

искрового легирования у поверхности образуется слоистая износостойкая зона глубиной 250...450 мкм с максимальной микротвердостью у поверхности до 16 ГПа и высокой микротвердостью по глубине слоя до 11...12 ГПа; в приповерхностном слое формируются растягивающие напряжения, причем в образцах, упрочненных лазером с электроискровым легированием несколько ниже, чем в образцах без лазерной обработки, что позволяет предположить о влиянии лазерной обработки на суммарные напряжения.

Список литературы

1. Коваленко В.С., Верхотуров А.Д., Головкин Л.Ф., Подчерняева И.А. Лазерное и электроэрозионное упрочнение материалов. М.: Наука, 1986. 276 с. 2. Полевой С.Н., Евдокимов В.Д. Упрочнение металлов : справочник. – М.: Машиностроение, 1986. 320 с. 3. Верхотуров А.Д., Подчерняева И.А., Прядко Л.Ф., Егоров Ф.Ф. Электродные материалы для электроискрового легирования. – М.: Наука, 1988.- 224 с.

ИОННО-ПЛАЗМЕННЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ, ПЛАЗМЕННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Хамчуков Ю. Д.

ИТА НАН Беларуси, Витебск. Беларусь,
Khamch@tut.by

Создание наноразмерных функциональных покрытий методами вакуумных ионноплазменных технологий представляет способ создания наноструктурных материалов для получения макросвойств у изделий, изготовленных с их применением. В данной работе будут рассмотрены некоторые физические и химические аспекты формирования тонких функциональных покрытий с использованием ионноплазменных методов, допускающих модификацию получаемых покрытий по составу и структуре. Основу для таких покрытий могут составить структуры, образованные углеродом и политетрафторэтиленом.

Существует метод получения защитных покрытий, который примыкает к реактивному осаждению. Это полимеризация в плазме. В этом методе формирование структурных элементов материала покрытий, веществ, составляющих этот материал, осуществляется благодаря диссипации потоков подводимой энергии [1]. Книга, с одноименным названием [1], содержит данные, имеющие значительный интерес для развития теоретических основ синтеза полимеров в разряде. Во-первых, тлеющий разряд низкого давления рассмотрен на микро и макроуровнях, проведена связь скорости осаждения полимерных пленок на поверхность твердых тел с их структурой и свойствами. Во-вторых, модели процесса полимеризации, протекающей по ступенчатому механизму, рассмотрены с привлечением структурных и энергетических характеристик мономеров, свойств и параметров тлеющего разряда в реакторах проточного типа. Важным представляется и автором неоднократно подчеркивается уникальность полимеров в виде тонких пленок, полученных полимеризацией в плазме. Для них наблюдается существенное (на порядок) превосходство диэлектрических характеристик над соответствующими характеристиками полимеров, полученных традиционными способами. Впервые обобщен в книге опыт исследования структуры и свойств плазмополимеризованных пленок методами ИК спектроскопии, рентгеноэлектронной спектроскопии.

Большое внимание уделено вопросам техники, выбора параметров, определяющих оптимальные условия синтеза полимерных пленок.

Итог рассмотрения — два случая образования полимерного покрытия в вакууме: полимеризация по быстрому ступенчатому механизму в результате реакций активных многофункциональных частиц или в результате повторной активации продуктов промежуточных реакций. При этом в полимере обнаруживается наличие большого количества свободных радикалов. Происхождение парамагнитных центров объяснено облучением УФ излучением плазмы молекул мономеров. Это приводит к дезактивации электронного возбуждения через излучение фотона, либо образование активных частиц в триплетном состоянии с отщеплением атома водорода или группы атомов, ведущей к образованию свободных радикалов. Обнаружен интересный экспериментальный факт: наибольшее количество радикалов в плазмополимеризованных пленках образуется при полимеризации таких мономеров как ацетилен C_2H_2 [9].

В целом, процесс получения полимерных покрытий представляет две неразделимые стадии: полимеризация активных частиц и их осаждение. Важность образования активных частиц различного вида следует из того, что именно их вид определяет структуру полимерного покрытия.

Механические свойства полимерных покрытий также объясняют из того, что завершение процесса роста пленки происходит на подложке. В этом случае нелинейная структура (по размерам это наноструктура) встраивается и растет на поверхности, что приводит к механизму расклинивания. Это, вероятно, является причиной характерных напряжений в полимерных пленках. Но в книге отсутствует объяснение удивительных термических свойств полимерных пленок, полученных полимеризацией в плазме. Очевидными причинами являются масштабный фактор, структурные особенности, свойства поверхности таких покрытий. Трибологические свойства полимерных пленок в [1] не представлены. Как представляется, правильно объяснена крайне низкая проницаемость полимеров, как молекулярного сита: малая подвижность элементов структуры из-за большого количества поперечных сшивок между цепями.

