ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕКСТУРИРОВАННЫХ АЛМАЗОПОДОБНЫХ ПОКРЫТИЙ

Е.В. Овчинников

*Гродненский государственный университет им. Янки Купалы,
ул. Ожешко, 22, 230023, Гродно, Беларусь, ovchin_1967@mail.ru*

Изучена структура и морфология алмазоподобных покрытий, модифицированных фторсодержащими олигомерами и подвергшихся последующей термообработке. Обработка покрытий фторсодержащими олигомерами приводит к увеличению гидрофобности покрытий и уменьшению значений поверхностной энергии. Установлено, что покрытия, имеющие крупнодисперсную структуру, обладают более высокими прочностными характеристиками. Проведение термообработки приводит к увеличению микротвердости композиционных покрытий.

Введение

В настоящее время вследствие развития нанотехнологий появились возможности получения нанофаз в матрице самого тонкослойного покрытия. Одними из перспективных покрытий, содержащих в своей структуре нанофазные объекты, являются алмазоподобные покрытия. Применение нанотехнологий в области создания тонкослойных антифрикционных покрытий позволило получить покрытия с улучшенными физико-механическими характеристиками (высокой твердостью, химической стойкостью, низким коэффициентом трения, высокой износостойкостью). Наличие вышеприведенных физико-механических характеристик позволило применять алмазоподобные покрытия для решения следующих задач: создание сверхтвердого инструмента, химической защиты деталей при работе в агрессивных средах, повышение триботехнических характеристик изделий.

Целью данной работы является изучение структуры и морфологии алмазоподобных покрытий, сформированных импульсным катодно-дуговым методом, в зависимости от технологических режимов формирования покрытий и во взаимосвязи с эксплуатационными характеристиками.

Алмазоподобные покрытия формировались на поверхности углеродистой стали 45. Покрытия формировали путем осаждения из импульсной плазмы катодно-дугового разряда (DVD-CVV) в среде паров углеводородов (ацетилен, метан, пропан). Толщина алмазоподобного покрытия (АПП) составляла не более 2 мкм. В ряде случаев для проведения модельных экспериментов в качестве подложки использовали полированные пластины из германия. Изучение структуры сформированных покрытий проводили на ИК-спектрофотометре TENZOR-27. Морфологию сформированных АПП изучали методами атомно-силовой микроскопии на приборе NT-206. Физико-механические характеристики покрытий определяли на микротвердомере PMT-3 при $m=150$ г. Поверхностную активность покрытий изучали с помощью прямо-теневого метода по величине изменения краевого угла смачивания. Для определения поверхностной энергии покрытий использовали полярную жидкость – воду и неполярную жидкость – вазелиновое масло. Для придания покрытиям гидрофобных свойств проводилась трехкратная обработка в 2% растворе фторсодержащих олигомеров в хладоне. Технологиче-

ские параметры эксплуатации покрытий моделировали температурной обработкой в интервале от 293 до 573К в течение 1 часа.

