

ВЛИЯНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ

Овчинников Е.В.

УО «Гродненский государственный университет им. Янки Купалы», Гродно, Беларусь, e-mail: ovchin@grsu.by

Одной из широко применяемых на производстве технологических операций является термическая обработка материалов, включающая в себя различные методы: отпуск, отжиг, закалка и т.п. Применение термообработки позволяет существенно изменить структуру и физико-механические характеристики не только металлов, но и полимеров, а также композиций на их основе. Проведение термообработки фторсодержащих покрытий, сформированных на металлических подложках, приводит к увеличению дихроизма полос поглощения в спектрах ФСО [1-2].

Однако при значениях $T \approx T_{десмп}$ пленок ФСО происходит снижение дихроизма, что свидетельствует о преобладании деструктивных процессов. Различные типы металлических подложек (медь, железо, алюминий) оказывают одинаковое влияние на кинетику протекания изменения значений дихроизма при термической обработке. Значения дихроизма увеличиваются до $T \leq 573$ К, при $T > 573$ К - резко уменьшаются. Легкость протекания окислительных процессов на металлах обусловлена, по-видимому, каталитическим действием подложки.

Проведенный расчет энергии деструкции (E_d) фторсодержащих олигомеров показывает, что максимальное значение соответствует температуре 473 К. Таким образом можно предположить, что температура теплостойкости для покрытий ФСО лежит в области 473 К. Термическая обработка покрытий ФСО оказывает существенное влияние на морфологию поверхности. Установлено, что температурные воздействия приводят к изменению топографии поверхностных слоев фторсодержащих покрытий. При $T \approx 473$ К происходит образование крупных кристаллических структур с отчетливым зерненным характером и размером около 1 – 2 мкм. Наиболее качественные изменения наблюдаются при $T \approx 573$ К, когда наблюдается образование «глобул» размером 4 – 6 мкм и заглубляется рельеф.

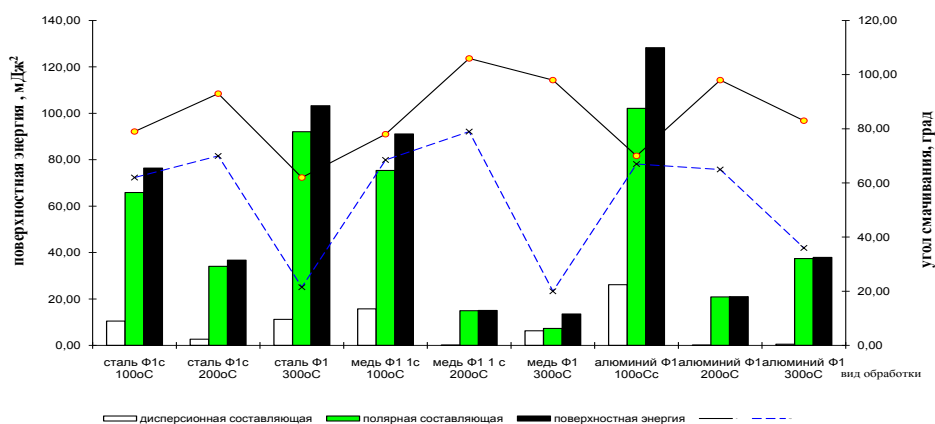


Рисунок 1 - Зависимость значений угла смачивания, поверхностной энергии фторсодержащих покрытий и ее составляющих от материала подложки и параметров термообработки

Термообработка полярных фторсодержащих олигомеров на различных металлических подложках приводит к аналогичным результатам. Воздействие температуры на неполярный фторсодержащий олигомер вызывает процессы кристаллообразования, только размеры кристаллических структур в 4 – 5 раз меньше по сравнению с образующимися кристаллами в покрытии, сформированном из полярного фторолеока. Установлено увеличение значений удельной поверхности в покрытиях ФСО при проведении термообработки.

