

УДК 620.22:538.975:621.8.03

**Е.В. Овчинников**, канд. техн. наук, доцент  
Гродненский государственный университет им. Янки Купалы (Беларусь)  
Тел./факс. +375 (152) 484421, ;E-mail: [ovchin\\_1967@mail.ru](mailto:ovchin_1967@mail.ru)

## ФОРМИРОВАНИЯ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ

*В статье приведены данные по воздействию технологических факторов на структуру фторсодержащих покрытий, формируемых из растворов. Установлено, что воздействие технологических факторов 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.*

**Ключевые слова:** структура, технология, покрытие, фторсодержащие соединения.

### Введение

При воздействии различного типа энергетических факторов (ИК-излучения, рентгеновских лучей, УФ-излучения,  $\gamma$ -излучения) в органических соединениях протекают достаточно сложные физико-химические процессы, конечным результатом которых могут быть деструкция и окисление макромолекул, образование реакционных групп (радикалов, ионов) сшивки [1-6].

В качестве технологических параметров, влияющих на структуру и свойства ФСО, были выбраны мягкое рентгеновское и лазерное излучение, СВЧ-излучение, термообработка. Наибольший интерес был проявлен к двум видам энергетического воздействия: обработке X-гау излучением и термообработке – наиболее часто встречающийся вид технологического воздействия на материал для задания нужных характеристик. В последнее время установлено, что ионизирующее излучение существенно может изменять структуру и физико-механические свойства материалов, однако большинство исследований посвящено  $\gamma$ -излучению [1-6] и недостаточно работ по влиянию рентгеновского излучения на структуру и физико-механические свойства полимеров и металлов.

Конкретный результат воздействия энергетических факторов (излучения и термообработка) на ФСО, по всей видимости, должен зависеть от структуры ФСО, интенсивности (дозы облучения и температуры) и продолжительности воздействия, а также от природы подложки. Влияние подложки на процессы структурообразования и ориентации фторорганических соединений ранее не исследовали.

Имеющие в литературе немногочисленные данные о действии рентгеновского излучения на фторсодержащие полимеры относятся к фторопласту [1-6] и свидетельствуют об изменении химического состава и надмолекулярной организации, выражающейся в увеличении степени молекулярного упорядочения и появлении сшитых структур и кислородсодержащих групп.

Целью данной работы является изучение влияния технологических факторов на структуру и свойства тонких пленок фторсодержащих олигомеров и полимеров, сфор-

мированных на подложках различной природы.

### Основное содержание и результаты работы

В качестве основных объектов исследований были выбраны фторсодержащие олигомерные соединения («Фолеокс» и «Эпилам»), в состоянии промышленной поставки производителями (Институт химии синтетического каучука им. Лебедева, РАН, г. Санкт-Петербург). Олигомеры «Фолеокс» («Эпилам») ФСО представляют собой 1 – 2 мас.% растворы во фреоне активного компонента с молекулярной массой от 2200 до 5000 ед. и структурной формулой  $R_f-R_1$ , где  $R_f$  – фторсодержащий радикал,  $R_1$  – функциональная группа (-ОН, -СООН, -NH<sub>2</sub>, -CF<sub>3</sub>).

В качестве подложек использовали пластины металлов (железо, алюминий, медь), слюд (мусковит, флогопит), полимеров (полиамид, полиэтилен). Подложки перед нанесением покрытий подвергали очистке, обезжириванию. Толщина сформированных композиционных покрытий составляла от нескольких 0,1 мкм до 5 мкм в зависимости от состава использованного полуфабриката, числа обработок и их функционального назначения.

Термообработку проводили в специализированных термошкафах с автоматическим датчиком температуры и реле времени. Температурный диапазон термообработки составлял от 373 К до 773 К, время экспозиции фторсодержащего олигомера при заданной температуре составляло 60 мин. Модифицирование тонкопленочных покрытий мягким рентгеновским излучением проведены на установке типа УРС-1.0 с медным антикатодом ( $CuK_{\alpha}=1,541\text{ \AA}$ ) при  $U=40$  кВ и  $I=15$  мкА. Продолжительность воздействия на обрабатываемое покрытие составляло от 15 до 60 минут. Для обработки лазерным излучением использовали твердотельный гранатовый лазер «Квант-15», который позволяет осуществлять локальную термообработку твердых поверхностей длиной волны лазерного излучения – 1,06 мкм с энергией импульса от 0,3 до 7,2 Дж. Для модифицирования покрытий применяли ю сверхвысокочастотное излучение с длиной волны  $\lambda = 12,25$  см, мощностью 2500 Вт, частотой 2450 МГц, время облучения варьировали от 0 до 120 с.