В ИК-спектре алмазоподобного покрытия, сформированного на стальной подложке, наблюдаются полосы поглощения, лежащие в области $520-630\text{ см}^{-1}$; $950-1300\text{ см}^{-1}$; $2200-3000\text{ см}^{-1}$. Согласно данным работы [3] полосы поглощения, лежащие в области $950-1300\text{ см}^{-1}$, можно отнести к валентным колебаниям С-Н групп. Полосы поглощения, лежащие в области $2200-3000\text{ см}^{-1}$, состоят из пиков валентных колебаний карбонильных групп, одинарных С-С, и двойных С=C связей и деформационных колебаний С-Н-групп. При этом наблюдались пики в области 2100 см^{-1} , 1000 см^{-1} , отвечающие валентным колебаниям С≡С-связей [3]. В работе [3] было установлено, что в спектрах МНПВО покрытий DI а-С:Н, синтезированных из разных углеводородов – октана, толуола и циклогексана, не наблюдается каких-либо существенных различий. Они подобны спектрам а-С:Н пленок с $n \geq 2.0$, полученных с применением ацетилена. Поэтому делается вывод, что независимо от химической природы исходного углеводорода DI-пленки а-С:Н имеют типичные ИК-спектры МНПВО. Обработка алмазоподобных покрытий фторсодержащими олигомерами (фолеокс Ф1) приводит к появлению в спектре композиционного покрытия достаточно большого количества полос поглощения. Основные полосы поглощения в спектрах ФСО марок Ф1 и Ф14 находятся в области волновых чисел от 700 до 1700 см^{-1} . Полоса поглощения при 900 см^{-1} может быть отнесена к поглощению CF_3 -групп макромолекул ФСО [4]. Интенсивные полосы поглощения около $1130 - 1340\text{ см}^{-1}$ обязаны своим происхождением колебанию связей С-F и С-F₂ [4]. В спектре Ф1 на алмазоподобной подложке наблюдаются дополнительные полосы поглощения при 1050 и 1670 см^{-1} и широкая полоса поглощения около 3500 см^{-1} , которые можно отнести к поглощению COOH -групп. Слабая полоса поглощения при 780 см^{-1} отнесена к поглощению групп CF_3 в аморфных областях. Увеличение толщины покрытия ФСО приводит к повышению контрастности спектров МНПВО ФСО. При этом следует отметить неоднозначность изменения оптических плотностей полос поглощения с увеличением толщины слоя ФСО, что свидетельствует об оптической неоднородности слоев ФСО разной толщины, и может быть объяснено ориентацион-

ной неоднородностью фторсодержащих олигомеров в зависимости от толщины слоя.

Проведение термической обработки, согласно данных работы [3], приводит к существенным визуальным изменениям поверхности. Алмазоподобная пленка, полученная электролитическим способом и отожженная при 300 °С в вакууме меняет цвет со светло-коричневого на темный, почти черный, оставаясь при этом сплошной. Отжиг при 600 °С приводит к более значительному потемнению пленки: она становится черной, глянцево-блестящей. После отжига при 900 °С пленка становится прозрачной. Согласно данным работы [5] в ИК-спектре алмазоподобных углеродных пленок, сформированных электролитическим способом, наблюдаются две широкие полосы поглощения в области 1580 см⁻¹ и 1350 см⁻¹. При проведении термообработки при 300 °С ИК-спектр отожженного образца мало чем отличается от ИК-спектра исходного покрытия. Увеличение температуры до 600 °С также не приводит к существенным структурным изменениям. Проведение термообработки алмазоподобных покрытий (образец 1) при 393 К в течение одного часа приводит к исчезновению полос в области 1100-1300 см⁻¹ и образованию размытого пика, находящегося в области 1000-1400 см⁻¹. Термообработка алмазоподобного покрытия (образец 2) при T=393 К приводит к изменению в ИК-спектре данного образца. Наблюдается увеличение интенсивности пика поглощения с максимумом при 800 см⁻¹, появление дополнительных полос поглощения в области 1400-1600 см⁻¹, 1800-2100 см⁻¹. Термообработка алмазоподобных покрытий, модифицированных фторсодержащими олигомерами, в общем случае приводит к исчезновению поглощения в области 750 см⁻¹ – 900 см⁻¹, 1400 – 1800 см⁻¹. Для алмазоподобного покрытия, обработанного ФСО Ф1, при термообработке происходит резкое увеличение интенсивности полос поглощения, находящихся в области 1800 – 2300 см⁻¹. Увеличение температуры термообработки до T=493 К фактически не приводит к структурным изменениям в алмазоподобных покрытиях, что подтверждается данными ИК-спектроскопии НПВО. Существенных структурных изменений при данной термообработке не наблюдается в композиционных алмазоподобных покрытиях, модифицированных фторсодержащими олигомерами. Необходимо только отметить о вырождении малоинтенсивных полос поглощения, которые присутствовали в ИК-спектре алмазоподобных покрытий в размытой полосе поглощения, лежащей в области 900 – 1600 см⁻¹, и наблюдавшихся при термообработке T=373 К. Дальнейшее увеличение температуры термообработки (T=573 К) приводит к деструкции фторсодержащих олигомеров с поверхности алмазоподобного покрытия, что подтверждается данными ИК-спектроскопии НПВО, исчезновению полос поглощения в области 1000 – 1800 см⁻¹ и появлению полос поглощения в области 800 см⁻¹ (образец 2) и 1000 см⁻¹ (образец 1). Дальнейшая термообработка алмазоподобных покрытий и их композиций не проводилась, т.к. было установлено, что на стальной подложке при термообработке T=573 К

