

## ЭФФЕКТ ПОВЫШЕНИЯ МИКРОТВЕРДОСТИ ПОЛИКРИСТАЛЛОВ, ОБРАБОТАННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ

Е.В. Овчинников

*Гродненский государственный университет.  
230023, г. Гродно ул. Ожешко 22  
ovchin@grsu.unibel.by*

Изучены прочностные свойства поликристаллов, модифицированные поверхностно-активными веществами на базе фторсодержащих олигомеров, в том числе при воздействии энергетических факторов. Установлен эффект повышения микротвердости поликристаллов, обработанных поверхностно-активными веществами.

Согласно современным представлениям, нанесение поверхностно-активных веществ (ПАВ) на поверхность поликристалла приводит к понижению прочности. Эффект понижения прочности (имеется в виду внешний адсорбционный эффект, когда не протекает объемная диффузия и коррозионные явления) вызывается облегчением выхода дислокации на поверхность кристалла в результате снижения поверхностной энергии твердого тела при адсорбции ПАВ [1-3]. Однако в ряде случаев при обработке кристаллов поверхностно-активными веществами на базе фторсодержащих олигомеров наблюдается эффект увеличения микротвердости и прочности металлов [3-6].

Целью работы являлось изучение прочностных свойств поликристаллов, модифицированных поверхностно-активными веществами на базе фторсодержащих олигомеров, в том числе при воздействии энергетических факторов.

В качестве подложки использовали металлы: медь (М1); сталь 45; алюминий (А1 99); нитрид титана. В качестве ПАВ использовали фторсодержащие олигомеры (ФСО) с торговым названием «Фолеокс», структурная формула которых имеет вид  $R_F - COOH$  (Ф1);  $R_F - CONHR_1$  (Ф-АК1);  $R_F - R_F$  (Ф14) (где  $R_F$  – фторсодержащий радикал),  $R_F - CONHR_2$  (Ф-АК2), В1-водорастворимый фолеокс. Покрытия наносили путем окунания подложки в 1-2% раствор фторсодержащего олигомера в хладоне 113 с последующей сушкой на воздухе. Термообработку металлов с покрытием из ФСО проводили на воздухе в течение 1 ч. при  $T = 373K; 473K; 573K$ . Облучение проводили на установке УРС-1.0 при напряжении 40 кВ и токе 20 мкА на молибденовом аноде (длина волны  $K_\alpha - 0,7(A)$ ). Время облучения варьировали от 0 до 60 мин. Морфологию пленки ФСО излучили на атомно-силовом микроскопе «Нанотоп-1». Измерение микротвердости проводили на ПМТ-3. Структуру граничных слоев изучали методом ИК-спектроскопии (МНПВО).

На рис.1 представлена зависимость микротвердости стальной подложки, обработанной различными марками фторсодержащих олигомеров в зависимости от режима термообработки. Нанесение фторсодержащих олигомеров во всех случаях приводит к увеличению значений микротвердости. Это можно объяснить процессом хемосорбции полярных молекул на поверхности стальной подложки в результате чего, происходит залечивание микродефектов в поверхностных слоях поликристаллов, увеличением свободной энергии поверхностных слоев металла в результате чего затрудняется выход

дислокации на поверхность [6]. Хемосорбция данных марок фтороксов на поверхность металла подтверждается появлением полосы поглощения в ИК-спектре в области  $1610-1690 \text{ см}^{-1}$ , которая идентифицируется как полоса поглощения, принадлежащая солям металла  $(\text{COO})_2\text{Me}$ ,  $\text{Me}(\text{NH}_2)$ ,  $\text{Me}(\text{NH}_3)$  [7].

