

УДК621.22:538.975

**Е.В. Овчинников, Н.М. Чекан, В.А. Губанов,
Е.И. Эйсымонт, И.П. Акула, А.А. Шишко, Д.А. Прушак**
ГрГУ, НИУ БелГУ, ФТИ НАН Беларуси,
НИИСК РАН, ЗАО СИПР с ОП

ВЛИЯНИЕ СВЧ-ИЗЛУЧЕНИЯ НА КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА БАЗЕ НИТРИДА ЦИРКОНИЯ И ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ОЛИГОМЕРОВ

Рассмотрены вопросы формирования композиционных металлополимерных покрытий, получаемых по растворной и плазмохимической технологии. Установлены основные механизмы формирования покрытий. Полученные композиционные соединения обладают повышенными триботехническими характеристиками. Воздействие СВЧ-излучения приводит к уменьшению прочностных характеристик, что связано с деструкционными процессами, происходящими в композиционных покрытиях. Формируемые антифрикционные разделительные слои после модифицирования энергетическим воздействием характеризуются развитой морфологией, что может существенно снизить коэффициент трения и уменьшить интенсивность изнашивания при подводе внешней смазки в зону трибоконтакта.

Ключевые слова: СВЧ-излучение, композиционные металлополимерные покрытия, триботехнические характеристики, антифрикционные слои

Современными тенденциями повышения износостойкости деталей автотракторной техники является использование антифрикционных покрытий, формируемых разными методами. Создание данных покрытий возможно различными методами и из различного агрегатного состояния вещества. Однако, при повышении износостойкости деталей машин и механизмов наибольшее предпочтение отдают вакуумным технологиям формирования антифрикционных, антиадгезионных покрытий [1-2]. Преимущество формирования плазмохимических покрытий заключается в высокой производительности процесса, возможности получения покрытий в чистых условиях, и, как следствие этого, высокое качество. Покрытия формируемые плазмохимическим методом, возможно получать практически из любых материалов, в том числе сплавов, при этом комбинируя технологию формирования многослойных и композиционных покрытий в едином технологическом цикле. Данный способ получения защитных и антифрикционных слоев на поверхности твердых тел характеризует высокая воспроизводимость структуры и свойств формируемых пленок. Плазмохимические технологии формирования покрытий являются экологически чистыми. Для уменьшения количества посторонних примесей в структуре плазмохимических покрытий предложен способ снижения времени формирования слоя заданной толщины. Данный технологический подход позволяет инициировать новые плазмохимические реакции, в том числе неравновесные, возможность использования пучков заряженных частиц любого сечения [3-4]. Применение технологического приема, заключающегося в размещении в рабочей камере твердотельной мишени из распыляемого материала и подложки для нанесения пленки, при облучении мишени под углом к нормали мощным импульсным пучком позволяет получать тонкие пленки с большой импульсной скоростью роста (до 1см/с) и сохранить стехиометрический состав распыляемой мишени. Данный метод характеризуется низкой пористостью, дефектностью и малым количеством загрязнений за счет высокой импульсной скорости

роста [3-4]. Технологические особенности формирования покрытий оказывают непосредственное влияние на процесс формирования покрытия. Представляет интерес в изучении процесса структурообразования, происходящего в покрытиях при различных видах технологического воздействия.

Целью работы является изучение структуры и физико-механических характеристик плазмохимических покрытий на базе ZrN, модифицированных СВЧ-излучением.

В качестве объектов исследований были выбраны плазмохимические покрытия ZrN толщиной до 3 мкм. Для придания повышенных физико-механических характеристик композиционное покрытие подвергали воздействию СВЧ-излучения с длиной волны 12,25 см. Время воздействия варьировали от 10 до 40 сек. В качестве антифрикционных разделительных слоев применяли фторсодержащие соединения, формируемые по растворной технологии на поверхности покрытий ZrN. Толщина формируемых фторсодержащих соединений на поверхности твердой подложки составляла не более 1,5-2 мкм. Для исследований структуры покрытий на базе ZrN применяли методы рентгеноструктурного анализа, ИК-спектроскопии НПВО; растровых, оптической и атомно-силовой микроскопии. Поверхностную активность покрытий изучали с помощью прямотеневого метода по величине изменения краевого угла смачивания. Для определения поверхностной энергии покрытий использовали полярные и неполярные жидкости. Триботехнические испытания проводили по схеме "сфера-плоскость" при нагрузке от 20 до 70Н и скорости скольжения $v=0,1$ м/с. Микротвердость модифицированных покрытий ZrN определяли на микротвердометре ПМТ-3 при нагрузке 150г.

