

УДК 621.22:538.975

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИЦИОННЫХ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ПОКРЫТИЙ

**Е. В. Овчинников¹, В. Ю. Фалёса², А. И. Веремейчик³, Д. А. Линник⁴,
Е. И. Амирханов⁵, В. М. Хвусевич⁶, А. И. Адамчик⁷**

¹ Д. т. н., доцент, заведующий кафедрой архитектуры и строительства, УО «Гродненский государственный университет имени Янки Купалы», Гродно, Беларусь, e-mail: ovchin@grsu.by

² Директор акционерного общества "Научно-исследовательский институт эластомерных материалов и изделий Санкт-Петербурга", Санкт-Петербург, Россия, e-mail: mail@niemispb.ru

³ К. ф.-м. н., доцент, заведующий кафедрой теоретической и прикладной механики, УО «Брестский государственный технический университет», Брест, Беларусь, e-mail: vai_mrtm@bstu.by

⁴ К. т. н., доцент, декан инженерного факультета, УО «Гродненский государственный университет имени Янки Купалы», Гродно, Беларусь, e-mail: d.linnik@grsu.by

⁵ Заместитель директора акционерного общества "Научно-исследовательский институт эластомерных материалов и изделий Санкт-Петербурга", Санкт-Петербург, Россия, e-mail: evg.amirkhanov@gmail.com

⁶ К. т. н., доцент, профессор кафедры теоретической и прикладной механики, УО «Брестский государственный технический университет», Брест, Беларусь, e-mail: vmhvisevich@bstu.by

⁷ Аспирант инженерного факультета, УО «Гродненский государственный университет имени Янки Купалы», Гродно, Беларусь, e-mail: adamchik_radiovolna@mail.ru

Реферат

В работе представлены результаты исследования структуры, морфологии и физико-механических свойств наноструктурированных композиционных покрытий, сформированных на стальных подложках. Актуальность работы обусловлена перспективностью использования тонкопленочных покрытий на основе фторсодержащих олигомеров (ФСО) в современном машиностроении благодаря их уникальным эксплуатационным характеристикам. Целью работы являлось изучение влияния технологических режимов формирования и последующей термической обработки на свойства покрытий двух типов: на основе нитрида титана (TiN), модифицированного фторсодержащими олигомерами, и на основе алмазоподобного углерода (a-C:H), а также их композиций с ФСО. Базовые покрытия из нитрида титана и алмазоподобного углерода осаждались методами электродугового испарения и импульсной катодно-дуговой плазмы, соответственно. Модифицирование поверхности проводилось раствором методом с использованием фторсодержащих олигомеров марок Ф-АК1 и Ф1 с последующей термообработкой в интервале температур от 373 до 573 К. Установлено, что морфология композиционных покрытий на основе TiN существенно зависит от режимов нанесения и температуры пост-обработки. Показано, что термообработка при 373 К способствует растеканию олигомера и заполнению микродефектов, формируя гладкую однородную пленку. Повышение температуры до 473 К инициирует кристаллизационные процессы с образованием структур типа «чешуек», а при 523 К наблюдается частичная десорбция пленки и укрупнение кристаллитов. Для алмазоподобных покрытий выявлено наличие полос поглощения, соответствующих связям C–H, C–C, C=C и C≡C. Показано, что термообработка композиционных алмазоподобных покрытий, модифицированных ФСО, приводит к сложным структурным перестройкам, изменению соотношения sp²/sp³-гибридизованного углерода и, в конечном итоге, к росту микротвердости в определенном интервале температур. Превышение температуры 573 К вызывает деструкцию как алмазоподобного покрытия, так и слоя ФСО, снижение адгезии и падение эксплуатационных характеристик. Установлено, что нанесение фторсодержащих олигомеров снижает поверхностную энергию покрытий, повышая их гидрофобность.

Ключевые слова: покрытие, нитрид титана, алмазосодержащие соединения, плазма, фторсодержащие олигомеры, структура, свойство.

PHYSICAL AND MECHANICAL CHARACTERISTICS OF COMPOSITE FLUORINE-CONTAINING COATINGS

**E. V. Ovchinnikov, V. Yu. Falyosa, A. I. Verameichyk, D. A. Linnik, E. I. Amirhanov,
V. M. Khvisevich, A. I. Adamchik**

Abstract

This paper presents the results of a study of the structure, morphology, and physical and mechanical properties of nanostructured composite coatings formed on steel substrates. The relevance of this study stems from the potential of thin-film coatings based on fluorine-containing oligomers (FCOs) in modern mechanical engineering due to their unique performance characteristics. The aim of the study was to investigate the influence of formation process modes and subsequent heat treatment on the properties of two types of coatings: those based on titanium nitride (TiN) modified with fluorine-containing oligomers and those based on diamond-like carbon (a-C:H), as well as their composites with FCOs. Base coatings of titanium nitride and diamond-like carbon were deposited using electric arc evaporation and pulsed cathodic arc plasma, respectively. Surface modification was performed using a solution method using fluorine-containing oligomers of the F-AK1 and F1 grades, followed by heat treatment in the temperature range from 373 to 573 K. It was found that the morphology of TiN-based composite coatings significantly depends on the application modes and post-treatment temperature. Heat treatment at 373 K was shown to promote oligomer spreading and fill microdefects, forming a smooth, uniform film. Increasing the temperature to 473 K initiates crystallization processes with the formation of "flake"-type structures, and at 523 K, partial desorption of the film and coarsening of crystallites are observed. For diamond-like coatings, the presence of absorption bands corresponding to C–H, C–C, C=C, and C≡C bonds was detected. It has been shown that heat treatment of composite diamond-like coatings modified with fluorinated oligomers leads to complex structural changes, changes in the sp²/sp³ ratio of hybridized carbon, and, ultimately, an increase in microhardness within a certain temperature range. Exceeding 573 K causes destruction of both the diamond-like coating and the fluorinated oligomer layer, reduced adhesion, and a drop in performance characteristics. It has been established that the application of fluorinated oligomers reduces the surface energy of the coatings, increasing their hydrophobicity.

Keywords: coating, titanium nitride, diamond-containing compounds, plasma, fluorinated oligomers, structure, properties.