Исследования трансформаций молекулярной и надмолекулярной структуры покрытий проводили методами ИК-спектроскопии (МНПВО). Морфологию покрытий, топографию поверхностного слоя и фазовую структуру оценивали методом атомной силовой микроскопии (АСМ) с использованием программ обработки и визуализации изображений, разработанных ООО «Микротестмашины».

Одной из широко применяемых на производстве технологических операций является термическая обработка материалов, включающих 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.

Однако при значениях  $T \approx T_{\text{дестр}}$  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 загроубляется рельеф.

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 флекоса. Установлено увеличение значений удельной поверхности в покрытиях ФСО при проведении термообработки.

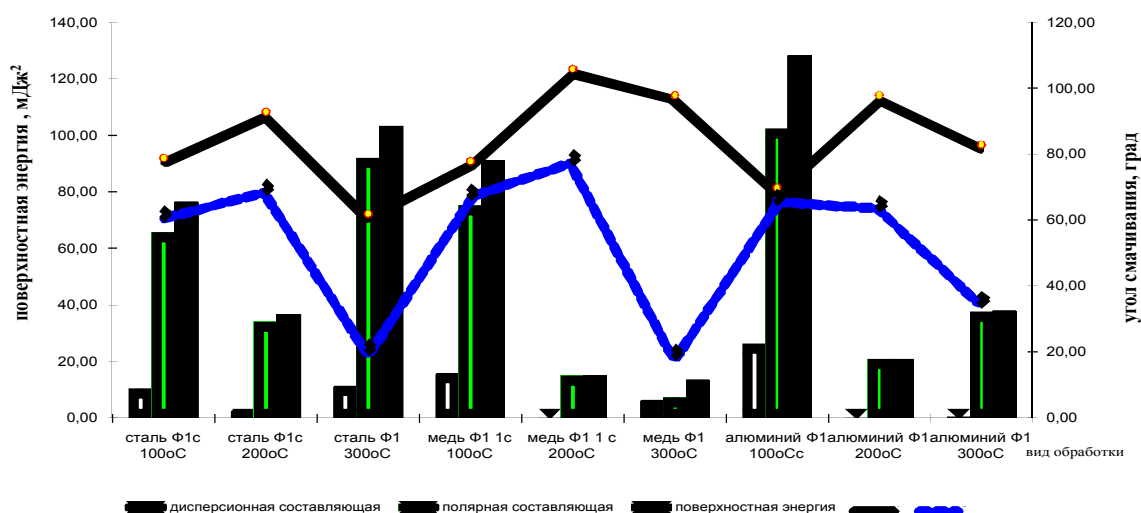


Рис. 1. Зависимость угла смачивания, поверхностной энергии фторсодержащих покрытий и ее составляющих от материала подложки и параметров термообработки

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 нанообласти. 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  $1773\text{ см}^{-1}$ ,  $1668\text{ см}^{-1}$ . Покрытия, полученные на подложках, содержащих в своей структуре нанокластеры, характеризуются более высокой стойкостью к воздействию температур ( $T \approx 673\text{ К}$ ), при которых происходит полная деструкция олигомерного покрытия на металлических подложках, не содержащих нанодисперсные частицы. Проведение термообработки увеличивает интенсивность хемосорбционного взаимодействия, что выражается в увеличении интенсивности полос поглощения в указанной выше области ИК-спектра



Рис. 2. Морфология (а) и схема строения (б) покрытий из фторсодержащих олигомеров «Фолеокс» на подложке из стали 45 термообработанных при 523 К (а,б)