Согласно, данных атомно-силовой микроскопии исходная поверхность покрытия ZrN (рисунок 1 и 2) характеризуется развитым рельефом. Наблюдается наличие глобулярных объёмов характерным размером порядка 2 мкм, а так же большого количества мелкодисперсных объёмов латеральным размером до 1 мкм.

Наличие развитой поверхности позволяет предположить высокую активность поверхностных слоев покрытий ZrN. Формирование покрытий на базе фторсодержащих соединений приводит к сглаживанию исходного рельефа (рисунок 1). Наблюдается уменьшение количества крупных глобулярных объектов и уменьшение значений их латеральных размеров до 1,5 мкм для фторсодержащих соединений марки Ф1 и до 0,9 мкм для марки Ф2. Сглаживание исходного рельефа покрытий ZrN фторсодержащими соединениями должно приводить к уменьшению активности поверхностных слоев формируемых плазмохимических покрытий и как следствие данные покрытия должны характеризоваться низкими значениями коэффициента трения и высокой износостойкостью в сравнении с исходным покрытием на базе ZrN. В морфологии покрытий ZrN, подвергнутых воздействию СВЧ-излучению, также наблюдаются существенные изменения. Воздействие СВЧ излучения на композиционные покрытия на базе ZrN и фторсодержащих соединений приводит к частичной деструкции фторсодержащих соединений с поверхности покрытия ZrN. Образуются локальные области размером 6×11 мкм, где отсутствует покрытие ФСО. Данный эффект характерен для покрытий, сформированных из фторсодержащего соединений марок Ф1 и Ф2. В общем случае СВЧ-излучение приводит к увеличению развитости рельефа и увеличению значений R_a , R_q что может косвенно свидетельствовать об увеличении активности поверхностных слоев композиционных покрытий (рисунок 2). Формирование данной морфологии для композиционных покрытий, подвергнутых воздействию СВЧ-излучения должно в общем случае должно приводить к увеличению значений коэффициента трения и уменьшению износостойкости в сравнении с покрытиями на базе ZrN, модифицированного фторсодержащими соединениями. В случае применения покрытий, имеющих "пятнистую" дефектную структуру положительный эффект будет наблюдаться в случае триботехнического контакта, сопровождающимся подводом внешней смазки. Наличие

границ раздела “пленка ФСО”-покрытие ZrN будет служить барьером для удержания смазочного материала в зоне контакта, т.к. поверхность покрытия ZrN смачивается смазочным материалом в лучшей степени, чем покрытие на базе фторсодержащих соединений.

