

Овчинников Е.В., Эйсымонт Е.И., Павлович Ю.И., Петропаловский И.А. (ГрГУ им. Я. Купалы, г. Гродно, Беларусь, РХТУ им. Д.А. Менделеева, г. Москва, Россия)

Аннотация: Была изучена структура, морфология, физические и механические свойства алмазоподобных покрытий, подвергнутых воздействию микроволнового излучения. Установлено, что увеличение времени воздействия СВЧ-излучения приводит к изменениям в ИК-спектрах образцов. Увеличение времени экспозиции алмазоподобных покрытий в области СВЧ-излучения увеличивает размер включений и уменьшает их количество. Возрастание значений поверхностной энергии граничных слоев АПП на разделе фаз «газ-твердое тело» также может свидетельствовать об увеличении адгезионного взаимодействия на границе раздела «покрытие-подложка»

Ключевые слова: структура алмазоподобных покрытий, микроволновое излучение, время экспозиции, микротвердость, параметр шероховатости

В настоящее время большое внимание уделяется методам получения ультрадисперсных и нанодисперсных материалов. Установлено, что уменьшение размера структурных элементов (частиц, кристаллов, зерен) материалов, ниже некоторой пороговой величины приводит к существенному изменению физических, химических и механических свойств [1-3]. Данный эффект проявляется, когда средний размер частиц у большинства материалов становится менее 40-100 нм, и которые, согласно классификации веществ и материалов, принято называть нанокристаллическими. Помимо размеров частиц важную роль в нанокристаллических материалах играют структура и состояние границ разделов фаз. Это влияние особенно характерно для таких материалов, в которых границы разделов фаз находятся в неравновесном состоянии (интерметаллические соединения), что приводит к самопроизвольной релаксации таких границ даже при комнатной температуре. Необходимо также отметить, что и сами нанодисперсные частицы могут содержать различные дефекты, количество и распределение которых качественно иное, чем в крупных частицах.

Для формирования нанодисперсных композиционных материалов в основном используются такие методы, как интенсивная пластическая деформация, кристаллизация аморфных сплавов, компактирование порошков и т.д. [4-8]. Применение плазмохимических вакуумных технологий позволило получать наноматериалы в виде нанодисперсных и нанокомпозитных многокомпонентных и многослойных покрытий на основе боридов, силицидов, нитридов, карбидов и пр. [9-11]. При этом может формироваться нанодисперсная структура с различной степенью структурной неравновесности, спектром разорентации, дефектностью и разным химическим составом границ. В большинстве случаев образование данных структур связано с сегрегацией одной фазы к границам другой. При этом твердые частицы не внедрены в матрицу другой фазы, а разделены друг от друга или покрыты очень тонким слоем адсорбированных атомов второй фазы. Тем не менее, перечисленные структурные модели не в полной мере отражают типы покрытий на основе соединений металл-неметалл. Изучение закономерностей формирования нанодисперсных нанокомпозитных покрытий, получаемых плазмохимическими методами, представляет научный интерес. Основными методами формирования покрытий являются: химическое (CVD), физическое (PVD), и плазмохимическое (PCVD) осаждения [12-15].

Формирование нанокпозиционных покрытий с использованием данных методов позволяет получить защитные тонкие пленки толщиной порядка от 0,5 до 10 мкм, характеризующиеся высокими эксплуатационными характеристиками: повышение производительности обработки резанием на 25-210 %, увеличение служебных характеристик от 2,5 до 10 раз, в зависимости от вида обрабатываемого материала. Эффективно применение плазмохимических покрытий при модифицировании инструмента, изготавливаемого из твердых сплавов методами порошковой металлургии, для снижения расхода сложно-профильного инструмента, за счет уменьшения количества переточек. Однако не всегда применение тонкослойных вакуумных покрытий для обрабатываемого инструмента дает ожидаемый эксплуатационный и экономический результат. В ряде случаев для увеличения служебных характеристик изделий, модифицированных вакуумными тонкослойными покрытиями, используют дополнительно различного типа энергетические воздействия (термообработку, лазерное, гамма-излучение, высокотемпературную и низкотемпературную плазму). Представляет интерес изучить влияние СВЧ-излучения на структуру, физико-механические характеристики плазмохимических покрытий.