Введение

В условиях интенсификации развития машиностроения одной из ключевых задач является повышение надежности, долговечности и износостойкости деталей и механизмов технологического оборудования [1–6]. Эффективным способом решения этой задачи признано нанесение тонкослойных покрытий, которые позволяют кардинально изменять поверхностные свойства материалов, не влияя на объемные характеристики изделий [7, 11–21]. Среди широкого спектра функциональных покрытий особое место занимают материалы на основе фторсодержащих полимеров и олигомеров, что подтверждается многочисленными исследованиями [1, 3, 6, 8–10]. Интерес к данному классу соединений обусловлен их уникальной способностью сочетать высокую химическую инертность с низкой поверхностной энергией, что обеспечивает высокие антифрикционные и антиадгезионные характеристики.

Традиционно формирование тонких покрытий толщиной, как правило, не превышающей 1–3 мкм, было сопряжено с определенными технологическими трудностями. На сегодняшний день существуют несколько основных подходов к формированию тонких покрытий. Первый – плазмохимическое осаждение из активной газовой фазы, позволяющее получать высококачественные пленки за счет ионизации и разложения газообразных прекурсоров в газоразрядной плазме (PECVD). Вторым методом является физическое осаждение в вакууме из активной газовой фазы (PVD). Перспективным методом является также растворный, который стал доступен относительно недавно благодаря синтезу специальных растворимых фракций фторсодержащих олигомеров. Именно растворная технология вызывает сегодня наибольший интерес в научном и инженерном сообществе. Главным преимуществом данной методики является экономическая доступность и технологическая простота, так как процесс не требует применения сложного вакуумного и дорогостоящего плазмохимического оборудования, а может быть реализован методами окунания, распыления, полива. Покрытия, сформированные из растворов, обладают целым комплексом высоких эксплуатационных характеристик. Это объясняется особенностями молекулярного строения фторсодержащих олигомеров. Во-первых, наличие прочных связей углерод-фтор (C–F) в основной цепи обеспечивает материалу исключительную химическую стойкость к воздействию агрессивных сред, масел и органических растворителей. Во-вторых, присутствие химически активных концевых функциональных групп позволяет молекулам олигомеров прочно закрепляться на поверхности подложки или взаимодействовать с компонентами композита, образуя стабильную структуру. В-третьих, наличие в структуре макромолекулы эфирных связей (R–O–R') в сочетании со сравнительно невысокой молекулярной массой придает цепи гибкость и подвижность. Это способствует быстрому залечиванию микродефектов на поверхности исходного субстрата и пар трения, а также перераспределению напряжений в трущихся слоях, что напрямую влияет на долговечность покрытия [1, 3, 4, 9, 10].

С точки зрения трибологии, наиболее эффективными покрытиями, обеспечивающими максимальную износостойкость и минимальный коэффициент трения, являются двухкомпонентные или двухслойные системы. Их работа основана на принципе функционального разделения: твердая подложка или подслой, который воспринимает основную механическую нагрузку и обеспечивает несущую способность, в то время как сравнительно мягкий, пластичный поверхностный слой выполняет роль «твердой смазки». Этот слой должен обладать высокой способностью к пластической деформации и релаксации напряжений без образования трещин и разрушения. В качестве материала для такого пластичного слоя могут выступать различные вещества, обладающие низким сопротивлением сдвигу. Классическими примерами являются медь и ее сплавы, полиэтилен, а также политетрафторэтилен (ПТФЭ), известный своим достаточно низкими значениями коэффициента трения. Нанесение этих материалов на поверхность может осуществляться как упомянутыми выше методами плазмохимической обработки, так и другими технологиями, широко применяемыми в промышленности переработки пластических масс, например, напылением из растворов или расплавов.

Целью данной работы является исследование структуры и физико-механических свойств наноструктурированных покрытий на основе нитрида титана, алмазоподобного углерода и фторсодержащих соединений, получаемых как растворными, так и плазмохимическими методами.

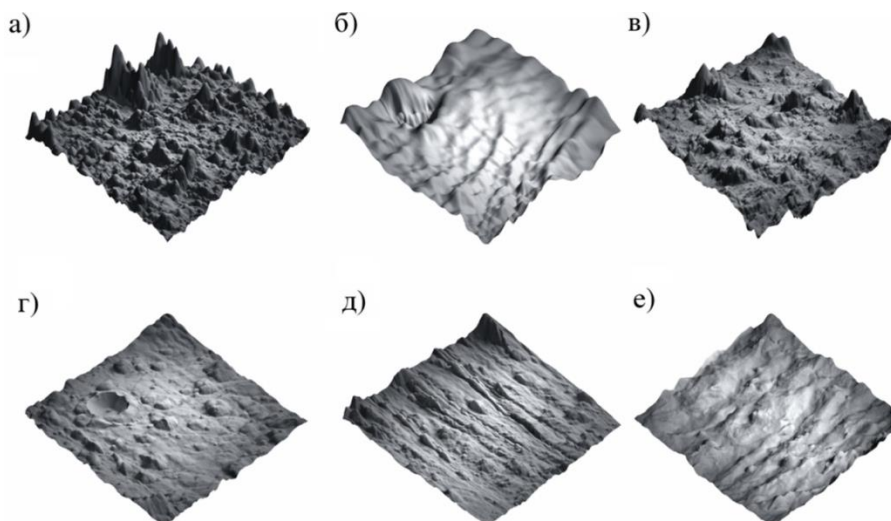
Методика эксперимента

Процесс формирования основного слоя из нитрида титана выполнялся методом реактивного электродугового испарения с использованием установки УРМ3.279.048. Субстратом служили образцы из стали 45 толщиной до 1 мм. Стальной материал предварительно закаливался, затем отпускался до твердости 20–30 HRC и имел шероховатость поверхности $R_a = 0,25$ мкм. Перед нанесением покрытия подложка подвергалась очистке и нагреву с помощью бомбардировки ионами титана; скорость нагрева поддерживалась в диапазоне 3,2–3,5 К/с. Осаждение покрытия происходило в атмосфере азота при токе испарителя 110–130 А и напряжении 40–50 В. Алмазоподобные пленки (АПП) наносились на подложки из углеродистой стали 45, термообработанной по выше указанной технологии (закалка + отпуск). АПП формировали путем осаждения из импульсной плазмы, генерируемой катодно-дуговым разрядом, в среде паров углеводородов (ацетилена, метана или пропана). Итоговая толщина алмазоподобного слоя не превышала 2 мкм. Для некоторых модельных экспериментов в качестве подложек использовались полированные германиевые пластины. Исследование строения фторорганических соединений, сформированных на субстратах из нитрида титана и алмазоподобных покрытий проводили на ИК-спектрофотометре TENSOR-27.