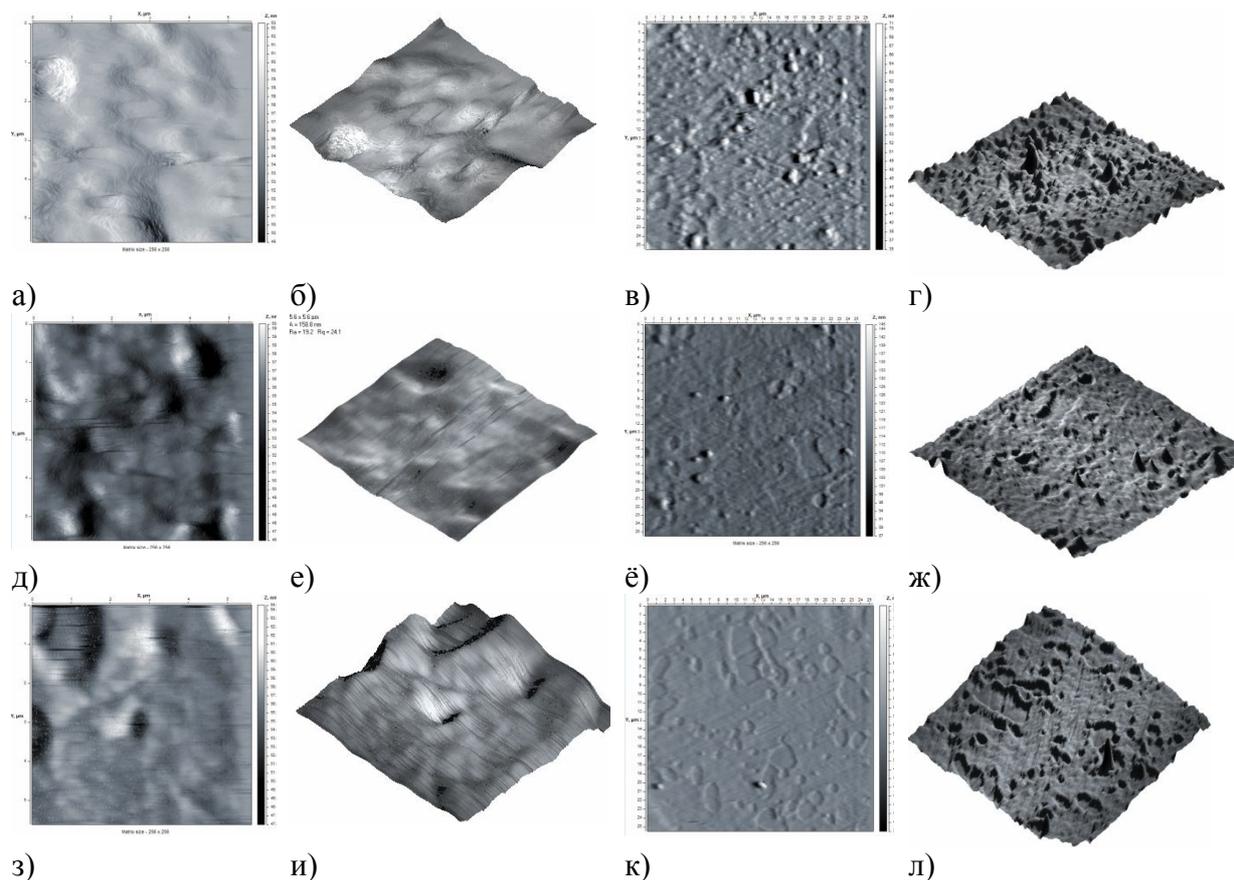


Рис. 1. Морфология поверхностных слоев покрытий ZrN, модифицированных фторсодержащими соединениями: а-г – исходное покрытие ZrN; д-ж композиционное покрытие на базе ZrN, модифицированное фторсодержащим олигомером Ф1 (~1,5 мкм); з-л-композиционное покрытие на базе ZrN, модифицированное фторсодержащим олигомером Ф2 (1,5мкм); а,б,д,е,з,и-сканирование 5x5 мкм; в,г,ё,ж,к,л-сканирование 25x25 мкм; а,в,д,ё,з,к-2D-изображение; б,е,и,г,ж,л-3D-изображение

Таблица 1. Микротвердость покрытий ZrN, модифицированных фторсодержащими соединениями подвергнутых воздействию СВЧ-излучения

Тип покрытия	0сек	10сек	20сек	40сек
ZrN, ГПа	8,0	6,68	8,58	8,39
ZrN+5 слоев Ф1, ГПа	9,85	9,5	5,07	7,78
ZrN+ 5слоев Ф2, ГПа	9,82	8,7	7,31	6,04

ИК-спектр НПВО соединения ZrN характеризуется наличием интенсивных полос поглощения в следующих областях спектра: 1108, 1178, 1263, 1467, 1665, 1744, 1994 см^{-1} . Проведение обработки СВЧ-излучения свыше 30 сек приводит к изменению

расположения полос поглощения в спектре: 985, 1150, 1257, 1311, 1569, 1652, 1676 см^{-1} . Согласно литературных данных [5] полосы в области 1610-1680 см^{-1} можно отнести к O-O-N=O, 1500-1600 см^{-1} к C-N=O, 1430-1800 см^{-1} к N-N=O, 1200-1300 см^{-1} к -N-NO₂, полоса поглощения 1744 см^{-1} к R-N=O. Согласно, полученных данных по определению микротвердости композиционных покрытий формирование фторсодержащих слоев на поверхности подложки ZrN приводит к увеличению значений микротвердости (таблица).