Целью данной работы является изучение структуры, морфологии, физико-механических характеристик алмазоподобных покрытий, подвергшихся воздействию СВЧ-излучения.

В качестве объекта исследований использовали алмазоподобное покрытие толщиной 0,48 мкм, полученное на серийной установке вакуумного напыления УВНИПА-1-001, состоящий из ионного источника, источника плазмы стационарного катодно-дугового разряда с металлическим катодом, источника плазмы импульсного катодно-дугового разряда с катодом из графита. Формирование покрытий проводили при следующих условиях: емкость основной батареи конденсаторов – 2150 мкФ, частота генерации импульсов 2 Гц, число импульсов 17 000. В качестве подложки использовали сталь 45. Модифицирование АПП проводили с помощью сверхвысокочастотного излучения с длиной волны $\lambda = 12,25$ см, мощностью 2500 Вт, частотой 2450 МГц, время облучения варьировали от 0 до 120 с.

Исследование трансформаций структуры и морфологии покрытий приводили методами ИК-спектроскопии (НПВО), атомно-силовой микроскопии (АСМ), оптической микроскопии с использованием программ обработки и визуализации изображений, разработанных ОДО «Микротестмашины», ЗАО «Спектроскопические системы». Микротвердость покрытий определяли методом микроиндентирования на приборе ПМТ-3, при $m=150$ г. Поверхностную энергию покрытий определяли прямо-теневым методом по изменению значений краевого угла смачивания.

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 [16] полосы поглощения, лежащие в области $950-1300\text{ см}^{-1}$, можно отнести к валетным 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=С 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 [16]. В работе [16] было установлено, что в спектрах МНПВО покрытий D1 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 D1-пленки а-С:Н имеют типичные ИК-спектры МНПВО.

На рисунке 1 представлены ИК-спектры алмазоподобных покрытий, подвергнутых воздействию СВЧ-излучения. Установлено, что с увеличением времени воздействия СВЧ-излучения происходит изменение в ИК-спектрах исследуемых образцов. Так, увеличение времени выдержки образцов в поле СВЧ-излучения до 120 секунд приводит к исчезновению полос поглощения при 1268, 1314, 1740, 2084, 2318, 2852, 2918 см^{-1} . Наблюдается широкая размытая полоса поглощения, лежащая в области 1000-2500 см^{-1} . Установлено, что оптическая плотность поглощения уменьшается линейно с увеличением времени экспозиции образца в поле СВЧ-излучения.