Известно, что высокие защитные свойства плазмо-полимеризованных покрытий обеспечиваются не только их составом, но и структурой [2]. Причём должны наблюдаться существенные отличия переходного слоя покрытие-подложка и поверхностных слоёв покрытия от остальной его массы [3]. Химическая инертность и наличие большого количества дефектов структуры плазмо-полимеризованных покрытий формально противоречат друг другу и поэтому также требуют развития представлений о структуре и составе материала покрытий [4]. Интересную информацию о структуре и распределении её элементов можно получить из интерпретации спектров КР, поглощения и отражения в ИК диапазоне.

Образцом для исследования служило покрытие, синтезированное в плазме разряда постоянного тока в реакторе проточного типа из смеси газов $CF_4:C_2H_2$ (50:50 объёмных процентов) [4,5]. Сравнение зарегистрированных колебательных спектров проводили с экспериментальными и теоретическими исследованиями ИК и КР спектров политетрафторэтилена (ПТФЭ) [4-9], со спектрами изношенных и новых образцов плёнки ПТФЭ, данными по колебательным спектрам аморфного углерода, графита и его соединений [10,11]. Элементный состав покрытия, определённый на энергомассанализаторе ЭМАЛ-2 и оже-спектрометре РН1660, содержит углерод, водород, фтор, кислород, азот, кремний и алюминий в качестве основных элементов. Причём определено преобладающее над всеми элементами в покрытии содержание углерода [9]. Наличие алюминия незначительно и, возможно, вызвано распылением держателей образца. Присутствие атомов кремния, может быть, связано как с распылением подложки в процессе получения покрытия или проведением его элементного анализа, так и наличием переходного слоя покрытие-подложка, также, вероятно, содержащего кремний.

Из проведенного рассмотрения элементного состава и колебательных спектров сделаны выводы:

- плазмо-полимеризованное покрытие представляет собой в основной массе аморфный углерод, разупорядоченный графит;

- переходный слой покрытия — подложка образован, вероятно, карбидом кремния;

- верхние слои покрытия, а, возможно, и вся поверхность его углеродной структуры, покрыты разветвлёнными цепями молекулярных фрагментов из галогеноуглеродов и галогеноуглеводородов;

- структура покрытия, особенно верхние слои, насыщена адсорбированными газами: O_3^- , OH^- и водой.

Проведены сравнительные испытания защитных покрытий, полученных различными методами. В качестве защитных покрытий использовали пленки поливинилового спирта, углеродные пленки, окисные пленки и пленки, полученные плазменной полимеризацией. Несмотря на неоднозначное поведение различных видов покрытий, очевидно, что наилучшие защитные свойства демонстрируют тонкие плазмополимеризованные покрытия.

Список литературы

1. Ясуда Х. Полимеризация в плазме. Пер. с англ. под ред. В.К.Потапова.- М.: Мир.-1988. - 376 с.
2. Iasuda H. J.Polim. Sciens. Macromolecular Rev..- 1981.-V.-16.-P.199-293
3. 3. Клубович В.В., Ю.Д.Хамчуков, Литвинов А.А., Батраков Н.Ф.. Материалы конференции"Физика плазмы и плазменные технологии" Т.3. С.582-585, сентябрь 1997, Минск, Беларусь
4. Клубович В.В., Егоров В.Д., Литвинов А.А., Хамчуков Ю.Д., Шашков С.Н. Плазменно-полимеризованные покрытия на основе галогеноуглеводородов.// Докл. НАН Б.- 1994.-Т. 38.-№5.-С.114-117
5. Хамчуков Ю.Д., Клубович В.В., Литвинов А.А., Батраков Н.Ф. Колебательные спектры плазмополимеризованных покрытий на поверхности кремния //ЖПС.- 1999.-Т.66.-№3.-С. 338-344
6. Поверхностные поляритоны. Электромагнитные волны на поверхностях и границах раздела сред. Под ред. Аграновича В.М., Миллса М.- М.: Наука.- 1985.- 528 с.
7. G.Zerbi, M.Sacchi.Dynamics of Polymers as Structurally Disordered Systems. Vibrational Spectrum and structure of Poly(tetrafluoroethylene)// Macromolecules.- 1973.-V6.-P. 692-699
8. 8. G.Masetti, F.Cabassi, G.Morelli, and G.Zerbi. Conformational Order and Disorder in Poly(tetrafluoroethylene)//Macromolecules.- 1973.- V.6.-P.700-707
9. Клубович В.В., Литвинов А.А., Хамчуков Ю.Д., Батраков Н.Ф.Плазмополимеризованные покрытия на поверхности монокристалла кремния //ФизХОМ.-1998.-№2.- С.52-56
10. Дрессельхаус М., Дрессельзаус Дж. Рассеяние света в твёрдых телах. Вып.Ш./Под ред. М.Кардоны и Г.Гюнтеродта,пер. с англ. под ред. Е.А.Виноградова. М.:Мир.-1985.- С.10-66
11. Рассеяние света в твёрдых телах./Под ред. М.Кардоны, пер. с англ. под ред. Б.П.Захарчени. М.:Мир.-1979.-С. 253-254