в течение 1 часа уменьшалась адгезия алмазоподобных покрытий и наблюдалось почти полное отслаивание покрытия от подложки. Изменения в структуре алмазоподобных покрытий, сформированных в конечном итоге, должны сказываться на морфологии тонкослойных алмазоподобных покрытий. Морфологию алмазоподобных покрытий изучали методом атомно-силовой и оптической микроскопии в отраженном свете. Для определения наличия кристаллических образований в покрытиях использовали поляризованный свет.

Установлено, что морфология алмазоподобных покрытий состоит из совокупности мелкодисперсных частиц латеральным размером 1 – 3 мкм для алмазоподобного покрытия образца 1 и 4 – 8 мкм для алмазоподобного покрытия образца 2. В структуре алмазоподобного покрытия образца 2 содержатся кристаллические образования глобулярной формы размером ~10 – 15 мкм. Проведение термообработки приводит к уменьшению дисперсности наблюдаемых частиц в ~1,2 – 1,8 раза для обоих типов покрытий. Увеличение режима термообработки до 493 К приводит к укрупнению размеров частиц при существенном уменьшении их количества на поверхности. Кристаллические образования, наблюдаемые в алмазоподобном покрытии, с увеличением температуры уменьшаются в размерах и при T=473 К полностью исчезают. При режимах термообработки T=573 К наблюдается разрушение покрытия, которое характеризуется отслоением фрагментов покрытия, имеющих форму чешуек размером ~10 – 30 мкм. Обработка алмазоподобного покрытия фторсодержащими олигомерами приводит к образованию неравномерного по толщине покрытия. Проведение термообработки при T=373 К приводит к равномерному распределению фторсодержащего олигомера по поверхности алмазоподобного покрытия. Увеличение температуры термообработки до 473 К приводит к частичной десорбции олигомерных слоев и обнажению исходного рельефа. При режимах термообработки T=573 К наблюдается полное удаление адсорбированных слоев фторсодержащих олигомеров и отслоение алмазоподобного покрытия от стальной подложки.

Изменение в структуре морфологии алмазоподобных покрытий и композиций на их основе должны сопровождаться изменением поверхностной энергии. Проведенные исследования по определению поверхностной энергии алмазоподобных покрытий, подвергнутых термообработке (таблица 1), показали, что с увеличением температуры термообработки значения поверхностной энергии возрастают.

Изменение значений поверхностной энергии подтверждает результаты о структурной перестройке алмазоподобных покрытий при термообработке. Превышение температуры термообработки свыше 573 К ведет к резкому снижению значений поверхностной энергии в результате разрушения алмазоподобного покрытия.

Обработка поверхности алмазоподобных покрытий фторсодержащими олигомерами приводит к уменьшению значений поверхностной энергии (таблица 2), что может свидетельствовать об

уменьшении адгезионного взаимодействия на поверхности композиционного покрытия. Термообработка композиционного алмазоподобного покрытия приводит к увеличению значений поверхностной энергии, как и в случае не обработанной алмазоподобной подложки. Процессы, приводящие к деструкции фторсодержащего олигомера с поверхности алмазоподобного покрытия снижают значения поверхностной энергии до значений соответствующим чистой алмазоподобной подложке.

