

ВЛИЯНИЕ ИЗЛУЧЕНИЙ НА СТРУКТУРУ И МОРФОЛОГИЮ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ПОКРЫТИЙ

В.А.Губанов¹⁾, В.А.Лиопо²⁾, Е.В.Овчинников²⁾

¹⁾Научно-исследовательский институт синтетического каучука,
ул. Гапсальская 1, 198035 Санкт-Петербург, Россия, office@fgupniisk.ru

²⁾Гродненский государственный университет имени Янки Купалы,
ул. Ожешко 22, 230023 Гродно, Беларусь, ovchin@grsu.by

В работе приведены результаты теоретических и экспериментальных исследований создания наноструктурированных тонкослойных покрытий, сформированных на базе фторсодержащих олигомеров в зависимости от технологических параметров получения (вида энергетического воздействия, дозы излучения). Показано, что совмещение в одном технологическом цикле нескольких операций (активация поверхности, модифицирование тонкопленочного покрытия), значительно ускоряет процессы структурообразования в покрытии, что значительно усиливает процессы энергопереноса.

Введение

Широкое применение в промышленности получили тонкопленочные покрытия на основе фторсодержащих олигомеров, известных под торговыми марками «Фолеокс» и «Эпилам». Для придания тонкопленочным покрытиям заранее заданных эксплуатационных характеристик применяют различные методы структурного модифицирования. Методы основаны на предварительном активировании макромолекул полимерной матрицы с последующим их осаждением на поверхности субстрата. Применяют также методы предварительной активации поверхности, на которую наносят покрытие (рентгеновское, лазерное излучение, коронный и тлеющий разряд, β -излучение, механоактивация). Эффективна активация макромолекул путем плазмохимического иницирования и растворения олигомеров в летучих растворителях. Широко используемым методом является активация макромолекул фторсодержащих олигомеров после осаждения на субстрат. В результате этого полученные радикалы макромолекул «прививаются» к поверхностному слою, образуя прочные хемосорбционные связи [1-3].

Основная часть

При проведении исследований использовали: системный анализ, ИК - спектроскопию пропускания и НПВО, ЭПР - спектроскопию, рентгеноструктурный анализ, дифференциально-термический анализ, электронную просвечивающую и растровую, оптическую и атомно-силовую микроскопию, методы двухлучевой интерферометрии. Использовали различные виды структурного модифицирования: СВЧ-излучение, рентгеновское и лазерное излучение, коронный разряд.

Воздействие рентгеновского излучения приводит к существенным изменениям в морфологии поверхности металлов, обработанных фторсодержащими олигомерами. При начальных временах облучения покрытий (до 15 мин), сформированных из неполярного фолеокса, образуются кластеры «чешуйчатого» типа. Увеличение дозы облучения (от 30 мин и выше) существенно не изменяет морфологию поверхностных слоев. Облучение покрытий, сформированных из неполярных фолеоксов, приводит к аналогичным результатам, однако указанные структуры образуются

при времени облучения $t=30$ мин, а размеры «чешуек» в 3 – 4 раза меньше. Воздействие рентгеновского излучения приводит к увеличению удельной поверхности пленок, что также косвенно подтверждает образование наноструктур в пленках ФСО. Аналогичные эффекты структурирования происходят при воздействии СВЧ и лазерного излучения на покрытия фторсодержащих олигомеров, сформированных на подложках различной природы (рис. 1).