Композиционные тонкопленочные покрытия получали путем погружения подложек из стали 45 с предварительно нанесенным слоем нитрида титана в модифицирующий раствор. В качестве модификатора использовали 1–2 % масс. раствор фторсодержащего олигомера во фреоне-113 (хладоне-113). Для модификации применялся олигомер марки Фолеокс Ф-АК1, структурная формула которого соответствует типу R_f-R (где R_f – фторированный радикал, R_f-полярная группа), с концевыми группами –CONH₂ и –COOH. Анализ морфологии поверхности полученных композиционных покрытий проводили методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). Оценку значений удельной поверхностной энергии активности выполняли прямотеневым методом, фиксируя изменение краевого угла смачивания. Расчет поверхностной энергии осуществляли с использованием двух тестовых жидкостей: полярной (дистиллированная вода) и неполярной (вазелиновое масло). Для придания покрытиям гидрофобных свойств образцы подвергались трехкратной обработке в 2 % растворе фторсодержащих олигомеров в хладоне. Для исследования термического влияния на полученные композиционные покрытия их подвергали последующей термообработке путем нагрева образцов в интервале температур от 300 до 580 К (выдержка 1 час). Измерения микротвердости проводились на приборе HWMMT-X7 при нагрузке на индентор 50 г. Коррозионные испытания осуществляли в камере соляного тумана НС-168700-000 путем распыления раствора хлорида натрия. Степень коррозионного поражения оценивалась визуально с определением типа повреждений и последующим измерением площади, подвергнутой коррозионному воздействию.

Результаты исследований

Морфология формируемых наноконпозиционных покрытий на основе нитрида титана и фторсодержащего олигомера Ф-АК1 представлена на рисунке 1. Анализ структуры композитов показывает, что их топография напрямую зависит от технологических параметров осаждения. Так, при расположении подложки под углом 30–60° к нормали рабочей поверхности катода формируется покрытие с ярко выраженной капельной фазой, содержащее сферические фрагменты размером от 0,5 до 10 мкм (рисунок 1). Снижение силы тока и уменьшение угла наклона подложки способствует получению гладких, однородных покрытий, лишенных крупных агрегатов. Нанесение слоя фторсодержащих олигомеров (или ПТФЭ, либо их комбинации) на пленку нитрида титана придает поверхности образца гладкий и однородный характер. На начальном этапе фолеокс Ф-АК1 заполняет микронеровности (рисунок 1), снижая количество поверхностных дефектов. Впоследствии олигомер формирует собственную структуру, где дефекты подложки выступают в роли центров кристаллизации.



а) нитрид титана; б) нитрид титана + Ф-АК1; в) нитрид титана + Ф-АК1 + термообработка при $T = 373\text{K}$; г) нитрид титана + Ф-АК1 + термообработка при $T = 473\text{K}$; д) нитрид титана + Ф-АК1 + термообработка при $T = 523\text{K}$; е) нитрид титана + Ф-АК1 + термообработка при $T = 573\text{K}$
Рисунок 1 – Морфология нитрида титана, модифицированного фторсодержащим олигомером Ф-АК1. Площадь сканирования 25×25 мкм.

Особый интерес представляет анализ кривых опорной поверхности, позволяющих судить о распределении материала в шероховатом слое [1, 3]. Установлено, что нанесение ФСО модифицирует первый участок опорной кривой, соответствующий сечению наиболее глубоких впадин. При этом наблюдается увеличение доли материала на втором участке и ее уменьшение на третьем, который отвечает за самые высокие выступы подложки. Параметры шероховатости при этом составляют $R_a = 155,9$ нм, R_{max} возрастает до 2200 нм. Характер опорной кривой свидетельствует о том, что основной объем вещества сосредоточен под ее вторым участком. Текстурированность в пленках ФСО на нитриде титана не обнаружена. Последующая термообработка приводит к снижению параметров шероховатости: R_a уменьшается до 62,7 нм, R_{max} – до 600 нм.

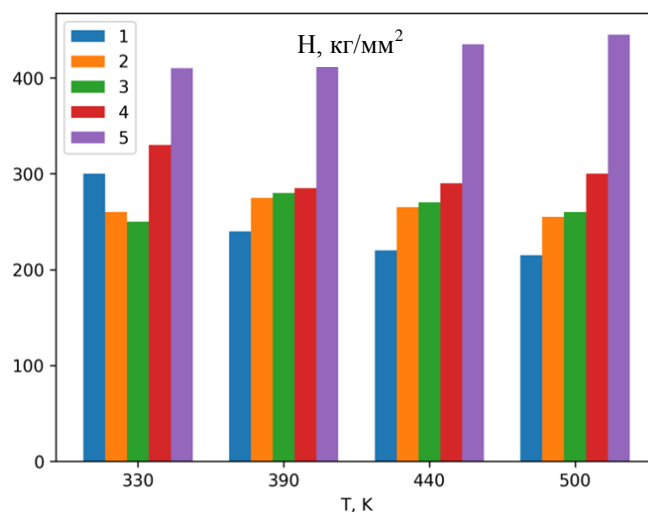
Анализ опорной кривой показывает сокращение площадей первого и третьего участков, что указывает на значительное сглаживание поверхности нитрида титана после модификации фторсодержащим олигомером (ФСО). Термообработка при $T = 373$ К приводит в покрытиях фторсодержащих олигомеров ориентационной упорядоченности молекул. Образование текстуры в слоях ФСО способно существенно влиять на свойства композиционных покрытий, поскольку текстурированные образцы, как известно, демонстрируют улучшенные физико-механические характеристики вдоль направления текстуры.

Повышение температуры до 473 К инициирует кристаллизационные процессы в пленках ФСО. Этот этап сопровождается ростом параметров шероховатости: R_a достигает 120,6 нм, а R_{max} – 1500 нм. Формируются кристаллические структуры, напоминающие «чешуйки», латеральным размером $4,8 \times 2,4$ мкм. Характерно также образование значительного числа мелких кристаллитов размером от 190 до 600 нм. Наблюдается сокращение количества впадин и перераспределение материала в сторону второй и третьей частей опорной кривой, при этом текстурированность пленок снижается.