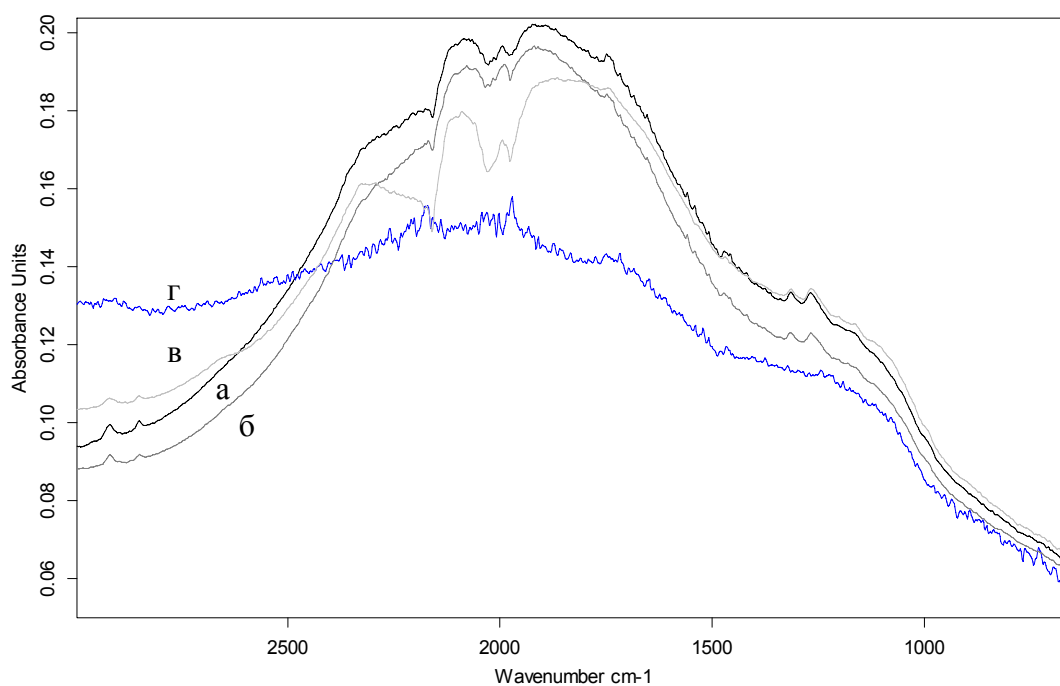


Рис. 1 ИК-спектры алмазоподобных покрытий исходного (а) и подвергнутых воздействию СВЧ-излучения: 8 с (б), 30 с (в), 120 с (г)

Полосу поглощения, соответствующей волновому числу 2084 можно отнести к колебаниям $\text{C}=\text{O}$ связей, полосу поглощения при 2318 см^{-1} – к колебаниям группы $\text{RC}\equiv\text{CR}'$. Полоса поглощения при 2918 см^{-1} соответствует колебаниям CH_2 , CH_3 -групп. Таким образом, модифицирование алмоподобных покрытий СВЧ-излучением приводит к существенным изменениям в структуре данных материалов.

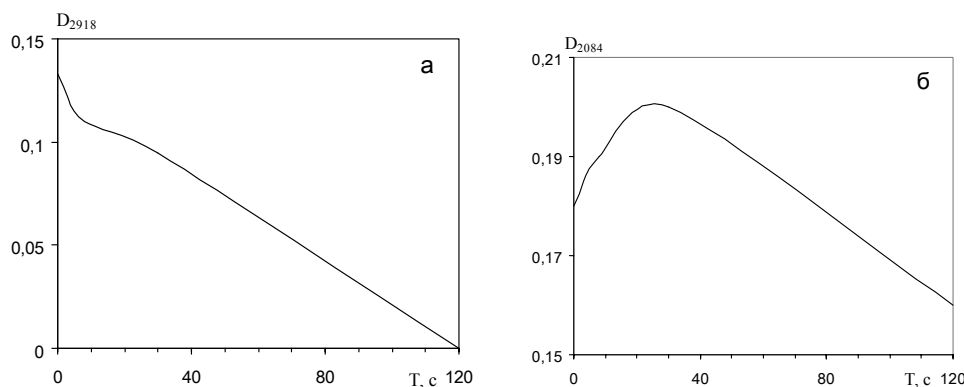


Рис. 2. Зависимость оптической плотности полос поглощения 2918 см^{-1} (а) и 2084 см^{-1} (б) от времени экспозиции в электромагнитном поле