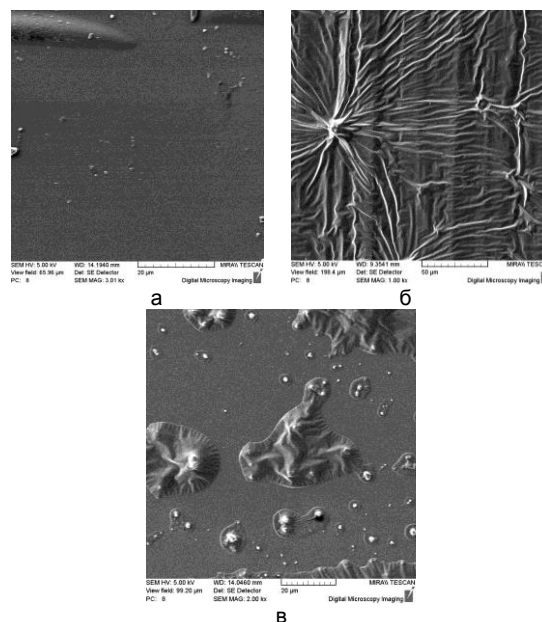


Рис. 1. Морфология пленок олигомеров Ф1 на металлах после воздействия СВЧ-излучения: а - исходное покрытие, б - обработка покрытия СВЧ-излучением в течение 3 с, в - обработка покрытия СВЧ-излучением в течение 10 с

Обработка пленки ФСО, нанесенных на металл мягким рентгеновским излучением приводит к инверсии дихроизма, что позволяет предположить наличие жидкокристаллического состояния у фторсодержащих олигомеров. Установлено, протекание процессов кристаллизации в пленках ФСО при воздействии мягкого рентгеновского излучения, причиной являются химические превращения – сшивка, циклизация. Изменения в структуре ФСО выражаются в появлении в ИК-спектрах (МНПВО и ВО) дополнительных пиков в

области $1600\text{--}1900\text{ см}^{-1}$, $1720\text{--}1780\text{ см}^{-1}$, уменьшение значений оптической плотности полос поглощения 980 , 1280 , 1640 см^{-1} и т.п. Тип подложки оказывает различное каталитическое действие на процессы сшивки и циклизации в пленках ФСО. Под воздействием излучения в присутствии кислорода в пленках олигомера возможно образование свободных радикалов, что и приводит к образованию пероксикислот. Пероксикислоты, взаимодействуя с насыщенными соединениями, образуют сшитые структуры. Другим возможным процессом является декарбоксилирование с образованием ненасыщенных соединений. Подтверждением протекания как первого, так и второго механизма структурных изменений в пленках ФСО является появление в спектрах полос поглощения в области $1700\text{--}1800$, $1870\text{--}1900\text{ см}^{-1}$.

Тип подложки оказывает значительное влияние на ориентацию фторсодержащих олигомеров, также значительное влияние оказывает и время облучения покрытия (рис. 2) [4].

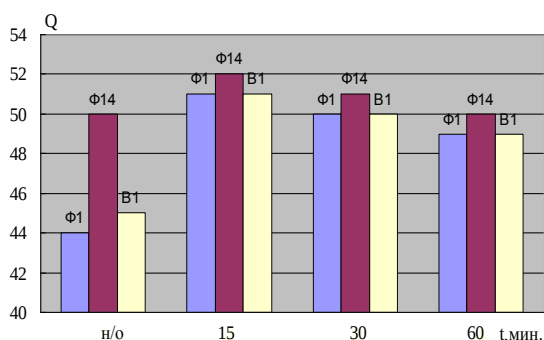


Рис. 2. Зависимость угла ориентации фторсодержащих олигомеров на поверхности NaCl от воздействия рентгеновского излучения

Проведенные исследования по изучению ориентации фторсодержащих олигомеров на щелочно-галлоидных кристаллах, что наибольшие изменения в ориентации ФСО при воздействии рентгеновскими лучами наблюдаются для полярных фолеоксов при начальных временах облучения.

Воздействие излучения на пленку, сформированную из неполярного фолеокса не приводит к явным ориентационным процессам. Проведенные исследования процессов структурообразования и ориентации на активных минеральных подложках методом рентгеноструктурного анализа, подтверждают появление кристаллических и псевдокристаллических областей в пленках ФСО, т.к. ката-

лизатором данного процесса выступают как сама подложка, так и излучение, воздействующее на эту пленку. Установлена корреляция между временем облучения и экспериментальными параметрами интенсивности рефлексов, позволяющая оценить процесс образования кристаллических и квазикристаллических областей в покрытиях фторсодержащих олигомеров.