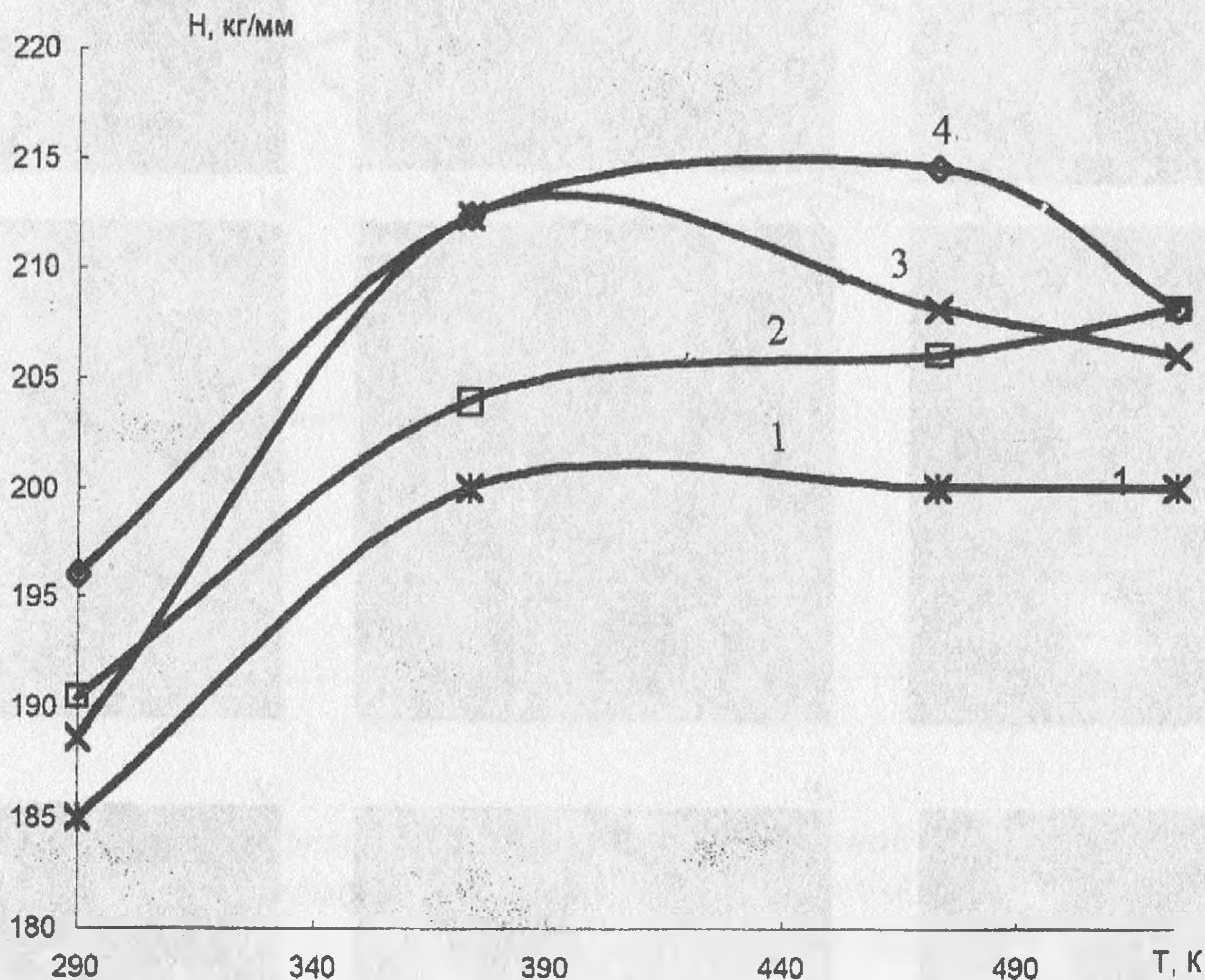


Рис. 1. Зависимость микротвердости стали, обработанной фторсодержащими олигомерами от режима термообработки. 1— ст. 45; 2— ст. 45+В1; 3— ст. 45+ФАК-2; 4— ст. 45+Ф14.