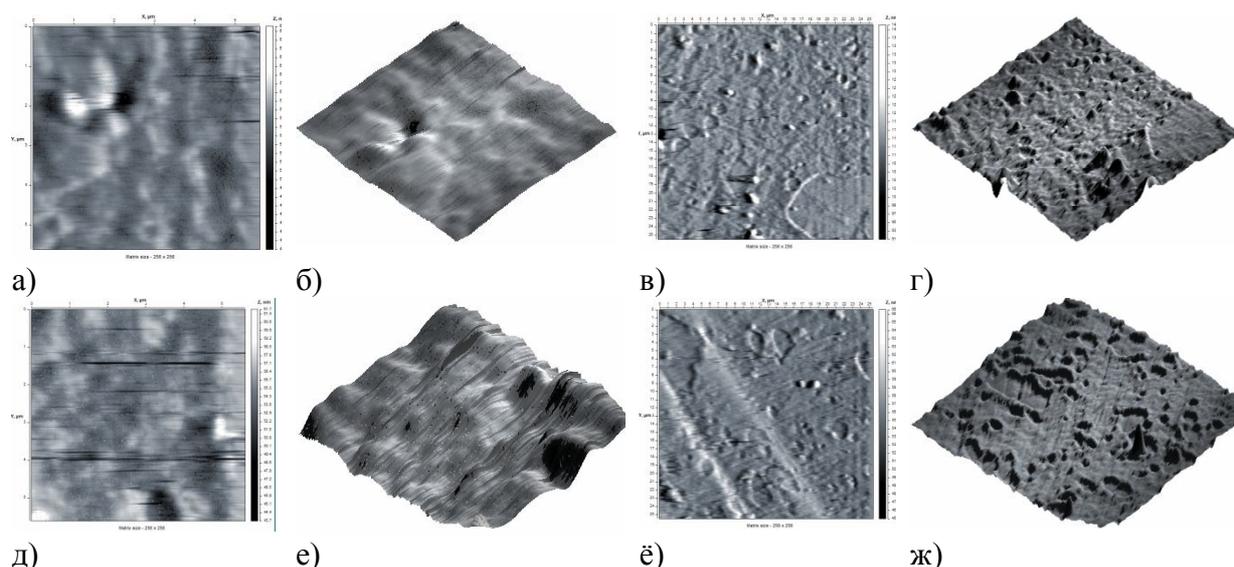
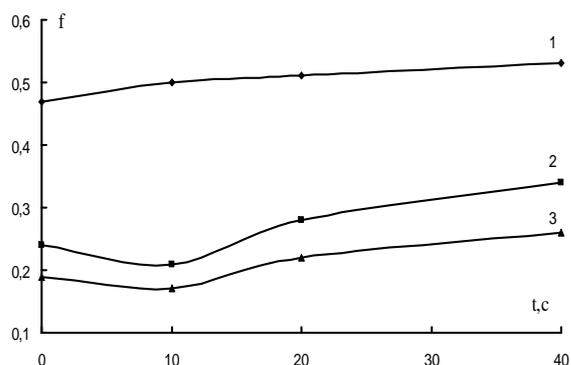


Рис. 2. Морфология поверхностных слоев композиционных покрытий ZrN, модифицированных СВЧ-излучением: а-г-покрытие ZrN; д-ж композиционное покрытие на базе ZrN+Ф1, модифицированное СВЧ-излучением в течение 40 секунд; а, б, д, е-сканирование 5x5 мкм; в, г, ж-сканирование 25x25 мкм; а, в, д, е-2D-изображение; б, г, ж, -3D-изображение



1-покрытие ZrN;
2-ZrN+FCO Ф2; 3 – ZrN +FCO Ф1

Рис. 3. Зависимость коэффициента трения покрытия ZrN(1) и композиций на базе ZrN+фторсодержащие соединения 2,3 от времени воздействия СВЧ излучения

Данный эффект обусловлен формированием хемосорбционных слоев между фторорганическими соединениями и ZrN. Воздействие СВЧ-излучения обуславливает снижение значений микротвердости поверхностных слоев исходного и композиционного покрытия. Композиционные покрытия на начальных временах воздействия СВЧ-излучения в меньшей степени уменьшают прочностные характеристики, чем покрытие ZrN. Сувеличением времени энергетического воздействия происходит деструкция фторорганических соединений с поверхности ZrN, а также возможно образование активных радикальных продуктов, которые вступая во взаимодействие с интерметаллическим

покрытием будут способствовать дальнейшему уменьшению значений микротвердости композиционных покрытий.