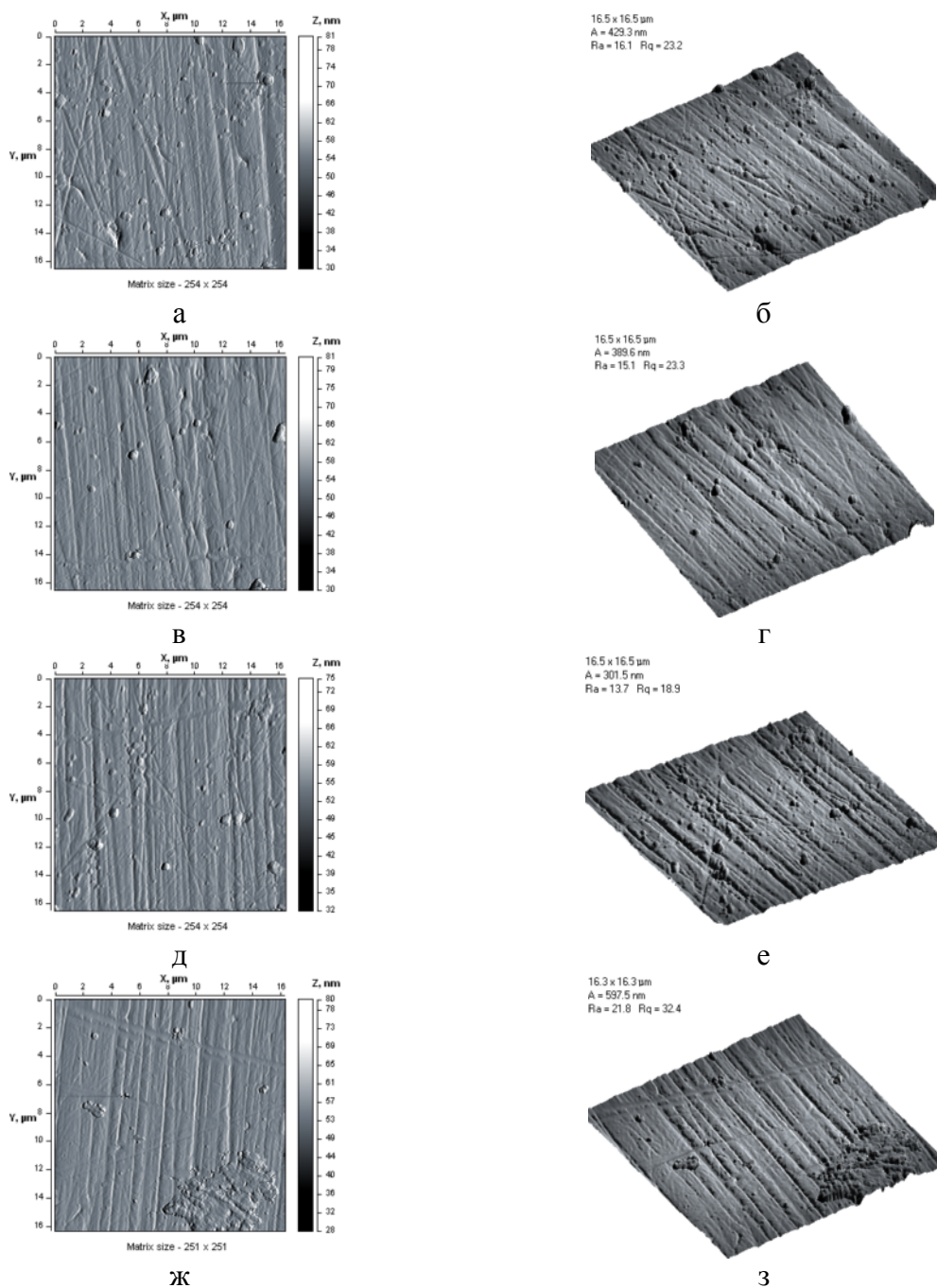


Рис. 3. АСМ-изображение алмазоподобных покрытий, подвергнутого предварительному облучению СВЧ-излучением, а, б, в, ж – 2D-изображение; г, д, е, з – 3D-изображение. а, г – исходное покрытие; б, д – экспозиция 8 секунд в электромагнитном поле СВЧ-излучения; в, е – экспозиция 30 секунд в электромагнитном поле СВЧ-диапазона; ж, з – экспозиция 120 секунд в электромагнитном поле СВЧ-диапазона

Морфология поверхностных слоев алмазоподобных покрытий претерпевает существенным изменениям при воздействии электромагнитного излучения СВЧ-диапазона. На рисунке 3 приведены АСМ-изображения алмазоподобных покрытий с различным временем экспозиции в зоне действия сверхвысокочастотного электромагнитного излучения. Исходное алмазоподобное покрытие характеризуется достаточно

гладкой поверхностью с большим количеством мелкодисперсных включений глобулярной формы, шероховатость поверхностных слоев составляет $R_a=16,1$ мкм.

Проведение модифицирования покрытия путем выдержки в электромагнитном поле СВЧ-диапазона приводит к уменьшению количества и размеров дисперсных включений. Увеличение времени экспозиции алмазоподобных покрытий в зоне действия СВЧ-излучения увеличивает размеры включений и уменьшает их количество. Дальнейшее увеличение времени выдержки образцов в зоне действия СВЧ-излучения приводит к образованию крупных агломератов развитой формы, дисперсные глобулярные образования в структуре покрытия фактически отсутствуют.