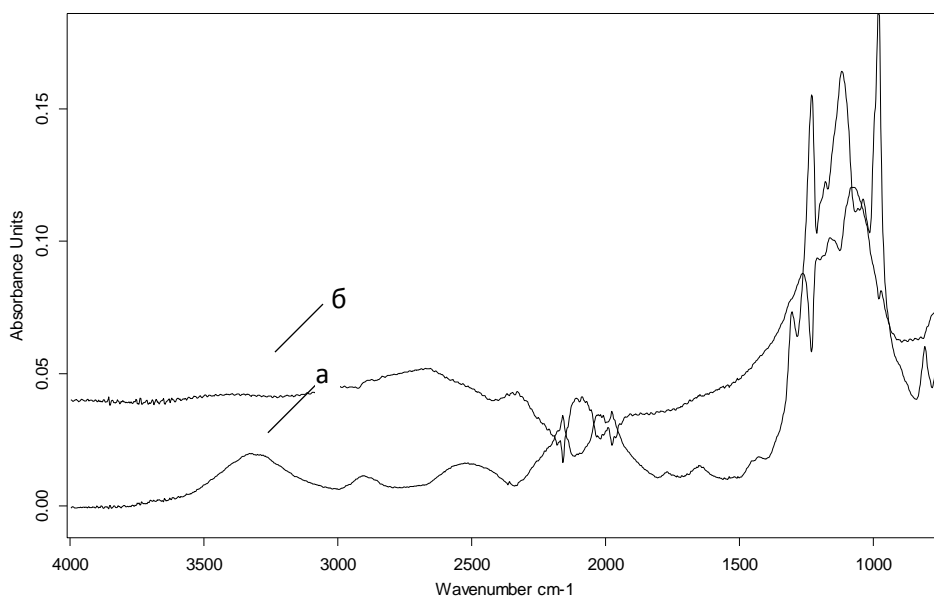
Дальнейший нагрев до $T = 523$ К вызывает частичную десорбцию пленки ФСО, обнажая поверхность подложки нитрида титана. Параллельно активизируется кристаллизация за счет повышенной подвижности молекул олигомера и их миграции к центрам кристаллизации. Это приводит к укрупнению кристаллических образований (до $2,4 \times 4,8$ мкм) и резкому сокращению числа мелких кристаллов. Значения R_a и R_{max} снижаются до 84,4 нм и 1100 нм, соответственно. Сформированные кристаллические структуры из ФСО обнаруживают ориентацию вдоль определенного направления. Увеличение значительной термообработки свыше 573 К приводит к частичной десорбции покрытий фторсодержащего олигомера и обнажению исходного рельефа субстрата (рисунок 1 е).

Исследования микротвердости выявили неоднозначный характер ее изменений. Нанесение пленки фторолекса Ф-АК1 на нитрид титана снижает микротвердость до 408 кг/мм^2 (рисунок 2). Последу-

ющая термообработка способствует росту микротвердости благодаря «залечиванию» поверхностных дефектов и кристаллизации олигомера. Резкое падение микротвердости при $T = 523$ К, вероятно, связано с рекристаллизационными процессами в стальной подложке, что ведет к снижению прочности и твердости всей системы. Согласно данным [4], формирование алмазоподобных покрытий (а-С:H) на стали сопровождается появлением полос поглощения в области $950\text{--}1300 \text{ см}^{-1}$ (валентные колебания С-Н групп). Спектры в диапазоне $2200\text{--}3000 \text{ см}^{-1}$ включают пики карбонильных групп, связей С-С, С=C и деформационных колебаний С-Н. Также фиксируются пики при 2100 и 1000 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям $\text{C}\equiv\text{C}$ -связей. Авторы [4] отмечают, что спектры МНПВО покрытий, синтезированных из различных углеводородов (октан, толуол, циклогексан), не имеют существенных различий и аналогичны спектрам пленок, полученных из ацетилена. Это позволяет предположить, что ИК-спектры данных покрытий не зависят от природы исходного углеводорода. Дополнительная обработка алмазоподобных пленок фторсодержащим олигомером (фторолекс Ф1) приводит к появлению в спектре композиционных покрытий дополнительных новых полос поглощения (рисунок 3).



1 – нитрид титана + фторопласт; 2 – нитрид титана + Ф-АК1; 3 – нитрид титана; 4 – нитрид титана + Ф-АК2; 5 – нитрид титана + Ф-14
Рисунок 2 – Зависимость микротвердости от температуры термообработки подложек



а) с пленкой ФСО Ф1; б) исходное покрытие
Рисунок 3 – ИК-спектр алмазоподобного покрытия (образец № 1)

В ИК-спектрах фторсодержащих олигомеров (ФСО) марок Ф1 и Ф14 основные полосы поглощения находятся в диапазоне 700–1700 см^{-1} . Полоса при 900 см^{-1} обусловлена поглощением CF_3 -групп макромолекул [4]. Интенсивные полосы в области 1130–1340 см^{-1} относятся к валентным колебаниям связей C-F и C-F₂ [4]. При нанесении ФСО марки Ф1 на алмазоподобную подложку в спектре появляются дополнительные полосы: при 1050 см^{-1} и 1670 см^{-1} , а также широкая полоса в районе 3500 см^{-1} , что указывает на наличие карбоксильных групп (COOH). Слабая полоса при 780 см^{-1} соответствует поглощению CF_3 -групп, находящихся в аморфных областях полимер-олигомерного покрытия. С увеличением толщины пленки ФСО контрастность спектров МНПВО возрастает. Однако оптическая плотность полос поглощения изменяется нелинейно, что свидетельствует об оптической неоднородности слоев разной толщины. Данный эффект, вероятно, связан с изменением ориентационной упорядоченности макромолекул ФСО по мере роста толщины покрытия.

Согласно данным работы [4], термическая обработка приводит к заметным визуальным изменениям поверхности покрытий фторсодержащих соединений. Алмазоподобная пленка, полученная электролитическим методом, после отжига при 573 К в вакууме меняет цвет со светло-коричневого на темный (почти черный), сохраняя сплошность. Повышение температуры до 873 К усиливает эффект: пленка становится черной с глянцевым блеском. После отжига при 1173 К пленка приобретает прозрачность. Как отмечено в работе [4], в ИК-спектрах исходных алмазоподобных углеродных пленок, синтезированных электролитически, присутствуют две широкие полосы поглощения с максимумами около 1580 см^{-1} и 1350 см^{-1} . Термообработка при 573 К не вносит существенных изменений в спектр по сравнению с исходным образцом.