Оптическая плотность полосы поглощения зависит от марки применяемого фторокса, т.е. от его строения. Проведение термообработки приводит к дальнейшему увеличению значений микротвердости. В результате энергетического воздействия в тонкослойных композиционных покрытиях протекают кристаллизационные процессы (рис. 2), что может объяснять эффект повышения значений микротвердости [5]. В области температур  $T \sim 523 \text{ К}$  в пленках фторсодержащих олигомеров протекают деструкционные процессы в результате чего наблюдается десорбция пленки с поверхности металла и, как следствие, снижение значений микротвердости. Нанесение фторсодержащих олигомеров на алюминиевую подложку в ряде случаев приводит к уменьшению значений микротвердости (рис. 3). Проведенные исследования структуры пленок фторсодержащих олигомеров методами ИК-спектроскопии показало, что при нанесении ФСО не происходит образование хемосорбционных связей в результате чего протекает эффект Ребиндера. Проведение термообработки приводит к протеканию кристаллизационных процессов в тонких пленках фторсодержащих олигомеров. На рис. 4 и 5 представлены зависимости микротвердости подложки из меди и нитрида титана, обработанных различными марками фторсодержащих олигомеров. Как и в предыдущих случаях эффект повышения микротвердости наблюдается в случае образования хемосорбционных связей между молекулами фторсодержащих олигомеров и подложкой. Если данный процесс не происходит, наблюдается пластифицирование поликристалла. Термообработка фактически во всех случаях приводит к увеличению значений микротвердости.