На рисунке 4 приведено изменение параметра шероховатости поверхности R_a в зависимости от времени экспозиции АПП в электромагнитном поле СВЧ-диапазона. Таким образом, из представленных данных следует, что СВЧ-излучение приводит к структурным трансформациям в алмазоподобных покрытиях. Однако, текстурированность покрытия и распределение массы вещества по толщине покрытия СВЧ-излучения в исследуемых диапазонах облучения не оказывает существенного влияния (рисунок 5, 6).

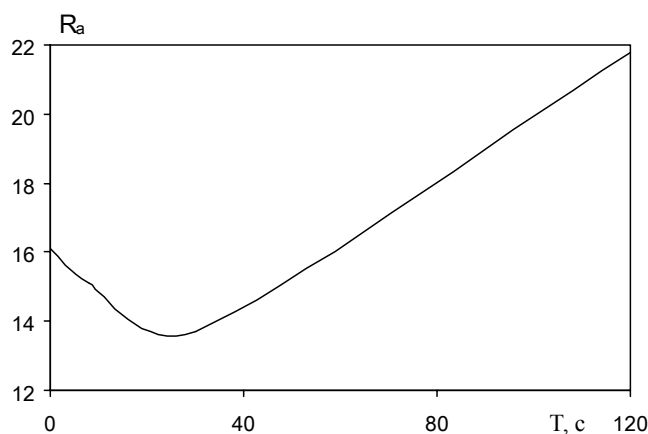


Рис. 4. Зависимость параметров шероховатости алмазоподобного покрытия R_a от времени воздействия СВЧ – излучения

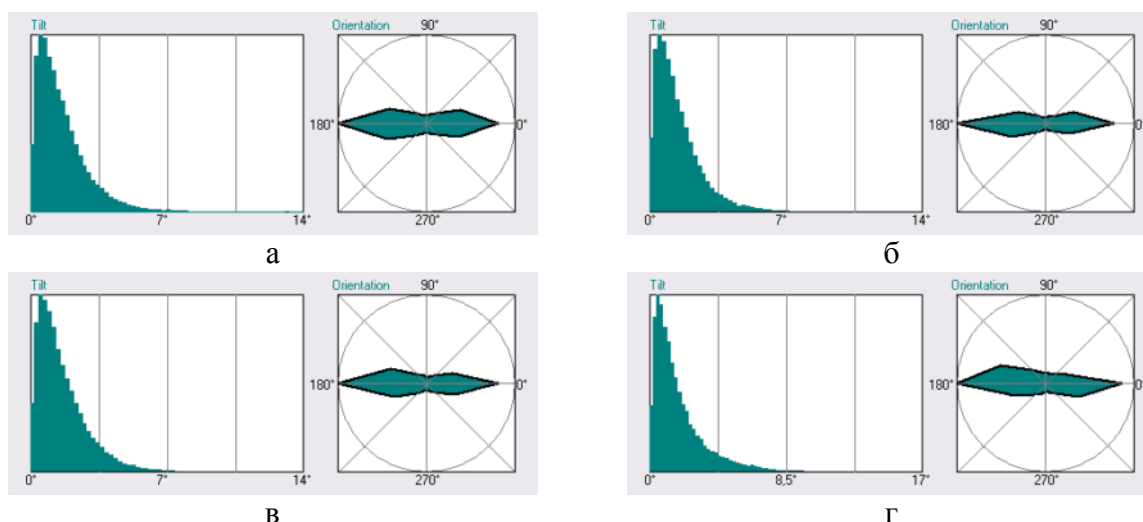


Рис. 5. Угловое распределение алмазоподобных покрытий, модифицированных СВЧ-излучением: а - исходное; б – экспозиция 8 секунд; в – экспозиция 30 секунд; г – экспозиция 120 секунд