Термообработка исходных алмазоподобных покрытий (АПП) при 393 К приводит к существенным изменениям в их ИК-спектрах, которые различаются в зависимости от типа образца. Для образца 1 характерно исчезновение полос в области 1100–1300 см^{-1} и формирование размытого пика в диапазоне 1000–1400 см^{-1} . В спектре образца 2 после аналогичной обработки наблюдается рост интенсивности пика при 800 см^{-1} , а также появление дополнительных полос в областях 1400–1600 см^{-1} и 1800–2100 см^{-1} . В случае композиционных покрытий (АПП, модифицированные ФСО) термообработка при 393 К вызывает, как правило, исчезновение полос поглощения в диапазонах 750–900 см^{-1} и 1400–1800 см^{-1} . Для образца 1, обработанного олигомером Ф1, характерно резкое увеличение интенсивности полос в области 1800–2300 см^{-1} . Повышение температуры до 493 К не вносит значимых структурных изменений ни в исходные, ни в модифицированные АПП, что подтверждается данны-

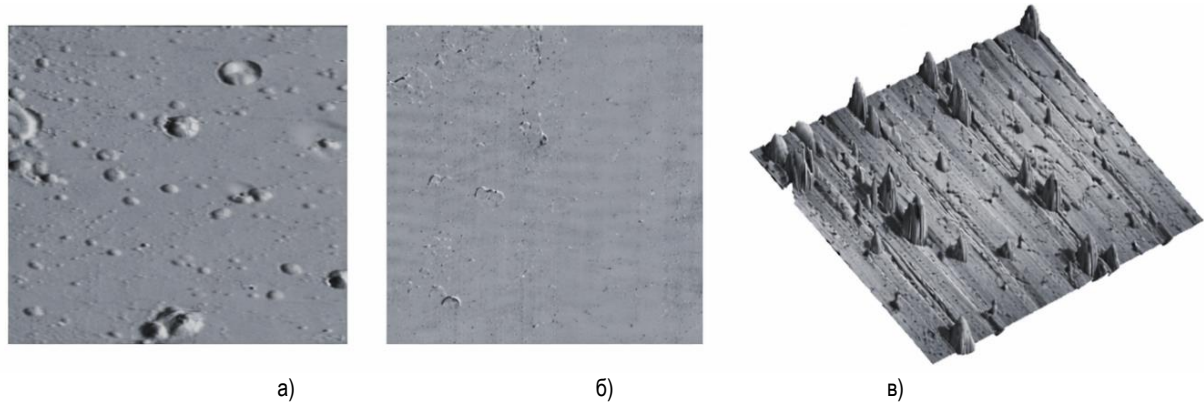
ми ИК-спектроскопии НПВО. Наблюдается лишь вырождение малоинтенсивных пиков в размытую полосу 900–1600 см^{-1} , фиксирующуюся уже при 373 К [1, 4].

Дальнейший нагрев до 573 К приводит к деструкции фторсодержащих олигомеров на поверхности АПП. Это подтверждается исчезновением полос в области 1000–1800 см^{-1} и появлением узких пиков при 800 см^{-1} (для образца 2) и 1000 см^{-1} (для образца 1). Дальнейшие исследования при данной температуре были признаны нецелесообразными, так как после часовой выдержки при 573 К зафиксировано снижение адгезии и практически полное отслаивание покрытий от стальной подложки.

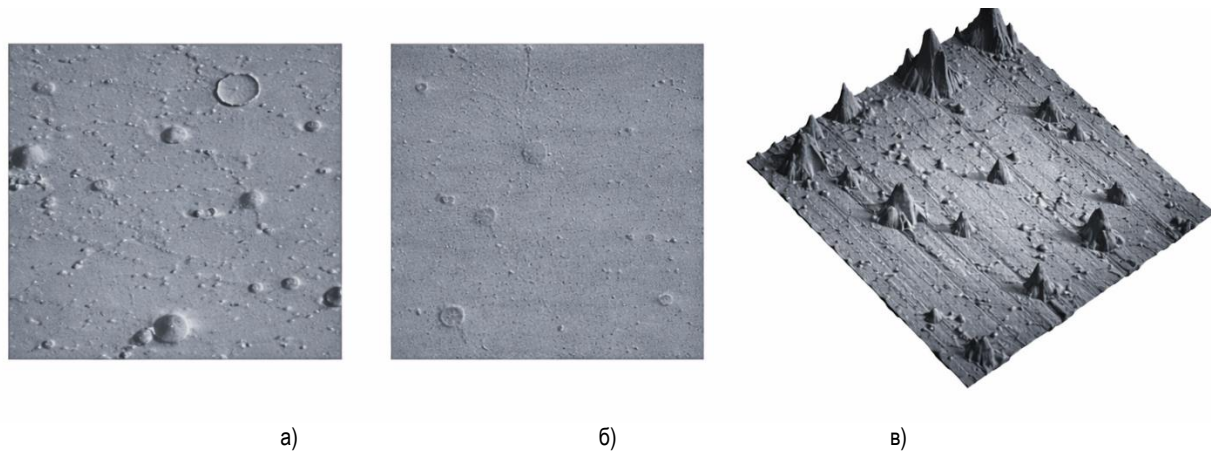
Структурные изменения, обусловленные нагревом, коррелируют с изменением морфологии тонкослойных АПП. Данные оптической микроскопии (в отраженном и поляризованном свете) показывают, что исходная морфология покрытий представляет собой совокупность мелкодисперсных частиц. Латеральный размер частиц составляет 1–3 мкм для образца 1 и 4–8 мкм для образца 2 (рисунки 4, 5). В структуре образца 2 также присутствуют кристаллические образования глобулярной формы размером 10–15 мкм (рисунок 5).

Термообработка приводит к уменьшению дисперсности частиц в 1,2–1,8 раза для обоих типов покрытий. При повышении температуры до 493 К наблюдается укрупнение частиц на фоне существенного сокращения их поверхностной плотности.