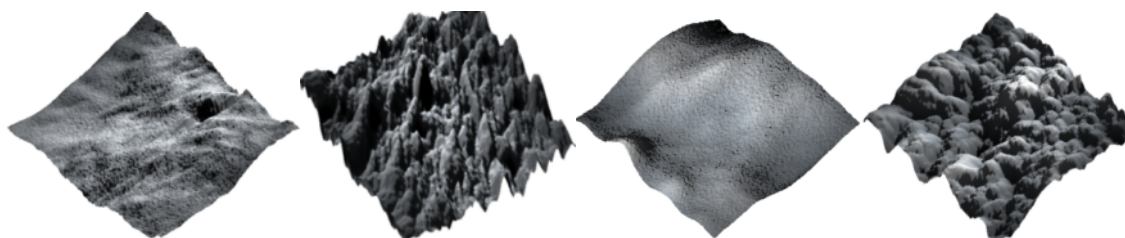


Рис. 3. Морфология поверхности покрытий фторсодержащих олигомеров, подвергнутых термической обработке. а,б – покрытие, сформированное из фторсодержащего олигомера В1 (подложка TiN); в,г- покрытие, сформированное из фторсодержащего олигомера Ф1 (подложка электролитический хром, модифицированный нанодисперсными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

Структурные изменения в покрытии фторсодержащих олигомеров, сформированных на активных подложках, сопровождаются трансформированием морфологии поверхностных слоев (рисунок 3). 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 струк-

турирование матрицы низкоразмерными частицами, обладающих нескомпенсированным зарядом.

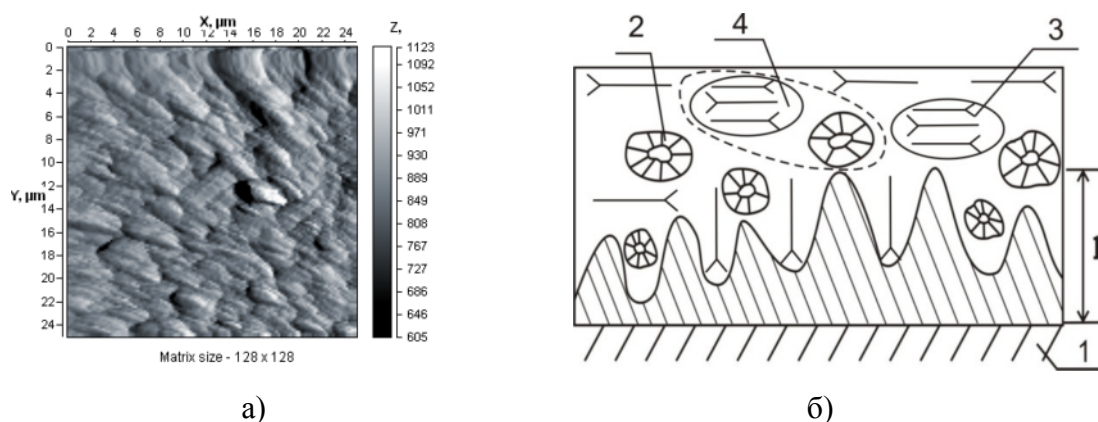


Рис. 4. Морфология (а) и схема строения (б) покрытия из фторсодержащих олигомеров «Фолеокс» на подложке из нитрида титана, содержащего капельную фазу, и термообработанного при 473 К (а,б)

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

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  $1540-1670\text{ см}^{-1}$ , соответствующей химическому взаимодействию покрытия с подложкой, появляются слабые полосы поглощения  $1667\text{ см}^{-1}$  (подложка слюда),  $1664\text{ см}^{-1}$  (подложка стекло),  $1655\text{ см}^{-1}$  (подложка фторопласт-4). Повышение температуры термообработки до  $T=473\text{ К}$  приводит к исчезновению полос поглощения в ИК-спектре НПВО фторсодержащих покрытий в диапазоне  $1540-1650\text{ см}^{-1}$  (рисунок 5, а). Дальнейшее увеличение температуры приводит к полной деструкции покрытия с поверхности неметаллических подложек не зависимо от их типа. Используя методы обработки ИК-спектров НПВО фторсодержащих покрытий в специализированных программных средах, были получены ИК-спектры вычитания согласно которых (рисунок 5,б), наибольшее хемосорбционное взаимодействие с фторсодержащим покрытием проявляет слюда.