Заключение

Проведенные исследования показали, что энергетическое воздействие на покрытия фторсодержащих олигомеров имеют общий механизм, однако, необходимо при этом учитывать величину энергетического воздействия, активность покрытия и подложки, на которой сформировано покрытие. Синергическое сочетание данных факторов сказывается на интенсивности структурных изменений в покрытии, что предопределяет физические, химические, механические характеристики данной системы. Изучен процесс влияния энергетических факторов на структуру и свойства тонкопленочных покрытий из фторсодержащих олигомеров, сформированных на металлических подложках. Воздействие технологических факторов (температуры, СВЧ- мягкого рентгеновского излучения) на структуру покрытий, сформированных на неметаллических подложках из фторсодержащих олигомеров, способствует образованию сферолитных надмолекулярных структур. В результате данного воздействия образуются граничные слои с минимальной подвижностью макромолекул. С увеличением толщины покрытия и дозы энергетического воздействия ориентационное влияние твердой подложки уменьшается, превалирующее влияние на структуру и свойства пленок оказывают надмолекулярные образования.

Список литературы

1. Овчинников Е.В., Струк В.А., Губанов В.А. Тонкие пленки фторсодержащих олигомеров: основы синтеза, свойства и применение. Гродно: ГГАУ, 2007. 326 с.
2. Шагойка А.Г., Кравченко К.В., Тихоненко А.В. и др. Модифицирование многослойных композиционных покрытий СВЧ-излучением // Фундаментальные и прикладные проблемы техники и технологии. 2015. № 3. С. 67-72.
3. Овчинников, Е.В. Влияние мягкого рентгеновского излучения на трение пары металл-полимер // Физика и технология тонкопленочных материалов. Выпуск 2. Гомель, 1994. С. 25-30.
4. Овчинников, Е.В. Ориентация фторсодержащих олигомеров типа «фолеокс» и их триботехнические свойства // Трение и износ. 1994. Т. 15. № 6. С. 1098-1101.

EFFECT OF RADIATION ON THE STRUCTURE AND MORPHOLOGY OF THIN-FILM FLUORIDE-CONTAINING COATINGS

V.A. Gubanov¹, V.A. Liopo², Y.V. Auchynnikau²

¹S.V. Lebedev Institute of Synthetic Rubber,

1 Gapsalskaya str., 198035 St. Petersburg office, Russia, @fgupniisk.ru

²Grodno State University Yanka Kupaly, 22 Ozheshko str., 230023 Grodno, Belarus, ovchin@grsu.by

The paper presents the results of theoretical and experimental studies on the creation of nanostructured thin-layer coatings formed on the basis of fluorine-containing oligomers, depending on technological production parameters (the type of energy impact, radiation dose). It is shown that the combination of several operations in one

technological cycle (activation of the surface, modification of the thin-film coating) significantly accelerates the processes of structure formation in the coating, which significantly enhances energy transfer processes. Studies have shown that the energy impact on coatings of fluorine-containing oligomers has a common mechanism, but it is necessary to take into account the magnitude of the energy impact, the activity of the coating and the substrate on which the coatings are formed. A synergistic combination of these factors affects the intensity of structural changes in the coating, which predetermines the physical, chemical, and mechanical characteristics of the system. The process of influence of energy factors on the structure and properties of thin-film coatings from fluorine-containing oligomers formed on metal substrates was studied. The influence of technological factors (temperature, microwave soft X-ray radiation) on the structure of coatings formed on nonmetallic substrates from fluorine-containing oligomers promotes the formation of spherulitic supramolecular structures. As a result of this action, boundary layers are formed with minimal mobility of macromolecules. With an increase in the thickness of the coating and the dose of energy, the orientational effect of the solid substrate decreases, and the supramolecular structures exert a predominant influence on the structure and properties of the films.