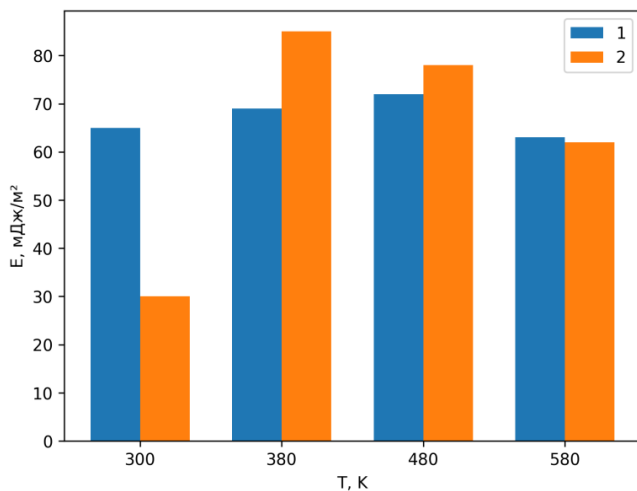
Изменения в структуре и морфологии алмазоподобных покрытий, а также композиций на их основе, неизбежно влекут за собой изменение их поверхностной энергии и физико-механических характеристик [4, 11–20]. В ходе исследований по определению поверхностной энергии термообработанных алмазоподобных покрытий (рисунок 6) было установлено, что повышение температуры отжига способствует росту значений поверхностной энергии. Зафиксированное изменение энергетических параметров служит подтверждением структурных преобразований в материале покрытия под воздействием температуры. Однако нагрев выше 573 К приводит к резкому падению значений поверхностной энергии, что обусловлено началом деструкции алмазоподобного покрытия. Модифицирование поверхности алмазоподобных пленок фторсодержащими олигомерами, напротив, снижает показатель поверхностной энергии (рисунок 6). Это указывает на увеличение адгезионного взаимодействия на границе раздела покрытие ФСО–алмазоподобное покрытие. Последующая термообработка такого композита, как и в случае с исходной (необработанной) подложкой, инициирует рост поверхностной энергии. При этом деструкция фторсодержащего олигомера в процессе нагрева приводит к тому, что значения поверхностной энергии возвращаются к уровню, характерному для исходной алмазоподобной подложки.



а) топография; б) фазовый контраст; г) 3D-изображение, площадь сканирования 10 × 10 мкм
Рисунок 4 – Алмазоподобное покрытие на стальной подложке (образец № 1)



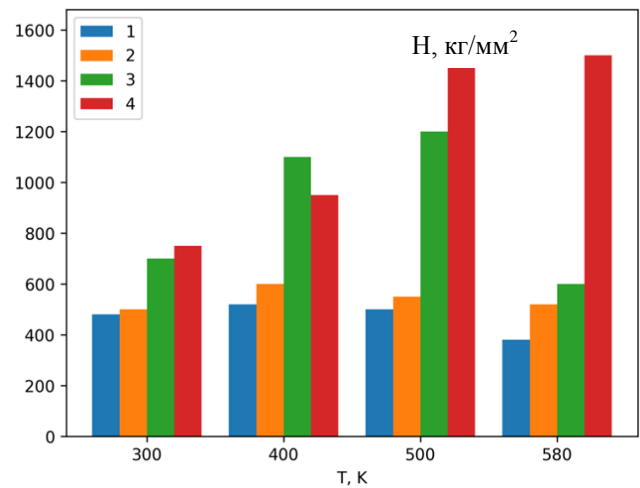
а) топография; б) фазовый контраст; г) 3D-изображение, площадь сканирования 25 × 25 мкм
Рисунок 5 – Алмазоподобное покрытие на стальной подложке (образец № 2)



1 – исходная; 2 – обработанные ФСО Ф1

Рисунок 6 – Значения поверхностной энергии для алмазоподобного покрытия в зависимости от различных режимов термической обработки

Термическая обработка приводит к изменению доли дисперсной фазы в алмазоподобных покрытиях. Показано, что воздействие температуры по-разному сказывается на содержании углерода с sp^2 -гибридизацией, причем на характер этих изменений оказывает существенное влияние при каких технологических режимах формировалось алмазоподобное покрытие (рисунок 7).



1, 3 – исходные; 2, 4 – модифицированные фторсодержащим олигомером Ф1; 1, 2 – образец № 1; 3, 4 – образец № 2

Рисунок 7 – Значения микротвердости ($кг/мм^2$) алмазоподобных покрытий

Нанесение фторсодержащих олигомеров на поверхность нанопозиционных АПП покрытий с последующей термообработкой также сопровождается перераспределением указанных структурных составляющих. Отмеченные структурные, морфологические и энергетические преобразования в алмазоподобных покрытиях закономерно отражаются на их механических свойствах [15–21]. Это подтверждается результатами измерений микротвердости, представленными на рисунке 7.

Заключение

В работе показана возможность формирования наноструктурированных композиционных покрытий путем комбинирования твердых износостойких слоев (нитрид титана, алмазоподобный углерод) и фторсодержащих олигомеров (ФСО), наносимых растворным методом. Установлено, что применение растворимых соединений ФСО является эффективным способом модификации поверхности, не требующим сложного оборудования. Методами атомно-силовой микроскопии и профилометрии показано, что морфология композиционных покрытий на основе нитрида титана критически зависит от температуры последующей термообработки. Оптимальное сглаживание рельефа (уменьшение параметра R_a со 155,9 до 62,7 нм) и формирование однородной структуры достигаются при температуре 373 К. Повышение температуры до 473 К инициирует кристаллизационные процессы, приводящие к образованию упорядоченных структур, тогда как нагрев до 523 К вызывает частичную десорбцию пленки ФСО. Методом ИК-спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) идентифицирован химический состав алмазоподобных покрытий (а-С:H) и композиций на их основе. Подтверждено наличие связей C–H, C–C, C=C, а при модификации ФСО – характерных полос поглощения CF_3 -, CF- и CF_2 -групп. Обнаружена оптическая неоднородность слоев ФСО различной толщины, что свидетельствует об изменении ориентации макромолекул в пленке. Установлено, что алмазоподобные покрытия, синтезированные импульсным катодно-дуговым методом, характеризуются глобулярной структурой с размерами частиц от 1 до 15 мкм. Выявлена корреляция между дисперсностью структуры и прочностными характеристиками: покрытия с более крупными глобулами (образец № 2) обладают повышенной микротвердостью. Определены термические границы стабильности исследуемых покрытий. Нагрев до 573 К является критическим: происходит деструкция фторсодержащего слоя, а также резкое снижение адгезии и отслаивание алмазоподобных покрытий от стальной подложки вследствие рекристаллизационных процессов в стали. Показано, что модификация поверхности фторсодержащими олигомерами приводит к закономерному снижению поверхностной энергии покрытий (усилению гидрофобных свойств), что перспективно для создания антифрикционных и антиадгезионных слоев. Термообработка композиционных покрытий позволяет регулировать их физико-механические характеристики, в частности, микротвердость, в широких пределах.