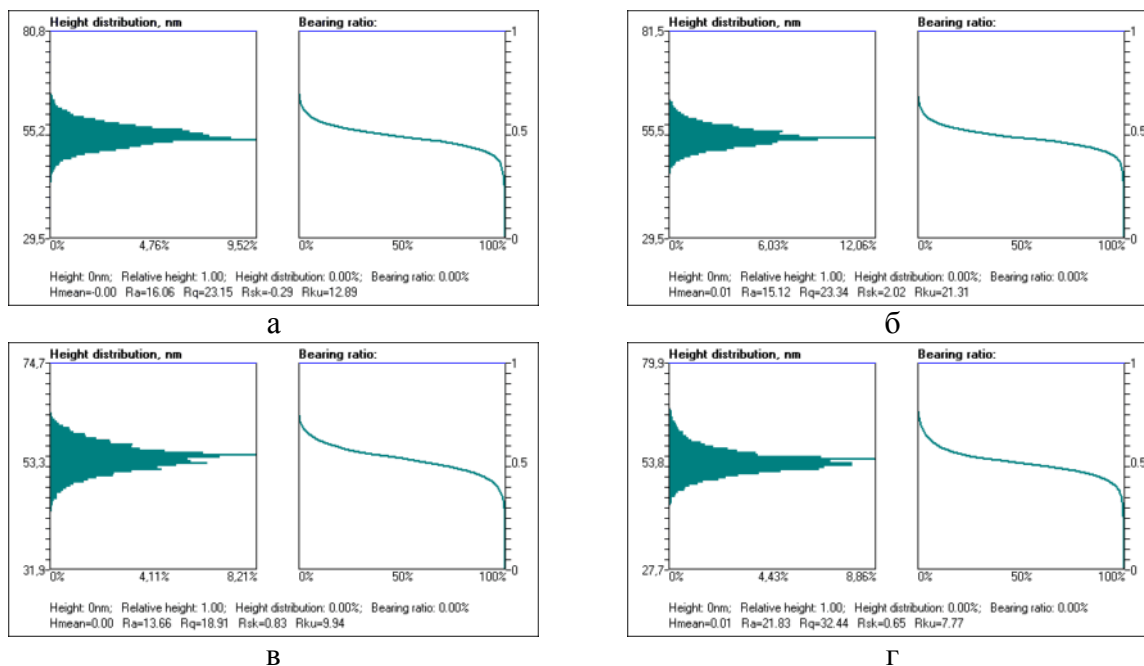


Рис. 6. Высотное распределение алмазоподобных покрытий, модифицированных СВЧ-излучением: а – исходный образец; б – экспозиция 8 сек; в - экспозиция 30 секунд; г - экспозиция 120 секунд

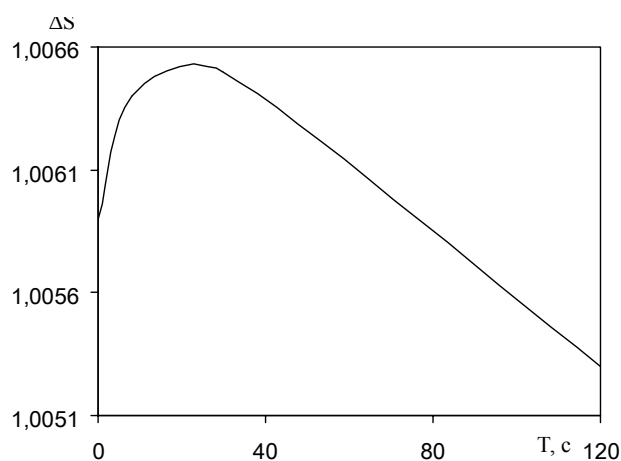


Рис. 7. Зависимость удельной поверхности алмазоподобных покрытий от времени воздействия СВЧ-излучения

Наблюдаемые структурно-морфологические трансформации в алмазоподобных покрытиях, при модифицировании с применением СВЧ-излучения обусловлены, скорее всего, изменением поверхностной энергии исследуемых образцов. Об изменении поверхностной энергии модифицированных алмазоподобных покрытий свидетельствует изменение удельной поверхности, т.к. при увеличении поверхности раздела фаз удельная полная поверхностная энергия характеризует увеличение энергии системы (рис 8).