Структурные изменения, происходящие в покрытиях фторсодержащих олигомеров при проведении термической обработки, обусловлены снижением значений поверхностной энергии (рисунок 1) в результате рекристаллизационных процессов, приводящих к образованию квазикристаллических частиц, имеющих различную дисперсность, в том числе находящуюся в нанобласти. Можно предложить следующую модель влияния термообработки на структуру фторсодержащих покрытий. Термообработка оказывает структурирующее воздействие на покрытие, сформированное на твердых телах, обуславливает формирование квазикристаллической нанофазы, содержание которой определяется технологическими параметрами обработки (температурой, временем). С увеличением значений температурного воздействия формируется нанофазное покрытие с характерной структурой, состоящей из олигомерной матрицы (1) и армирующих фаз (2) (рисунок 2 а, б).

Термообработка фторсодержащих покрытий, сформированных на активных подложках нитрида титана и хромового покрытия, модифицированного нанодисперсными кластерами алмаза (УДА), приводит к существенным изменениям в структуре фторсодержащих покрытий, что проявляется в интенсификации хемосорбционного взаимодействия фторсодержащих покрытий с подложкой, о чем свидетельствует возрастание интенсивности полос поглощения 1668, 1773 см^{-1} . Покрытия, полученные на подложках, содержащих в своей структуре нанокластеры, характеризуются более высокой стойкостью к воздействию температур ($T \approx 673 \text{ K}$), при которых происходит полная деструкция олигомерного покрытия на металлических подложках.

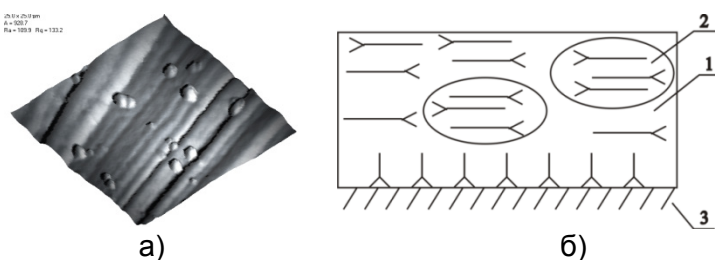


Рисунок 2- Морфология (а) и схема строения (б) покрытий из фторсодержащих олигомеров «Фолеокс» на подложке из стали 45, термообработанных при 523 К. 1-олигомерная матрица, 2- армирующая фаза, 3-субстрат

Термообработка увеличивает интенсивность хемосорбционного взаимодействия, что выражается в увеличении интенсивности полос поглощения в указанной выше области ИК-спектра.

Структурные изменения в покрытиях из фторсодержащих олиго-меров, сформированных на активных подложках, сопровождаются трансформированием морфологии поверхностных слоев (рисунок 3).