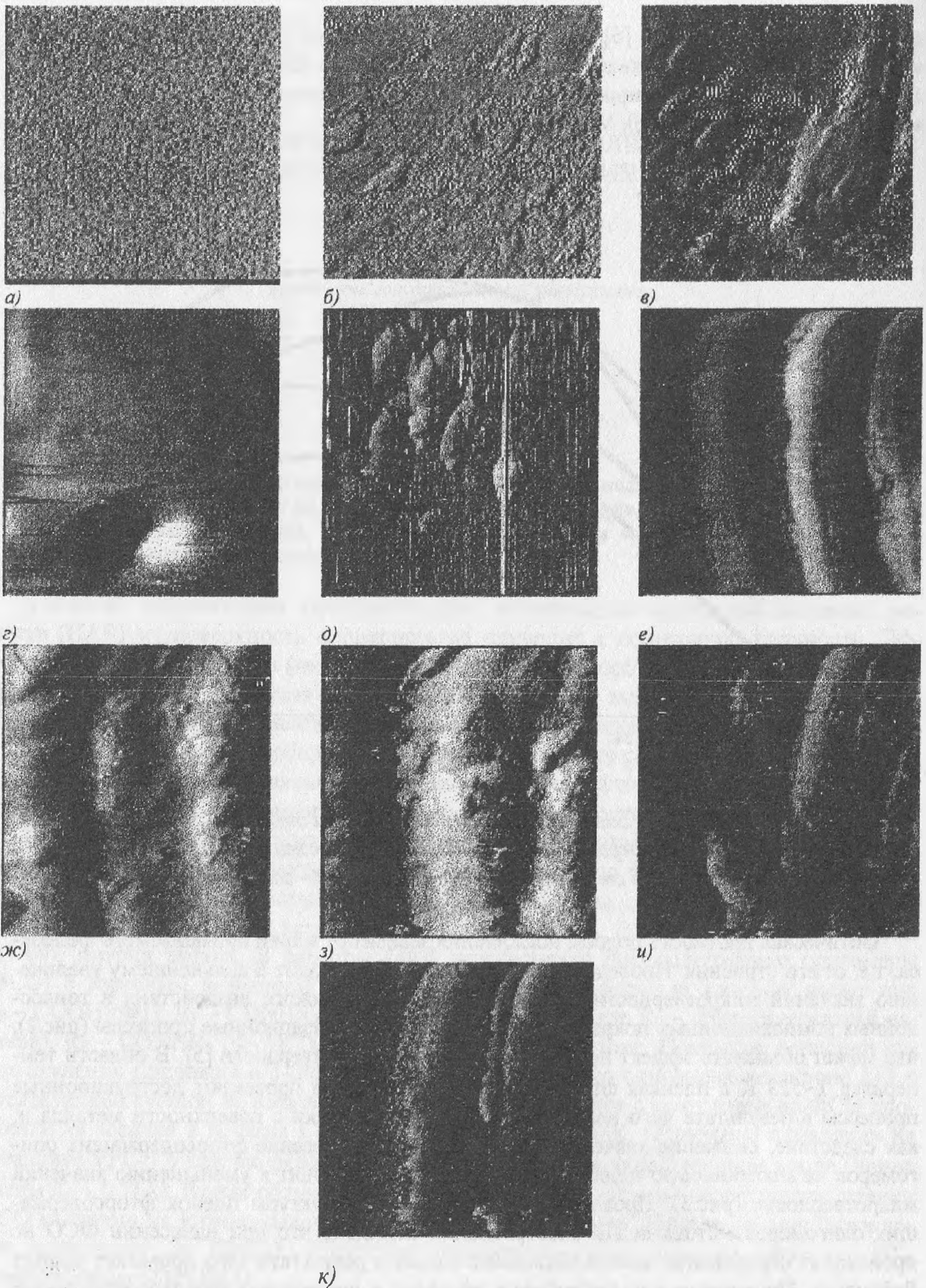


Рис.2. Морфология пленок олигомеров на металлах в зависимости от энергетической обработки: фолеокс Ф-1 (а,б,в,е,ж,з; фолеокс Ф-14 (г,д,и,к). Подложка: медь М-1 (а,б,в,г,д); железо (е,ж,з); алюминий (и,к). Облучение 30 минут (б,д,ж); 60 минут (в,з,к). Поле 12x12мкм.