Список цитированных источников

1. Овчинников, Е. В. Тонкие пленки фторсодержащих олигомеров: основы синтеза, свойства и применение / Е. В. Овчинников, В. А. Струк, В. А. Губанов. – Гродно : ГГАУ, 2007. – 326 с.
2. Gleiter, H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure. / H. Gleiter // *Acta mater*, 2000. – Vol. 48. – P. 1–29.
3. Fluorine-Containing Nanocomposite Materials Based on Vulcanized Rubber / V. D. Polonik, A. V. Struk, D. A. Prushak [et al.] // *Mechanica-2010: Proceedings of 15th International Conference, Kaunas, Lithuania, 8, 9 April 2010 / Kaunas University of Technology*; edit. V. Bakšys [et al.]. – Kaunas, 2010. – P. 356–361.
4. Наноконпозиционные вакуумные покрытия : коллективная монография / Е. В. Овчинников, Н. М. Чекан, И. П. Акула [и др.] ; Гродненский государственный университет имени Янки Купалы. – Гродно : ГрГУ им. Янки Купалы, 2024. – 187 с.
5. Andrievsky, R. A. Size effects in nanocrystalline materials. Part 1 / R. A. Andrievsky, A. M. Glezer // *Physics of Metals and Metal Science*. – 2000. – Vol. 88, Iss. 1. – P. 50.
6. Овчинников, Е. В. Триботехнические характеристики резино-технических изделий, модифицированных фторсодержащими олигомерами / Е. В. Овчинников // *Трение и износ*. – 2004. – Т. 25, № 5. – С. 542–547.
7. Триботехнические характеристики композиционных многослойных покрытий / Е. В. Овчинников, С. Д. Лещик, В. А. Струк [и др.] // *Трение и износ*. – 2000. – Т. 21, № 2. – С. 147–155.
8. Struk, W. Besondere Struktur verschleißfester Schichten fluorhaltiger Oligomere an Metallen und Polymeren / W. Struk, E. Ovtchinnikov, O. Cholodilov // *Tribology – solving friction and wear problems: Proceedings of 10th International Colloquium, Esslingen, 09–10 Jan. 1996 / Technische Akademie Esslingen*; editor: W. J. Bartz – Esslingen, 1996. – Vol. 3 – P. 1983–1988.

9. Structure and tribotechnical properties of the thin films of fluorine containing oligomers / V. A. Struk, E. V. Ovchinnikov, V. A. Gubanov, P. E. Trojchanskaya // *Tribological problems in exposed friction systems (Intertribo'96): Proceedings of VIth international symposium, The High Tatras, 23–26 April 1996. / Hotel Academia*; editor: P. Blaskovic. – Bratislava, 1996. – P. 307–310.
10. Lubricating Properties of Thin Film Coatings on the Basis of Fluorine Oligomers / V. A. Struk, E. V. Ovchinnikov, O. V. Cholodilov, U. S. Boiko // *Industrial and automotive lubrication: Proceedings of 11th International Colloquium, Esslingen, 13–15 Jan. 1998 / Technische Akademie Esslingen*; editor: W. J. Bartz. – Esslingen, 1998. – Vol. 2. – P. 1059–1064.
11. Investigation of tribological behaviour of a-C:H coatings for dry deep drawing of aluminium alloys / R. Zhao, J. Steiner, K. Andreas [et al.] // *Tribology International*. – 2017. – Vol. 118. – P. 484–490.
12. Banerji, A. High temperature tribological behavior of W containing diamond-like carbon (DLC) coating against titanium alloys / A. Banerji, S. Bhowmick, A. T. Alpas // *Surface and Coatings Technology*. – 2014. – Vol. 241. – P. 93–104.
13. Li, Z. Comparative study on the load carrying capacities of DLC, GLC and CrN coatings under sliding-friction condition in different environments / Z. Li // *Surface and Coatings Technology*. – 2017. – Vol. 321. – P. 350–357.
14. Tribological behavior of diamond-like carbon thin films deposited by the pulse laser technique at different substrate temperatures / N. Salah, A. Alshahrie, J. Iqbal [et al.] // *Tribology International*. – 2016. – Vol. 103. – P. 274–280.
15. Tribological properties of nanostructured DLC coatings deposited by C60 ion beam / O. V. Penkov, V. E. Pukha, E. N. Zubarev, S. S. Yoo // *Tribology International*. – 2013. – Vol. 60. – P. 127–135.
16. Karlioglu, R. Comparison microstructure and sliding wear properties of nickel-cobalt/CNT composite coatings by DC, PC and PRC current electrodeposition / R. Karlioglu, H. Akbulut // *Applied Surface Science*. – 2015. – Vol. 353. – P. 615–627.
17. High throughput deposition of hydrogenated amorphous carbon coatings on rubber with expanding thermal plasma / Y. T. Pei, A. R. Eivani, T. Zaharia [et al.] // *Surface and Coatings Technology*. – 2014. – Vol. 245. – P. 74–83.
18. Madej M. The effect of TiN and CrN interlayers on the tribological behavior of DLC coatings / M. Madej // *Wear*. – 2014. – Vol. 317. – P. 179–187.
19. Toriz, F. C. Flight Service Evaluation of Thermal Barrier Coatings by Physical Vapor Deposition at 5200 H. / F. C. Toriz, A. B. Thakker, S. K. Gupta // *Surface and Coatings Technology*. – 1989. – Vol. 39–40. – P. 161–172.
20. Assessment of a multifunctional tribological coating (nitride+DLC) deposited on grey cast iron in a mixed lubrication regime / D. B. Salvaro, R. O. Giacomelli, R. Binder [et al.] // *Wear*. – 2017. – Vol. 376–377. – P. 803–812.
21. Электроискровые фторсодержащие покрытия / Е. В. Овчинников, А. Ч. Свистун, А. И. Веремейчик [и др.] // *Вестник Брестского государственного технического университета*. – 2025. – № 2 (137). – С. 68–72.