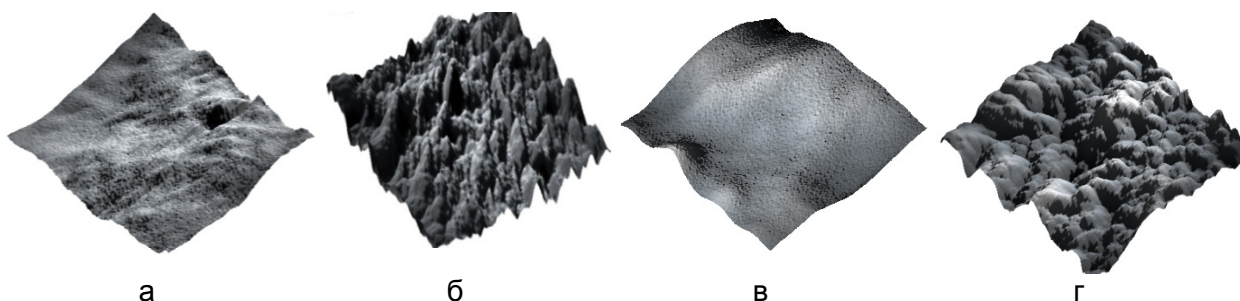


Рисунок 3 - Характерная морфология поверхности покрытий фторсодержащих олигомеров, подвергнутых термической обработке: а, б – покрытие, сформированное из фторсодержащего олигомера В1 (подложка TiN); в, г- покрытие, сформированное из фторсодержащего олигомера Ф1 (подложка электролитический хром, модифицированный нанодисперсными частицами алмаза детонационного синтеза); а, в- исходное покрытие фторсодержащего олигомера; б, г - термообработка при $T=523 \text{ K}$ в течение 60 минут (поле сканирования 25x25 мкм)

Исходя из полученных данных, следует, что при термообработке фторсодержащих покрытий, сформированных на активных подслоях (нитрид титана, электролитический хром, модифицированный частицами ультрадисперсного алмаза) реализуется комплексный механизм модифицирования олигомерной матрицы фторсодержащих соединений: формирование квазикристаллической нанофазы и структурирование матрицы низкоразмерными частицами, обладающими нескомпенсированным зарядом

Образуются агломерированные частицы (4), состоящие из структурированных областей (2) и квазикристаллической нанофазы (3) (рисунок 4).

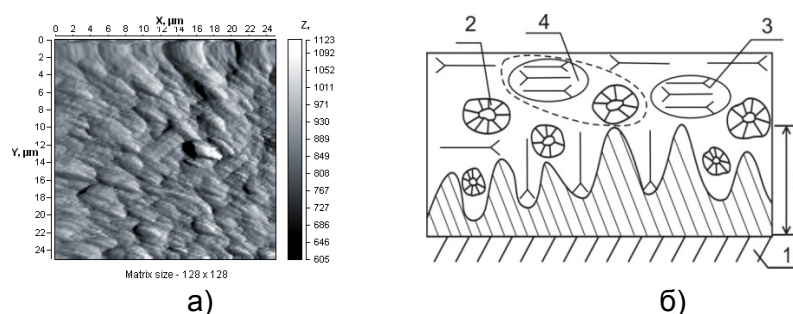


Рисунок 4 - Морфология (а) и схема строения (б) покрытия из фторсодержащих олигомеров «Фолеокс» на подложке из нитрида титана, содержащего капельную фазу, и термообработанного при 473 К

Термическая обработка фторсодержащих покрытий, сформированных на неметаллических материалах, как органического, так и неорганического происхождения приводят к структурным эффектам, подобным, как и при формировании покрытий на металлических поверхностях. Однако существует и ряд отличий. В области спектра $1540-1670\text{ см}^{-1}$, соответствующей химическому взаимодействию покрытия с подложкой, появляются слабые полосы поглощения 1667 см^{-1} (подложка слюда), 1664 см^{-1} (подложка стекло), 1655 см^{-1} (подложка фторопласт-4). Повышение температуры термообработки до $T=473\text{ К}$ приводит к исчезновению полос поглощения в ИК-спектре НПВО фторсодержащих покрытий в диапазоне $1540-1650\text{ см}^{-1}$. Дальнейшее увеличение температуры приводит к полной деструкции покрытия с поверхности неметаллических подложек, не зависимо от их типа. Проведение термообработки покрытий, нанесенных на металлическую поверхность, приводит к протеканию кристаллизационных процессов в граничных слоях фторсодержащих соединений, что объясняет эффект повышения значений микротвердости.

Литература

1. Структурно-морфологические особенности тонких пленок фторсодержащих олигомеров на металлических подложках [Текст] / В. А. Струк, С. А. Чижик, Е. В. Овчинников, В. А. Губанов, П. Е. Тройчанская // Трение и износ. – 1995. – Т. 16, №5. – С. 974-979.
2. Овчинников, Е. В. Наноструктурированные фторсодержащие покрытия [Текст] / Е. В. Овчинников // Фундаментальные и прикладные проблемы техники и технологии. – 2013. – № 3-2 (299). – С. 60-67.