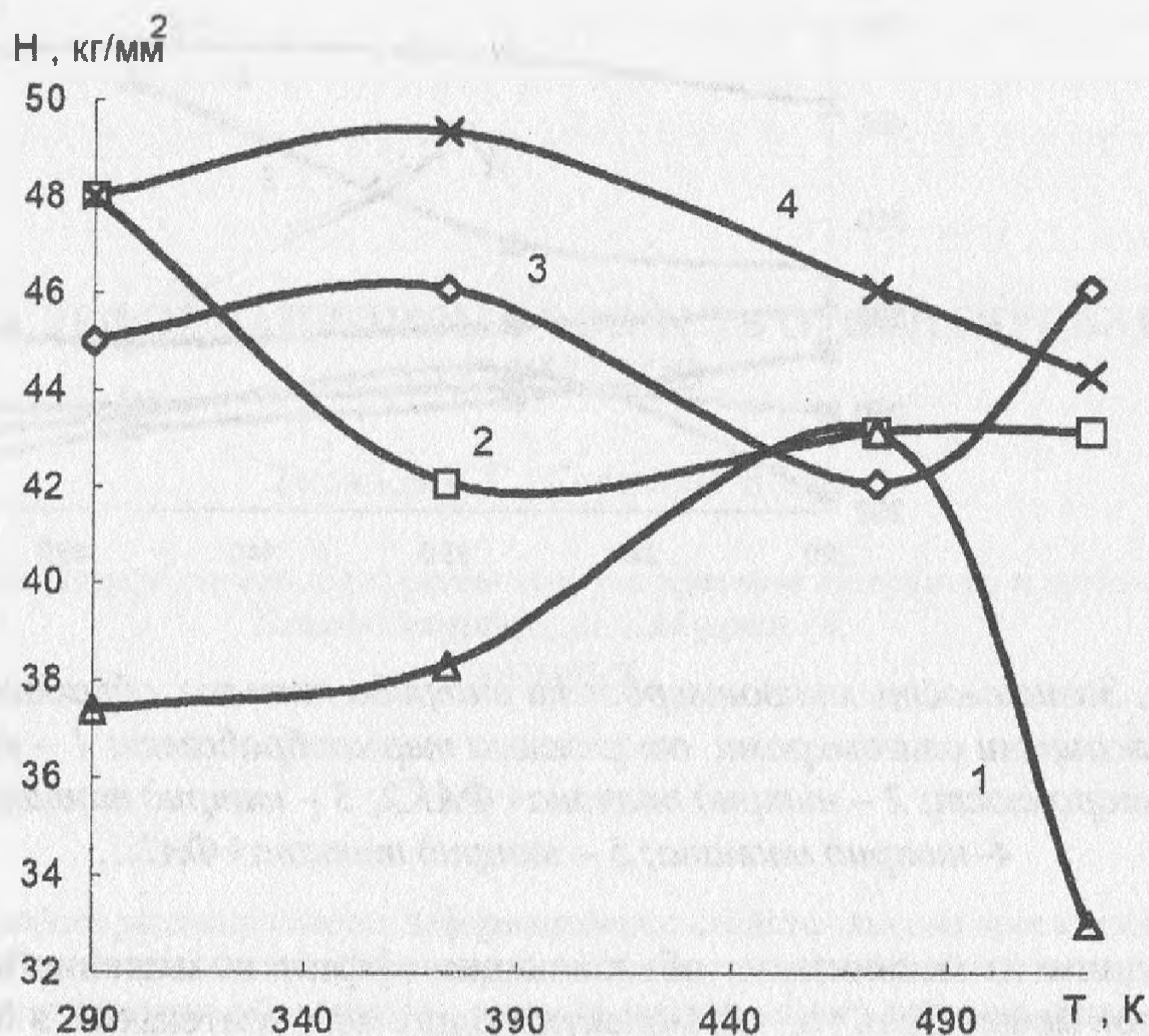


Рис.3 Зависимость микротвердости стали, обработанной фторсодержащими олигомерами от режима термообработки: 1 – алюминий+ФАК-2; 2 – алюминий +Ф14; 3 – алюминий; 4 – алюминий+В1.