При термической обработке слюды увеличивается вероятность образования дефектов, которые оказывают влияние на образование электрически заряженных участков с размерами, много больше атомных, что и способствует интенсификации хемосорбционного взаимодействия. Проведенные исследования активности подложек методом термостимулированной деполяризации, показало, что для слюды в области  $323-353\text{ К}$  наблюдается появление интенсивного термостимулированного тока ( $\sim 15-16\text{ пА}$ ) (рисунок 6), затем следует стекло ( $\sim 5-7\text{ пА}$ ) и политетрафторэтилен.

Спектр термостимулированных токов неметаллических подложек изменяется при модифицировании их поверхности фторсодержащими олигомерами, появляется пик ТСТ в области  $363-383\text{ К}$ , что может свидетельствовать о структурной перестройке в покрытиях ФСО, сформированных на поверхности данных материалов.

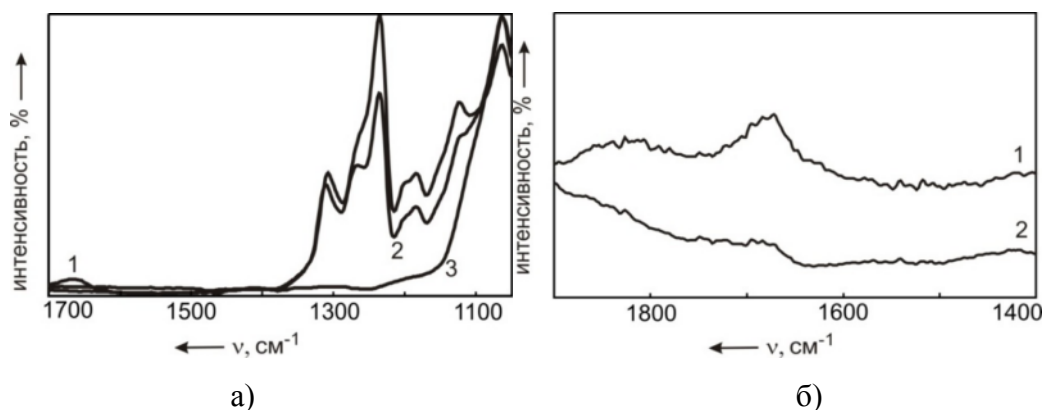


Рис. 5. ИК-спектры покрытий фторсодержащих олигомеров, сформированных на неметаллических подложках и подвергнутых термической обработке: а: 1-покрытие ФСО Ф1, сформированное на слюдяной (мусковит) подложке ( $T=373\text{K}$ , в течение 60 минут); 2-покрытие ФСО Ф1, сформированное на слюдяной подложке ( $T=473\text{K}$ , в течение 60 минут), 3-2-покрытие ФСО Ф1, сформированное на слюдяной подложке ( $T=573\text{K}$ , в течение 60 минут). б: 1-ИК-спектр вычитания покрытия ФСО Ф1, сформированного на слюдяной подложке (термообработка при  $T=373\text{K}$ , в течение 60 минут) и покрытия ФСО Ф1, сформированного на подложке политетрафторэтилена (термообработка при  $T=373\text{K}$ , в течение 60 минут); 2-ИК-спектр покрытия ФСО Ф1, сформированного на слюдяной подложке (термообработка при  $T=373\text{K}$ , в течение 60 минут)