Формирование композиционных покрытий приводит к снижению коэффициента трения пары "ZrN+FCO-ШХ15", в том числе и при воздействии СВЧ-излучения (рис.3). **Заключение.** В ходе проведенных исследований установлено формирование композиционных покрытий на базе ZrN и фторсодержащих олигомеров с повышенными триботехническими характеристиками. Исходные покрытия ZrN характеризуются развитой морфологией, формирование фторсодержащих слоев сглаживает исходную поверхность. Воздействие СВЧ-излучения приводит к образованию дефектной «пятнистой» структуры в композиционных покрытиях. Наблюдается уменьшение значений микротвердости композиционных покрытий, подвергнутых воздействию СВЧ-излучения.

Список литературы:

1. Моисеев В. Ф., Фукс-Рабинович Г. С., Досбаева Г. К., Скворцов В. Н. Вязкость и пластичность ионно-плазменных покрытий из нитрида титана // Заводская лаборатория. 1990. №1. С. 57-59.
2. Сайдахмедов Р. Х., Карпман М. Г., Фетисов Г. П. Многокомпонентные покрытия, формируемые ионно-плазменным методом. Ташкент: Фан, 1999. 132 с.
3. И.Л. Методы нанесения покрытий / И.Л. Синани, Е.М. Федосеева, Г.А. Береснев: учеб. пособие. – Пермь: Изд-во Перм. гос. техн. ун-та, 2008. – 110 с.
4. Способ плазмохимического нанесения покрытия: пат 2096933, С23С14/00, Тимергалиев Р.Ш.: заявитель Товарищество с ограниченной ответственностью "Старт-А-Техно", заявл. 28.11.1994; опубл. 20.10.1996.
5. Анищик В.М., Углов В.В., Злоцкий С.В., Емельянов В.А., Пономарь В.Н., Ухов В.А. Многослойные наноструктурированные покрытия TiN/ZrN: структура и механические свойства//Перспективные материалы.–2003.– № 4.– С. 75-78.

Надійшла до редакції 21.06.2014

Е.В.Овчинников, Н.М.Чекан, В.А.Губанов, Е.І.Ейсимонт, І.П. Акула, А.А. Шишко, Д.А.Прушак. ВПЛИВ СВЧ-ВИПРОМІНЮВАННЯ НА КОМПОЗИЦІЙНІ ПОКРИТТЯ НА БАЗІ НІТРИДУ ЦИРКОНІЮ І ФТОРМІСТНИХ ОЛИГОМЕРІВ

Розглянуто питання формування композиційних металополімерних покриттів, одержуваних по розчинній і плазмохімічній технології. Встановлено основні механізми формування покриттів. Отримані композиційні сполуки мають підвищені триботехнічні характеристики. Вплив НВЧ-випромінювання призводить до зменшення міцності, що пов'язано з деструкційними процесами, що відбуваються в композиційних покриттях. Сформовані антифрикційні розділові шари після модифікування енергетичним впливом характеризуються розвинутою морфологією, що може істотно знизити коефіцієнт тертя і зменшити інтенсивність зношування при підводі зовнішнього мастила в зону трибоконтакта.

Ключові слова: НВЧ-випромінювання, композиційне металополімерне покриття, триботехнічні характеристики, антифрикційні шари

E.Ovchinnikov, N.Chekan, V.Gubanov, E.Eysymont, I. Shark, A. Shishko D.Prushak INFLUENCE OF MICROWAVE RADIATION ON COMPOSITE COATING BASED ZIRCONIUM NITRIDE AND FLUORINE-CONTAINING OLIGOMERS

The problems of the formation of metal-composite coatings produced by plasma chemical technology and mortar. The basic mechanisms of coatings. The resulting composite compounds have improved tribological characteristics. Exposure to microwave radiation leads to a decrease in the strength characteristics, due to the degradation processes occurring in the composite coatings. Antifriction spacer layers formed after modifying influence energy characterized by the developed morphology, which can significantly reduce the coefficient of friction and reduce the wear rate when approaching the external lubrication zone tribocontact.

Keywords: microwave radiation, metal-composite coatings, tribological characteristics, anti-friction layers