриваем трехзарядный N с меньшей энергией (частица А), глубина проникновения данной частицы больше чем трехзарядного Ti, однако в плоскости  $0,5L_A$  наблюдаются температуры и напряжения всех видов рассматриваемых частиц. Максимальный радиус полей температур и напряжений  $r_{A_{\max}} = 9,08 \cdot 10^{-9}$  м, значения температур и напряжений  $T_{A_{\max}} = 6,91 \cdot 10^4$  °С и  $\sigma_{A_{\max}} = 4,69 \cdot 10^9$  Па.

При внедрении Ti с энергией  $E = 1000$  эВ (частица С) происходит мгновенное нагревание материала до  $T_{C_{\max}} = 1,57 \cdot 10^6$  °С, и максимальные напряжения будут составлять  $\sigma_{C_{\max}} = 9,99 \cdot 10^{10}$  Па. Частица С имеет минимальный радиус полей  $r_{C_{\max}} = 6,82 \cdot 10^{-9}$  м, но при этом значения температур и напряжений максимальные.

### Выводы

При действии ионов различных сортов, энергий, зарядностей, теплового потока есть возможность возникновения достаточных температур (за счет соответствующего распределения температур по глубине обеспечивается высокая средняя температура), скорости ее нарастания и значительных по величине температурных напряжений.

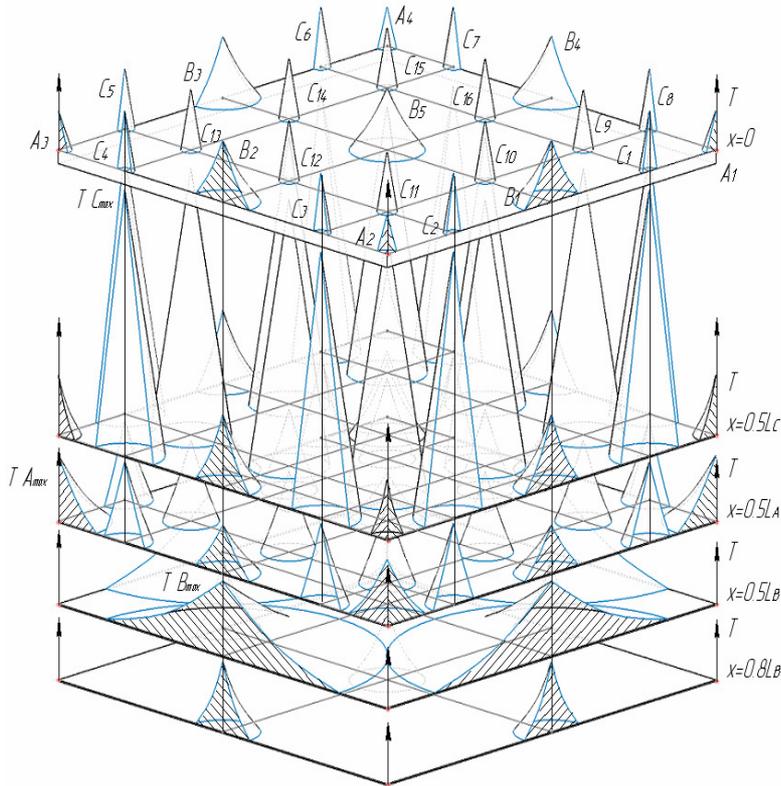


Рисунок 2а – Поля температур на плоскостях  $x=0$ ,  $T_{C\max} = 11,78^\circ\text{C}$ ;  $x = 0,5L_A$ ,  $T_{A\max} = 6,91 \cdot 10^4^\circ\text{C}$ ;  $x = 0,5L_B$ ,  $T_{B\max} = 3,21 \cdot 10^5^\circ\text{C}$ ;  $x = 0,5L_C$ ;  $T_{C\max} = 1,57 \cdot 10^6^\circ\text{C}$ ;  $x = 0,8L_B$ ,  $T_{B\max} = 3,32 \cdot 10^4^\circ\text{C}$  к концу действия тепловых источников (частиц-ионов различных сортов и энергий) в предположении, что одновременно заканчивается тепловое действие частиц, частицы А – частица N ( $z = 3$   $E=250\text{эВ}$ ), В - частица N ( $z = 3$   $E=1000\text{эВ}$ ), С - частица Ti ( $z = 3$   $E=1000\text{эВ}$ )