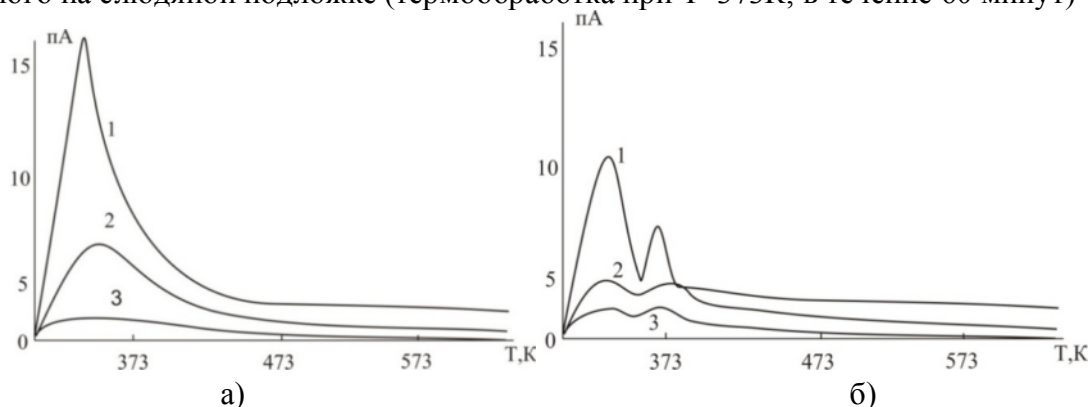


Рис. 6. ТСТ – спектры неорганических материалов. а) 1-слюда, 2-стекло, 3-политетрафторэтилен, а) 1-слюда с покрытием ФСО Ф1, 2-стекло, с покрытием ФСО Ф1, 3-политетрафторэтилен с покрытием ФСО Ф1

Влияние активности подложки при термообработке проявляется и для материалов, принадлежащих к одному и тому же классу веществ, например мусковиту и флогопиту. Наличие большего количества дефектов и атомов железа в структуре флогопита сказывается на его зарядовой активности, что интенсифицирует хемосорбционное взаимодействие слюдяной подложки и фторсодержащего олигомерного покрытия. Дополнительная термическая обработка подложки с покрытием приводит к синергическому увеличению хемосорбционного взаимодействия между подложкой и покрытием.

Воздействие мягкого рентгеновского излучения на фторсодержащие покрытия (например, мягкое рентгеновское) обуславливает структурирующее воздействие по механизму формирования в объеме армирующих фаз, образованных вследствие радикальных превращений. Структура фторсодержащих слоев, сформированных на твердой поверхности, в этом случае включает надмолекулярные и структурированные фазы (4),

армирующие покрытие и повышающие его физико-механические характеристики (рисунки 7а,б).

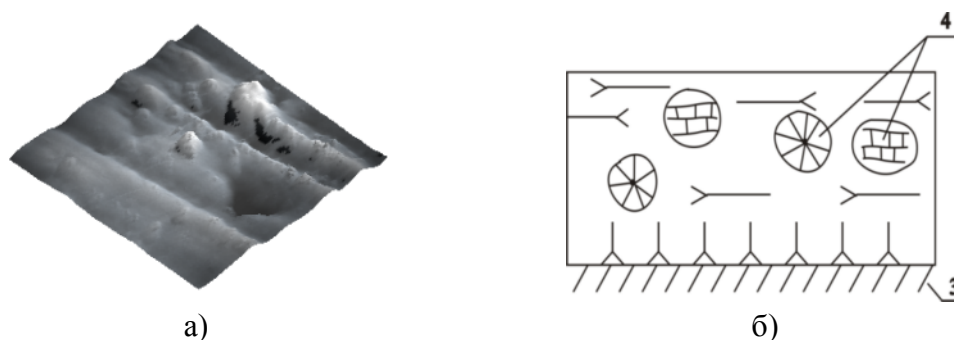


Рис. 7. Морфология (а) и схема строения (б) покрытий из фторсодержащих олигомеров «Фолеокс» на подложке из стали 45 обработанных рентгеновским излучением (а, б)

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 которых являются химические превращения – сшивка, циклизация.

Изменения в структуре ФСО выражаются в появлении в ИК-спектрах (МНПВО и ВО) дополнительных пиков в области  $1600 - 1900 \text{ см}^{-1}$ ,  $1720 - 1780 \text{ см}^{-1}$ , уменьшение значений оптической плотности полос поглощения  $980$ ,  $1280$ ,  $1640 \text{ см}^{-1}$  и т.п. Тип подложки оказывает различное каталитическое действие на процессы сшивки и циклизации в пленках ФСО.

Тип подложки оказывает значительное влияние на ориентацию фторсодержащих олигомеров, также значительное влияние оказывает и время облучения покрытия.