Проведенные исследования по определению значений поверхностной энергии, исходя из значений краевого угла смачивания полярной и неполярной жидкостей, свидетельствует о немонотонном изменении значений поверхностной энергии. Исходя из данных, представленных на рис. 7 и 8, существует корреляция между значениями удельной поверхности и значением поверхностной энергии.

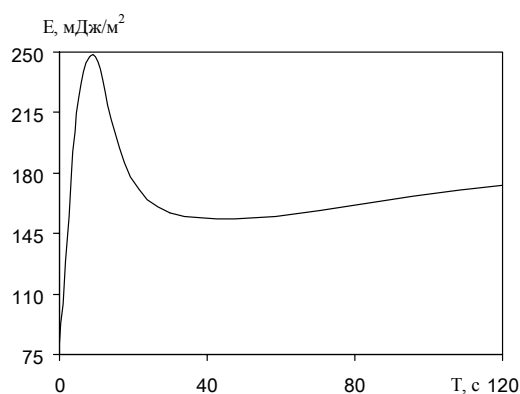


Рис. 8. Зависимость поверхностной энергии алмазоподобных покрытий от времени экспозиции в электромагнитном поле СВЧ-излучения

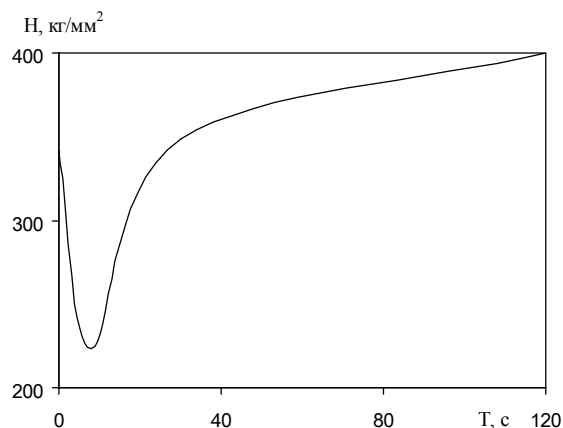


Рис. 9. Зависимость значений микротвердости алмазоподобных покрытий от времени экспозиции в поле электромагнитного СВЧ-излучения

Изменение структуры, морфологии, величины поверхностной энергии должно сказываться на физико-механических характеристиках покрытий. Проведенные исследования показали, что значения микротвердости алмазоподобных покрытий, сформированных на стальных подложках и модифицированных СВЧ-излучением, возрастают с увеличением времени экспозиции в электромагнитном поле СВЧ-излучения (рис. 9).

Таким образом установлен эффект увеличения физико-механических характеристик алмазоподобных покрытий, модифицированных СВЧ-излучением. Данный эффект объясняется с точки зрения структурной морфологической трансформации поверхностных слоев АПП под воздействием СВЧ-излучения. Данный процесс сопровождается увеличением поверхностной энергии, что затрудняет выход на поверхность точечных и линейных дефектов и, в конечном счете, увеличивает физико-механические характеристики. Возрастание значений поверхностной энергии граничных слоев АПП на разделе фаз «газ-твердое тело» также может свидетельствовать об увеличении адгезионного взаимодействия на границе раздела «покрытие-подложка».

Список литературы: 1. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. - М.: Физматлит, 2005. 416 с. 2. Gleiter H. Nanocrystalline materials//Progress in Materials Science, 1989. Vol. 33. P. 223-314. 3. Gleiter H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure // Acta mater, 2000. Vol. 48. P. 1-29. 4. Валиев Р.З., Александров И.В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. М.: Логос, 2000. 272 с. 5. Васильев М.А., Прокопенко Г.И., Филатов В.С. Нанокристаллизация металлических поверхностей методами пластической деформации // Успехи физики металлов, 2004. Т. 5. С. 345-390. 6. Шевченко С.В., Стеценко Н.Н. Наноструктурные состояния в металлах, сплавах и интерметаллических соединениях: методы получения, структура, свойства // Успехи физики металлов, 2004. Т.4. С. 219-254. 7. Лариков Л.Н. Нанокристаллические соединения материалов // Металлофизика и новейшие технологии, 1994. Т. 17. № 9. С. 56-68. 8. Поздняков В.А. Механизмы пластической деформации и аномалии зависимости Холла-Петча металлических нанокристаллических материалов // Физики металлов и металловедение, 2003. Т. 96. № 1. С. 114-128. 9. CrNx покрытия получаемые вакуумно-дуговым методом на основе малолегированных сплавов хрома / Кунченко В.В. [и др.]// Вопросы атомной науки и техники, сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение, 2004. № 3 (85).