Таблица 1. Значения краевого угла смачивания для алмазоподобного покрытия в зависимости от различных режимов термической обработки на образцах, не обработанных ФСО

Параметры	293К	373К	473К	573К
Угол смачивания масла вазелинового, град	37°50'	24°40'	27°40'	16°50'
Угол смачивания дистиллированной водой, град	69°20'	60°20'	64°50'	32°50'

Таблица 2. Значения краевого угла смачивания для алмазоподобного покрытия в зависимости от различных режимов термической обработки на образцах, обработанных ФСО

Параметры	293К	373К	473К	573К
Угол смачивания масла вазелинового, град	67°40'	52°50'	25°50'	22°50'
Угол смачивания дистиллированной водой, град	75°50'	90°50'	66°50'	31°50'

Выше приведенные структурные, морфологические и энергетические изменения, наблюдаемые в алмазоподобных покрытиях, должны приводить к существенным изменениям в механических характеристиках данных покрытий, что и подтверждается результатами измерений микротвердости алмазоподобных покрытий, приведенных в таблице 3.

Заключение

В ходе исследований была изучена структура и морфология алмазоподобных покрытий, сфор-

мированных импульсным катодно-дуговым методом на образцах из стали 45. Установлено наличие полос поглощения относящихся к колебаниям групп C–C; C=C; деформационным и валентным колебаниям групп C–H. В зависимости от режимов формирования покрытий наблюдается

Таблица 3. Значения микротвердости (кг/мм^2) алмазоподобных покрытий

Параметры	Образец №1		Образец №2	
	н/о	ФСО	н/о	ФСО
T=293К	478,2	508	706,3	763,8
T=373К	613,7	469,9	1085,9	996,4
T=473К	523,8	587,9	1266,2	1625,4
T=573К	388,4	521,1	634,3	1513

Примечание – в областях, где отсутствует алмазоподобное покрытие, $H=186,3 \text{ кг/мм}^2$ (T=573 К)

образование как мелкодисперсной так и крупнодисперсной структуры, что в конечном счете сказывается на физико-механических и прочностных характеристиках. Превышение режимов термообработки свыше 573 К приводит к деструкции покрытия с поверхности стальной подложки. Обработка покрытий фторсодержащими олигомерами приводит к увеличению гидрофобности покрытий и уменьшению значений поверхностной энергии. Установлено, что покрытия, имеющие крупнодисперсную структуру, обладают более высокими прочностными характеристиками. Проведение термообработки приводит к увеличению микротвердости композиционных покрытий.

Список литературы

1. Квасков В.Б., Федосеев Д.В., Буховец В.Л., Толмачев Ю.Н. // Перспективы применения алмазов в электронике и электронной технике - М.: Энергоатомиздат, 1991. - С. 45-47.
2. Fedoseev D.V., Bukhovets V.L., Tolmachev Yu.N., Varshavskaya I.G., Kvaskov V.B. // Diamond & Related Materials. - 1993. - V.2. - IO. - P.1327-1329.
3. Е.А. Коншина [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2006. – 6. – С. 616–622.
4. Смит, А. // Прикладная ИК-спектроскопия. – М.: Мир, 1965. – 328с.
5. Д. В. Федосеев [и др.] // ДАН. - 1995. – 4. – С. 498–500.

TECHNOLOGICAL ASPECTS OF PRODUCING DIAMOND TEXTURED COATINGS

E. Ovchinnikov

Yanka Kupala State University of Grodno, Belarus, Grodno, 230023, 22 Ozheshko str.,
ovchin_1967@mail.ru

The structure and morphology of diamond coatings, modified fluorine-containing oligomers and subjected to subsequent heat treatment. Treatment of fluorinated oligomers coating increases the hydrophobicity of the coatings and reduced surface energy values. It is established that the coatings have a coarse structure, have higher strength characteristics. Carrying out the heat treatment leads to an increase in microhardness of composite coatings.