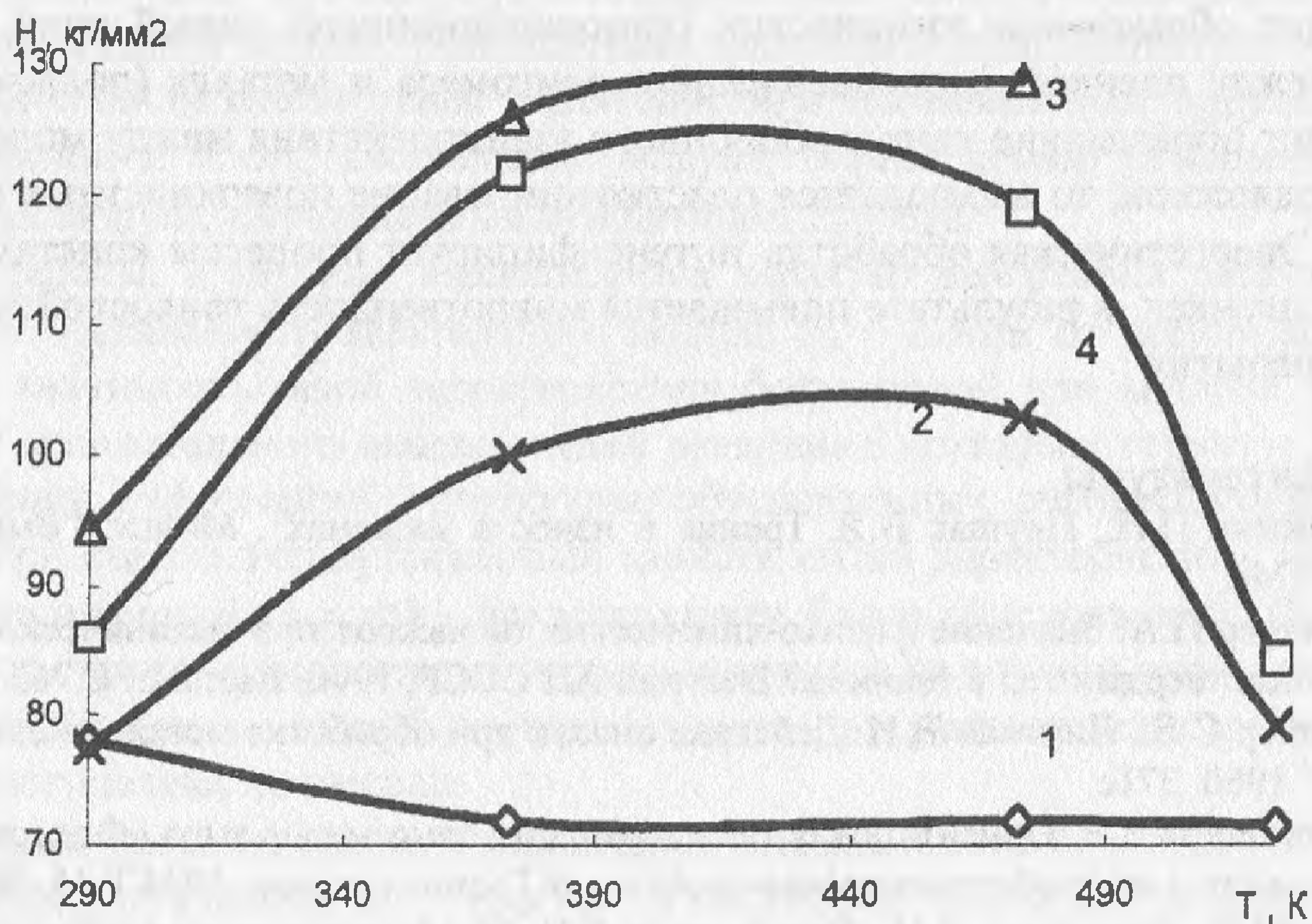


Рис.4. Зависимость микротвердости меди, обработанной фторсодержащими олигомерами от режима термообработки: 1 – медь; 2 – медь+ФАК2; 3 – медь+Ф1; 4 – медь+В1.