C. 87-95. **10.** Barshilia Harish C., Anjana Iain, Rajam K.S. Structure, hardness and thermal stability of nano-layered TiNiCrN multilayer coatings // *Vacuum*, 2004. Vol. 72. P. 241-248. **11.** Gautier C., Magnet J. Study of the growth mechanisms of chromium nitride films deposited by vacuum ARC evaporation // *Thin Solid Films*, 1997. Vol. 294. P. 43-52. **12.** Андриевский Р.А. Синтез и свойства пленок внедрения // *Успехи химии*, 1997. Т. 66. № 1. С. 57-77. **13.** Андриевский Р.А. Получение и свойства нанокристаллических тугоплавких соединений // *Успехи химии*, 1994. Т. 63. № 5. С. 431-448. **14.** (TiCr)N and TiTiN PVD coatings on 304 stainless steel substrates Texture and residual stress / Leoni M. [etc.] // *Thin Solid Films*. 1999. Vol. 50. P.45-52. **15.** Characterization of PVD (TiCr)N_x hard coatings / Iehn H.A. [etc.] // *Surf. and Coat. Technol*, 1991. Vol. 50. P. 45-52. **16.** Особенности колебательных спектров алмазоподобных и полимероподобных пленок α-C:H / Е.А. Коншина [и др.] // *Физика и техника полупроводников*. – 2006. – № 6. – С. 616–622.

STRUCTURAL-MORPHOLOGICAL CHARACTERISTICS OF DIAMOND-LIKE COATINGS MODIFIED MICROWAVE IZLUCHENIEM

Ovchinnikov EV, Eysymont E. , P. Y. , Petropalovsky IA (GrGU them. Kupala, Grodno, Belarus, RCTU them. D. Mendeleev, Moscow, Russia)

Abstract: It was studied the structure, morphology, physical and mechanical properties of diamond-like coatings exposed to microwave radiation. Found that with increasing time of exposure of microwave radiation causes changes in the IR spectra of the samples. Increasing exposure time of diamond-like coatings in the area of microwave radiation increases the size of inclusions and reduces their number. Determining of the values of surface energy, based on the values of the contact angle of the polar and nonpolar liquids, shows a nonmonotonic change in the values of surface energy. It was showed that the microhardness of diamond-like coatings formed on steel substrates and modified by microwave radiation increases with increasing time of exposure in the electromagnetic field of microwave radiation

Keywords: structure of diamond-like coatings, microwave radiation, the exposure time, microhardness, roughness parameter

СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ АЛМАЗОПОДІБНИХ ПОКРИТТІВ, МОДИФІКОВАНИХ СВЧ-ІЗЛУЧЕНІЕМ

Овчинников Е. В. , Ейсимонт Е. І. , Павлович Ю. І. , Петропаловський І. А. (ГрГУ ім. Я. Купали, м. Гродно, Білорусь, РХТУ ім. Д. А. Менделєєва, м. Москва, Росія)

Анотація: Була вивчена структура, морфологія, фізичні і механічні властивості алмазоподібних покриттів, підданих впливу мікрохвильового випромінювання. Встановлено, що збільшення часу впливу НВЧ-випромінювання приводить до змін в ІЧ-спектрах зразків. Збільшення часу експозиції алмазоподібних покриттів в області НВЧ-випромінювання збільшує розмір включень і зменшує їх кількість. Зростання значень поверхневої енергії граничних шарів АПП на розділі фаз "газ-тверде тіло" також може свідчити про збільшення адгезійного взаємодії на межі розділу «покриття-підкладка»

Ключові слова: структура алмазоподібних покриттів, мікрохвильове випромінювання, час експозиції, мікротвердість, параметр шерохватості

Надійшла до редколегії 17.06.2011 р.