References

1. Ovchinnikov, E. V. Tonkie plenki ftorosoderzhashchih oligomerov: osnovy sinteza, svojstva i primeneniye / E. V. Ovchinnikov, V. A. Struk, V. A. Gubanov. – Grodno : GGAU, 2007. – 326 s.
2. Gleiter, H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure. / H. Gleiter // *Acta mater*, 2000. – Vol. 48. – P. 1–29.
3. Fluorine-Containing Nanocomposite Materials Based on Vulcanized Rubber / V. D. Polonik, A. V. Struk, D. A. Prushak [et al.] // *Mechanica-2010: Proceedings of 15th International Conference, Kaunas, Lithuania, 8, 9 April 2010 / Kaunas University of Technology*; edit. V. Bakšys [et al.]. – Kaunas, 2010. – P. 356–361.
4. Nanokompozicionnye vakuumnye pokrytiya : kolektivnaya monografiya / E. V. Ovchinnikov, N. M. Chekan, I. P. Akula [i dr.]; Grodnenkij gosudarstvennyj universitet imeni YAnki Kupaly. – Grodno : GrGU im. YAnki Kupaly, 2024. – 187 s.

5. Andrievsky, R. A. Size effects in nanocrystalline materials. Part 1 / R. A. Andrievsky, A. M. Glezer // *Physics of Metals and Metal Science*. – 2000. – Vol. 88, Iss. 1. – P. 50.
6. Ovchinnikov, E. V. Tribotekhnicheskie karakteristiki rezino-tekhnicheskikh izdelij, modifitsirovannykh ftorsoderzhashchimi oligomerami / E. V. Ovchinnikov // *Trenie i iznos*. – 2004. – T. 25, № 5. – С. 542–547.
7. Tribotekhnicheskie karakteristiki kompozitsionnykh mnogoslojnykh pokrytij / E. V. Ovchinnikov, S. D. Leshchik, V. A. Struk [i dr.] // *Trenie i iznos*. – 2000. – T. 21, № 2. – С. 147–155.
8. Struk, W. Besonderheitender Struktur verschleißfester schichten fluorhaltiger oligomere an metallen und polymeren / W. Struk, E. Owtchinnikow, O. Choladilov // *Tribology – solving friction and wear problems: Proceedings of 10th International Colloquium, Esslingen, 09–10 jan. 1996 / Technische akademie Esslingen ; editor: W. J. Bartz – Esslingen, 1996. – Vol. 3 – P. 1983–1988.*
9. Structure and tribotechnical properties of the thin films of fluorine containing oligomers / V. A. Struk, E. V. Ovchinnikov, V. A. Gubanov, P. E. Trojshanskaya // *Tribological problems in exposed friction systems (Intertribo'96) : Proseedings of VIth international symposium, The High Tatras, 23–26 April 1996. / Hotel Academia; editor: P. Blaskovic. – Bratislava, 1996. – P. 307–310.*
10. Lubricating Properties of Thin Film Coatings on the Basis of Fluorine Oligomers / V. A. Struk, E. V. Ovchinnikov, O. V. Cholodilov, U. S. Boiko // *Industrial and automotive lubrication : Proceedings of 11th International Colloquium, Esslingen, 13–15 jan. 1998 / Technische Akademie Esslingen ; editor: W. J. Bartz. – Esslingen, 1998. – Vol. 2. – P. 1059–1064.*
11. Investigation of tribological behaviour of a-C:H coatings for dry deep drawing of aluminium alloys / R. Zhao, J. Steiner, K. Andreas [et al.] // *Tribology International*. – 2017. – Vol. 118. – P. 484–490.
12. Banerji, A. High temperature tribological behavior of W containing diamond-like carbon (DLC) coating against titanium alloys / A. Banerji, S. Bhowmick, A. T. Alpas // *Surface and Coatings Technology*. – 2014. – Vol. 241. – P. 93–104.
13. Li, Z. Comparative study on the load carrying capacities of DLC, GLC and CrN coatings under sliding-friction condition in different environments / Z. Li // *Surface and Coatings Technology*. – 2017. – Vol. 321. – P. 350–357.
14. Tribological behavior of diamond-like carbon thin films deposited by the pulse laser technique at different substrate temperatures / N. Salah, A. Alshahrie, J. Iqbal [et al.] // *Tribology International*. – 2016. – Vol. 103. – P. 274–280.
15. Tribological properties of nanostructured DLC coatings deposited by C60 ion beam / O. V. Penkov, V. E. Pukha, E. N. Zubarev, S. S. Yoo // *Tribology International*. – 2013. – Vol. 60. – P. 127–135.
16. Karslioglu, R. Comparison microstructure and sliding wear properties of nickel-cobalt/CNT composite coatings by DC, PC and PRC current electrodeposition / R. Karslioglu, H. Akbulut // *Applied Surface Science*. – 2015. – Vol. 353. – P. 615–627.
17. High throughput deposition of hydrogenated amorphous carbon coatings on rubber with expanding thermal plasma / Y. T. Pei, A. R. Eivani, T. Zaharia [et al.] // *Surface and Coatings Technology*. – 2014. – Vol. 245. – P. 74–83.
18. Madej M. The effect of TiN and CrN interlayers on the tribological behavior of DLC coatings / M. Madej // *Wear*. – 2014. – Vol. 317. – P. 179–187.
19. Toriz, F. C. Flight Service Evaluation of Thermal Barrier Coatings by Physical Vapor Deposition at 5200 H. / F. C. Toriz, A. B. Thakker, S. K. Gupta // *Surface and Coatings Technology*. – 1989. – Vol. 39–40. – P. 161–172.
20. Assessment of a multifunctional tribological coating (nitride+DLC) deposited on grey cast iron in a mixed lubrication regime / D. B. Salvaro, R. O. Giacomelli, R. Binder [et al.] // *Wear*. – 2017. – Vol. 376–377. – P. 803–812.
21. Elektroiskrovnye ftorsoderzhashchie pokrytiya / E. V. Ovchinnikov, A. CH. Svistun, A. I. Veremejchik [i dr.] // *Vestnik Brestskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*. – 2025. – № 2 (137). – S. 68–72.

Материал поступил 03.03.2026, одобрен 16.03.2026, принят к публикации 17.03.2026