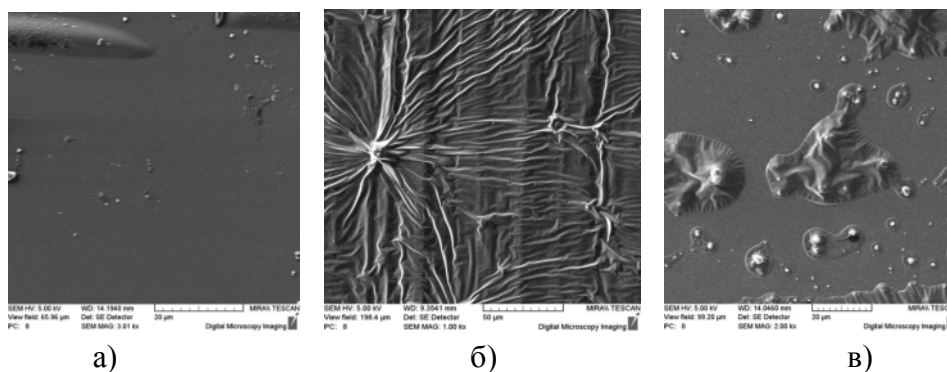


Рис. 8. Морфология пленок олигомеров Ф1 на металлах после воздействия СВЧ-излучения: а-исходное покрытие, б - обработка покрытия СВЧ-излучением в течении 3 с, в- обработка покрытия СВЧ-излучением в течении 10 с

Воздействие рентгеновского излучения приводит к существенным изменениям в морфологии поверхности металлов, обработанных фторсодержащими олигомерами. При начальных временах облучения покрытий, сформированных из неполярного фолеокса (до 15 минут) образуются квазикристаллические области «чешуйчатого» типа. Увеличение дозы облучения (от 30 минут и выше) существенно не изменяет морфологию поверхностных слоев. Облучение покрытий, сформированных из неполярных фо-

леоксов, приводит к аналогичным результатам, однако указанные структуры образуются при времени облучения  $t=30$  мин, а размеры «чешуек» в 3 – 4 раза меньше. Воздействием 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 (рисунок 8).

Применение совместного энергетического воздействия и модифицирования низкоразмерными частицами полимер-олигомерной матрицы фторсодержащего покрытия, приводит к синергическому эффекту трансформирования структуры пленки.

При данной технологической обработке происходит образование наноструктурированных агломератов (2) в структуре покрытия, состоящих из кластеров (рисунок 9а,б), получаемых модифицированием нанодисперсными частицами (4) и под воздействием внешних энергетических параметров (3) (термообработка, воздействие ионизирующими и лазерными излучениями, электрическими и др. полями). Получаемые квазикристаллические объекты по своим геометрическим параметрам превышают толщину покрытия, что сказывается на морфологии формируемых фторсодержащих покрытий.

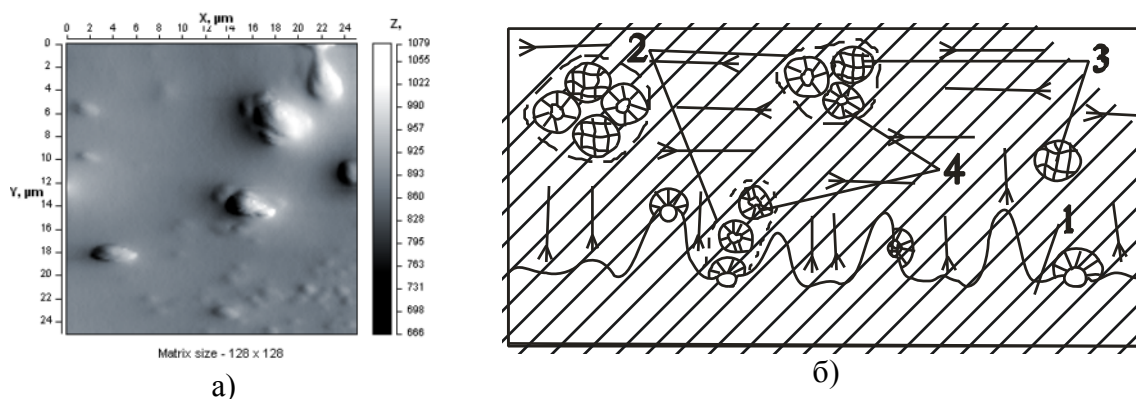


Рис. 9. Морфология (а) и схема строения (б) покрытий из фторсодержащих олигомеров «Фолеокс» на подложке из стали 45, облученных мягким рентгеновским излучением (30 минут) и наполненных наночастицами