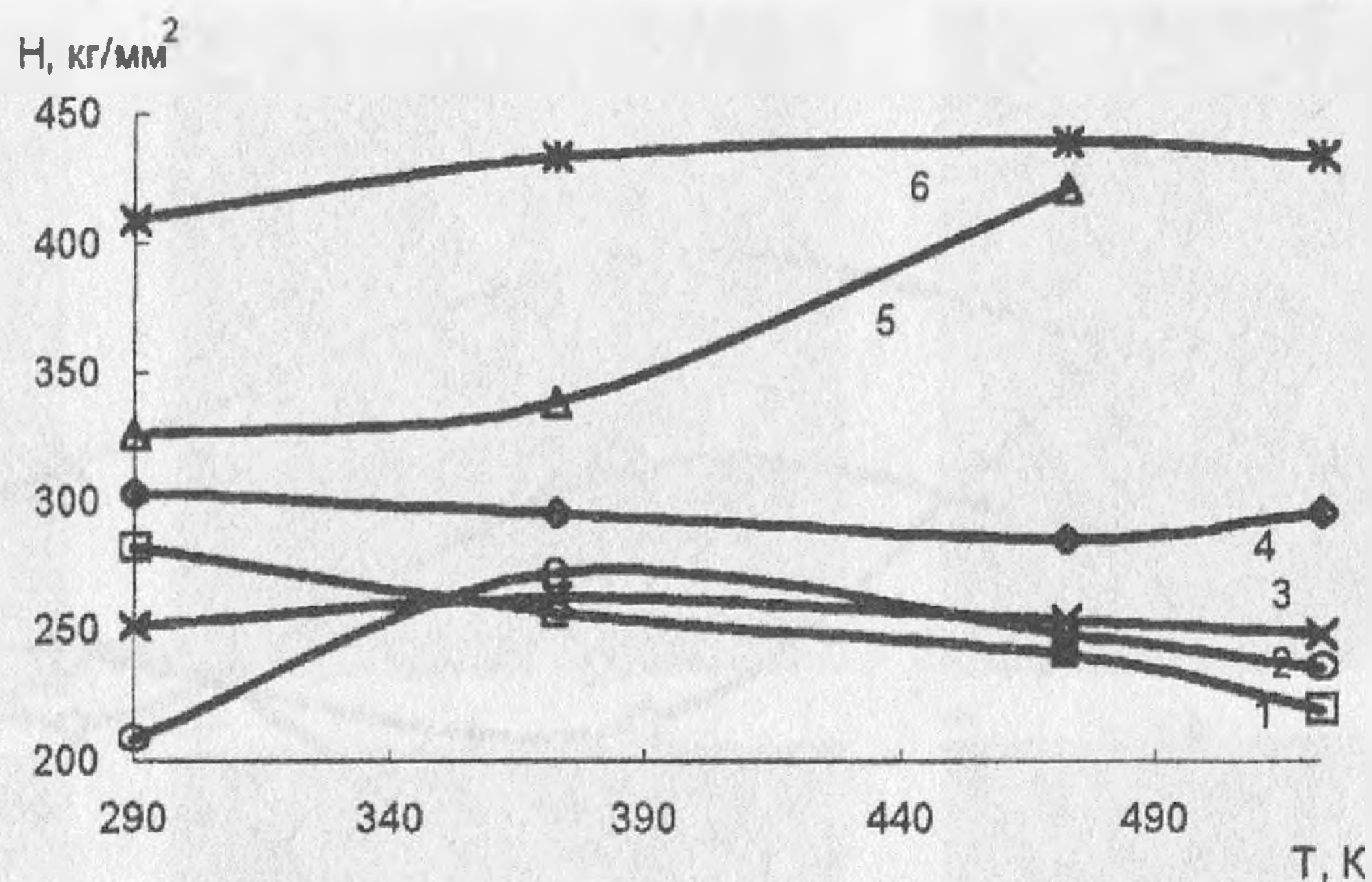


Рис.5. Зависимость микротвердости нитрида титана, обработанного фторсодержащими олигомерами от режима термообработки: 1 – нитрид титана+фторопласт; 2 – нитрид титана+ФАК2; 3 – нитрид титана+Ф14; 4–нитрид титана; 5 – нитрид титана+ФАК1.

Так же одним из механизмов, объясняющих эффект повышения микротвердости поликристаллов может быть то, что молекулы олигомера «затекают» в отпечаток после того как извлекли индентор из исследуемого материала, в результате наблюдается уменьшение диагонали отпечатка и как следствие повышение микротвердости. Проведенные исследования показали, что данный эффект фактически не влияет на результаты измерений значений микротвердости.

### Выводы

Фторсодержащие олигомеры упрочняют поверхностные слои подложки, если происходит образование химических (хемосорбционных) связей типа солей высших кислот между пленкой фторсодержащего олигомера и металла (подложкой). Если не происходит образование хемосорбционного взаимодействия между молекулами олигомера и подложкой, то наблюдается пластифицирование поверхностных слоев поликристаллов. Энергетическая обработка интенсифицирует процессы кристаллообразования в тонких пленках, в результате повышается микротвердость тонкослойного композиционного покрытия.

### Список литературы

1. Богданович П.Н., Прушак В.Я. Трение и износ в машинах. Минск: «Высшая школа», 1999. 374с.
2. Ребиндер П.А. Значение физико-химических процессов при механическом разрушении и обработке твердых тел в технике// Вестник АН СССР, 1940. Вып.8-6. С.763-786.
3. Вейдлер С.Я., Лихтман В.И. Действие смазок при обработке металлов давлением. М.: АН СССР, 1960. 371с.
4. Овчинников Е.В. Ориентация фторсодержащих олигомеров типа «Фолеокс» на поверхности металла и их триботехнические свойства // Трение и износ. 1994.Т.15, №6. С.1098-1101.
5. Бойко Ю.С., Кравченко В.И., Овчинников Е.В. Морфологические особенности формирования тонкопленочных покрытий из растворов фторсодержащих олигомеров на различных подложках// Материалы, технологии, инструменты. 1999. №4.С.42-46
6. Струк В.А., Овчинников Е.В., Кравченко В.И., Бойко Ю.С. Структура и свойства тонких пленок, формируемых из растворов фторсодержащих олигомеров// Вестник ГрГУ. 1999.Серия 2. №1.С.49-57.
7. Смит А. Прикладная спектроскопия. М.:Мир,1982.327с.