СИНТЕЗ ВЫСОКОТВЕРДЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ КАРБИДОВ НИОБИЯ, МЕДИ НА ТВЕРДОСПЛАВНОМ ДЕРЕВОРЕЖУЩЕМ ИНСТРУМЕНТЕ

А.К. Кулешов, В.В. Углов, В.М. Анищик, Д.П. Русальский
Белорусский государственный университет,
пр. Независимости 4, 220030 Минск, Беларусь, kuleshak@bsu.by

Ионно-плазменным методом на твердосплавном дереворежущем инструменте были сформированы покрытия, состоящие из верхнего слоя наноразмерных кристаллитов карбидов NbC и меди, а также нижележащего слоя NbC_{0.7}. Покрытия из NbC имели твердость 55 ГПа, покрытия NbC-Cu при относительном содержании 11-16 атомарных долей меди и наличия подслоя из NbC_{0.7} имели твердость 44-35 ГПа, адгезионную прочность не менее 150 Н, удельный объемный износ инструмента с такими покрытиями уменьшился в 10 раз.

Введение

Проведенные исследования показали, что износостойкие покрытия на твердосплавном инструменте, используемом для металлообработки на основе различных типов высокотвердых тугоплавких соединений нитридов, оксидов, обладающих низкой адгезионной активностью к обрабатываемым металлическим сплавам, не могут эффективно улучшить эксплуатационную стойкость дереворежущего инструмента [1]. Формирование композиционных ионно-плазменных покрытий, состоящих из высокотвердых карбидов тугоплавких металлов и пластичных металлов при определенных соотношениях обеих фаз позволяет более чем в 2 раза уменьшить объемный износ при высокопроизводительном резании композиционных древесностружечных плит [2]. Для достижения более высокого эффекта упрочнения дереворежущего инструмента, возможностью управления соотношений твердых фаз и металла в покрытии, во взаимосвязи с их структурным состоянием, твердостью, адгезией в работе изучалось фазово-структурное состояние, элементный состав, твердость, адгезия и износ поверхностных слоев твердого сплава с покрытиями, полученными при вариации режимов их осаждения, состоящем в увеличении времени ионной обработки ионами ниобия, варьировании соотношения токов горения дуг катодов металлов ниобия и меди и режима напуска метана.

Методика эксперимента

Твердый сплав, на который наносились покрытия, представлял собой промышленные образцы ножей для фрезерного деревообрабатывающего инструмента. Конденсация покрытий при

использовании одного катода Nb на твердосплавные фрезерные ножи проводилась в двух режимах. Основное отличие второго режима (обозначим Б) от первого режима (обозначим А) представляло собой увеличение времени ионной обработки ионами ниобия до нескольких минут, и плавное увеличение давления реакционного углеродсодержащего газа (метана) до величины 10⁻¹ Па. Осаждение композиционного покрытия проводилось при одновременном горении двух металлических катодов Nb и Cu в режиме Б. Были получены покрытия на твердосплавном инструменте, в которых относительное содержание ниобия было больше меди в 8 (11 ат. % Cu), 5 (16 ат. % Cu), 3 (25 ат. % Cu) раза. Введем соответствующие обозначения для этих образцов: (NbC-Cu)₈, (NbC-Cu)₅, (NbC-Cu)₃. Время осаждения покрытий NbC-Cu не превышало 3 минут.

Фазовый состав инструмента с покрытиями исследовался методом рентгеноструктурного анализа при помощи дифрактометра Ultima IV. Определение концентрации металлов в покрытии проводилось методом растровой электронной микроскопии с использованием прибора LEO 1455 VP. Микротвердость поверхностных слоев измерялась методом Кнуппа и Виккерса на приборе Wilson Instruments 402MVD при нагрузке 0,5, 1 и 2 Н.

Измерение адгезионной прочности образцов с покрытиями проводилось на установке «скретч-тестер». Скорость движения алмазного индентора с закруглением 0,5 мм была 20 мм/мин, максимальная нагрузка на индентор достигала 150 Н. Для определения удельного объемного износа покрытий проводилась профилометрия трека износа после возвратно-поступательного движе-