### Заключение.

Изучен процесс влияния энергетических факторов на структуру и свойства тонкопленочных покрытий из фторсодержащих олигомеров, сформированных на металлических подложках. Воздействие различного типа излучений приводит к преимущественной параллельной ориентации молекул фторсодержащего олигомера в покрытии относительно подложки. Наблюдается образование квазикристаллических структур в виде сферолитных надмолекулярных образований. Термическая обработка фторсодержащих покрытий приводит к преобладанию процессов сшивки и окисления макромолекул фторсодержащих соединений. Показано преимущество применения СВЧ, лазерного и мягкого рентгеновского излучения при обработке поверхности в сравнении с термообработкой, выражающееся в более глубоком протекании структурных превращений в покрытиях фторсодержащих. 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 обра-



зуються граничні шари з мінімальною подвижністю макромолекул. С увеличением толщины покрытия и дозы энергетического воздействия ориентационное влияние твердой подложки уменьшается, преобладающее влияние на структуру и свойства пленок оказывают надмолекулярные образования.

#### Список литературы:

1. Struk W. Besonderheitender Strukturverschleißfester schichtenfluorhaltiger oligomere an metallen und polymeren / W. Struk, E. Owtschinnikow, O. Choladilov // Tribology – solving friction and wear problems: Proceedings of 10th International Colloquium, Esslingen. - 1996. - Vol. 3. – P. 1983 – 1988.

2. Изменения надмолекулярной структуры полимеров под действием лазерного излучения. / Н.И. Тишков [и др.] // Материалы. Технологии. Инструменты. - 2004. - Т.9. - № 2. – С. 68 - 72.

3. Радиационно-химический синтез теломеров тетрафторэтилена и их использование для создания тонких защитных фторполимерных покрытий / Д.П. Кирюхин [и др.] // Рос. хим. журнал. – 2008. - Т. LI. - № 3. – С. 66 - 72.

4. Рогачев А.А. Морфологические особенности начальных стадий осаждения полимерных покрытий из активной газовой фазы на активированной поверхности / А.А. Рогачев // Журнал прикладной химии. – 2004. - Т. 77. - Вып. 2. - С. 285–288.

5. Плескачевский Ю.М. Введение в радиационное материаловедение полимерных композитов / Ю.М. Плескачевский, В.В. Смирнов, В.М. Макаренко. - Мн.: Наука і техника, 1991. – 293 с.

6. Структура и технология троботехнических покрытий на деталях трения металлополимерных систем / В.А. Струк, Е.В. Овчинников, Е.И. Эйсымонт и др. // Веснік ГрДУ. Сер. 6. – 2011. – № 1 (116). – С. 62-68.

Надійшла до редакції 04.02.2013.

*Е.В. Овчинников*

#### **ФОРМУВАННЯ ТОНКОПЛІВКОВИХ ПОКРИТТІВ ПРИ ДІЇ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ФАКТОРІВ**

*У статті наведені дані про вплив технологічних факторів на структуру фторовмісних покриттів, сформованих з розчинів. Встановлено, що вплив технологічних факторів на структуру покриттів, сформованих на неметалічних підкладках з фторовмісних олігомерів сприяє утворенню сферолітичних надмолекулярних структур. В результаті даного впливу утворюються граничні шари з мінімальною рухливістю макромолекул. Зі збільшенням товщини покриття і дози енергетичного впливу орієнтаційний вплив твердої підкладки зменшується, переважуючий вплив на структуру і властивості плівок надають надмолекулярні з'єднання.*

**Ключові слова:** структура, технологія, покриття, фторовмісні з'єднання

*Y.V. Avchinnikov*

#### **FORMATION OF THIN-FILM COATING UNDER THE INFLUENCE OF TECHNOLOGICAL FACTORS**

*The article presents data on the effects of technological factors on the structure of fluorinated coatings formed from the solutions. We found that the impact of technological factors on the structure of the coatings formed on nonmetallic substrates of fluorinated oligomers promotes the formation of supramolecular structures. As a result of this impact boundary layers are formed with minimum mobility of macromolecules. With the growth of the thickness of the coating and the dose of energy influence the orientational effect of the solid substrate decreases, dominant influence on the structure and properties of the films provide supramolecular structures*

**Keywords:** structure, technology, coating, fluorine-containing compounds.