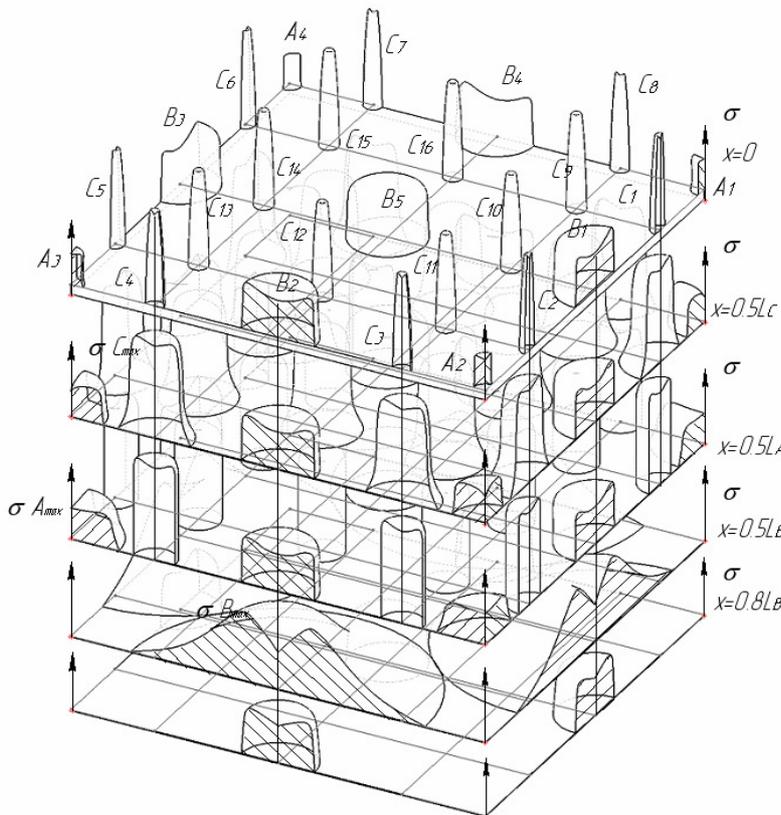


Рисунок 2б – Поля напряжений на плоскостях  $x=0$ ,  $\sigma_{C\max} = 7,64 \cdot 10^7\text{ Па}$ ;  $x = 0,5L_A$ ,  $\sigma_{A\max} = 4,69 \cdot 10^9\text{ Па}$ ;  $x = 0,5L_B$ ,  $\sigma_{B\max} = 2,46 \cdot 10^{10}\text{ Па}$ ;  $x = 0,5L_C$ ,  $\sigma_{C\max} = 9,99 \cdot 10^{10}\text{ Па}$ ;  $x = 0,8L_B$ ,  $\sigma_{B\max} = 1,82 \cdot 10^{10}\text{ Па}$  к концу действия тепловых источников (частиц-ионов различных сортов и энергий) в предположении, что одновременно заканчивается тепловое действие частиц, частицы А – частица N ( $z = 3$   $E=250\text{эВ}$ ), В - частица N ( $z = 3$   $E=1000\text{эВ}$ ), С - частица Ti ( $z = 3$   $E=1000\text{эВ}$ )

Необходимая температура для получения данной наноструктуры на макроуровне с размером зерна 4 нм при магнетронном распылении составляет  $500\text{-}1000^\circ\text{C}$  [1], что можно обеспечить при тепловом потоке  $q = 10^{11}\text{-}10^{10}\text{ Вт/м}^2$ , при времени его действия  $\tau = 10^{-7} - 10^{-6}\text{ с}$ , скорости

нарастания температуры  $\nu = 6 \cdot 10^9 - 6 \cdot 10^7$  °C/с для обеспечения температуры 550 °C и  $\nu = 1 \cdot 10^{10} - 1 \cdot 10^8$  °C/с для обеспечения температуры 1000°C, температурные напряжения составляют  $\sigma = 8 \cdot 10^8 - 3 \cdot 10^9$  Па и  $\sigma = 2 \cdot 10^9 - 4 \cdot 10^9$  Па.

В случае рассмотрения действия индивидуальных частиц использовалось решение для мгновенного точечного источника, находящегося на глубине, равной половине длины свободного пробега. На микроуровне были рассмотрены действия частиц Ti и N на подложку Fe с энергией  $E = 250-1000$  эВ с зарядовым числом от 1 до 3. При внедрении Ti с энергией  $E = 1000$  эВ, происходит мгновенное нагревание материала до  $2,5 \cdot 10^5 - 1,57 \cdot 10^6$  °C. Если энергия составляет 250 эВ, то максимальные температуры материала будут составлять  $4,37 \cdot 10^3 - 1,25 \cdot 10^5$  °C. Что касается внедрения N, то температуры, возникающие в металле, гораздо ниже, чем для Ti. При энергии 1000 эВ температура для однозарядной частицы составляет  $2,4 \cdot 10^5$  °C, для двухзарядной –  $3,9 \cdot 10^5$  °C, для трехзарядной -  $4 \cdot 10^5$  °C, если же энергия составляет 250 эВ, то температуры в этом случае составляют  $6,9 \cdot 10^3$ ;  $4,4 \cdot 10^4$ ;  $6,9 \cdot 10^4$  °C для однозарядных, двухзарядных и трехзарядных частиц соответственно.

Таким образом, при действии на металл различных сортов частиц и энергии возникают достаточные температуры, скорости нарастания и температурные напряжения в определенном объеме.

### Список использованных источников

1. Решетняк Е.Н. Синтез упрочняющих наноструктурных покрытий / Е.Н. Решетняк, В.И. Стрельницкий // Вопросы атомной науки и техники. – 2008. – № 2. – С. 119 – 130.
2. Костюк Г.И. Физико-технические основы нанесения покрытий, ионной имплантации и ионного легирования, лазерной обработки и упрочнения, комбинированных технологий: монография-справочник: в 2 кн. / Г.И. Костюк. – К.: Изд-во АИНУ, 2002. – 1030 с.
3. Гусев А.И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства / А.И. Гусев. – Екатеринбург: Изд-во РАН, Уральское отделение, 1998. – 302 с.
4. Костюк Г.И. Наноструктуры и нанопокрyтия: перспективы и реальность: учеб. пособие / Г.И. Костюк. – Х.:Нац. аэрокосм. ун-т «ХАИ», 2009. – 406 с.
5. Костюк Г.И. Получение наноструктур в объеме детали при комбинированном упрочнении / Г.И. Костюк, О.М. Мелкозерова // Вісті Академії інженерних наук України: наук.-техн. та громадський часопис Президії Академії інженерних наук України. – Вип.1 (38). – К., 2009. – С. 12 –20.