

11. W.C. Oliver, G.M. Pharr // Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology, Journal of Material Research, Vol.19, No.1. 2004, pp. 2-20.
12. Е.В. Русанова, В.М. Елинсон, П.А. Щур, Э.Э. Умпиерре. Исследование токсичности наноструктурированных фторуглеродных покрытий полимеров в отношении клеточных элементов крови, Материалы 11-ой международной конференции «Вакуумная техника, материалы и технология», Москва, 2016, с. 220-224.

Исследование состава и механических характеристик углеродных и фторуглеродных покрытий, сформированных ионно-плазменными методами при атмосферном давлении

А.Н. Лямин, А.В. Шведов, В.М. Елинсон

*Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет),
125993, Российская федерация, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 4
E-mail: seriousash@yandex.ru*

В настоящей работе представлены результаты исследований параметров углеродных и фторуглеродных покрытий, полученных при помощи низкотемпературного низкочастотного плазматрона при атмосферном давлении. Исследованы основные зависимости формирования углеродных и фторуглеродных покрытий. Определен химический состав полученных покрытий при помощи рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии исследована нанотвёрдость углеродных покрытий методом индентирования. Показана возможность локального формирования покрытий с заданными параметрами.

Study of composition and mechanical characteristics of carbon and fluorocarbon coatings formed by ion-plasma methods at atmospheric pressure. A.N. Lyamin, A.V. Shvedov, V.M. Elinson. The study of carbon and fluorocarbon coatings produced by low temperature and low frequency plasma arc at atmospheric pressure is made. The basic relations of carbon and fluorocarbon coatings forming are studied. The chemical composition of obtained coatings is revealed by X-ray photoelectron spectroscopy. The nano-hardness of carbon coatings is considered. The possibility of local forming of coatings with controlled parameters is shown.

Сегодня, когда всё больше внимания уделяется таким передовым направлениям, как аддитивные технологии и модификация поверхностей, особое внимание уделяется применению ионно-плазменных методов при атмосферном давлении. Данный кластер методов имеет ряд отличительных преимуществ по сравнению с вакуумными ионно-плазменными методами: отсутствует необходимость в создании и поддержании вакуума, имеется возможность локальной обработки поверхности, а так же доступность необходимого оборудования и простая интеграция в уже существующие технологические процессы, например, в системы фильтрации и стерилизации [1–3]. В настоящее время наибольшее распространение получили диэлектрический барьерный газовый разряд (ДБР) и дуговой газовый разряд при атмосферном давлении. В виду ряда недостатков ДБР (значительной зависимости характеристик газового разряда от параметров окружающей среды, высокой степени деструкции диэлектрических материалов электродов), и дугового газового разряда (высокая степень термической деструкции, высокие напряжения), целесообразно исследовать тип газового разряда, который совмещал бы высокую воспроизводимость результатов без термодеструкции обрабатываемой поверхности. Особенно это важно для термолабильных материалов, в том числе и полимеров.

Низкотемпературный низкочастотный (НЧ) газовый разряд плазматрона соответствует этим требованиям, в то же время остаётся недостаточно изученным. Поэтому рассмотрение механизмов осаждения различных материалов из газовой фазы при помощи

низкотемпературного НЧ газового разряда плазматрона при атмосферном давлении является актуальной задачей. Среди множества типов материалов всё больше внимания уделяют углеродным и фторуглеродным материалам, а также тонкоплёночным структурам на их основе [4]. Обладая целым рядом качеств, среди которых возможность создавать тонкие покрытия с контролируемыми барьерными и изоляционными характеристиками, они подходят для нанесения методом осаждения из газовой фазы при помощи плазматрона атмосферного давления. Стоит отметить, что в научной литературе практически не описаны труды, посвящённые возможности нанесения углеродных или фторуглеродных покрытий НЧ плазматроном атмосферного давления и описанию их свойств.

В данной работе была использована экспериментальная установка на базе НЧ-плазматрона низкотемпературной плазмы мощностью до 100 Вт. Его модульная конструкция позволяет с относительной простотой производить настройку и подключение дополнительного оборудования для мониторинга процессов горения газового разряда. Также, среди его особенностей имеется возможность использовать несколько потоков газов.

Для формирования углеродных и фторуглеродных покрытий в качестве плазмообразующего газа использовался инертный газ – гелий (He). Основным плёнкообразующим газом для обоих типов покрытий были пары циклогексана (C_6H_{12}) в количестве до 2,5% от суммарного газового потока. Использование разных типов транспортного газа определяло тип полученных покрытий: для углеродных покрытий использовался гелий, а для фторуглеродных покрытий – тетрафторметан (CF_4), составляющий до 13% от суммарного газового потока. Суммарный поток газов составлял $7,1 \pm 0,1$ л/мин.

В зависимости от проводимых исследований, в качестве материалов подложки использовались полиэтилентерефталат (ПЭТФ), пластины монокристаллического кремния (Si) и полистирол.

Для полученных углеродных и фторуглеродных покрытий были исследованы основные технологические характеристики. Скорость роста углеродных и фторуглеродных покрытий значительно зависит от расстояния плазматрон-подложка и времени нанесения. По всей видимости, это связано с увеличенным энерговкладом в газовый разряд между соплом плазматрона и заземлённой поверхностью, и увеличением диффузии частичек газа из плазменной струи в окружающую среду (рис. 1). Стоит отметить увеличенную скорость роста фторуглеродных покрытий по сравнению с углеродными покрытиями за счёт транспортного газа CF_4 , который так же является плёнкообразующим газом.

Диаметр полученных покрытий незначительно зависит от расстояния «плазматрон-подложка», но в большей степени зависит от времени нанесения покрытия менее 10 с. Данный характер зависимости обусловлен особенностями горения газового разряда в атмосфере и его распространением по поверхности подложки, а также диаметра сопла плазматрона. После 10 с скорость роста диаметра покрытия резко снижается и имеет линейный характер.

Химический состав был исследован методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) при помощи прибора KratosAxisUltra DLD (KratosAnalyticalLimited, Великобритания).

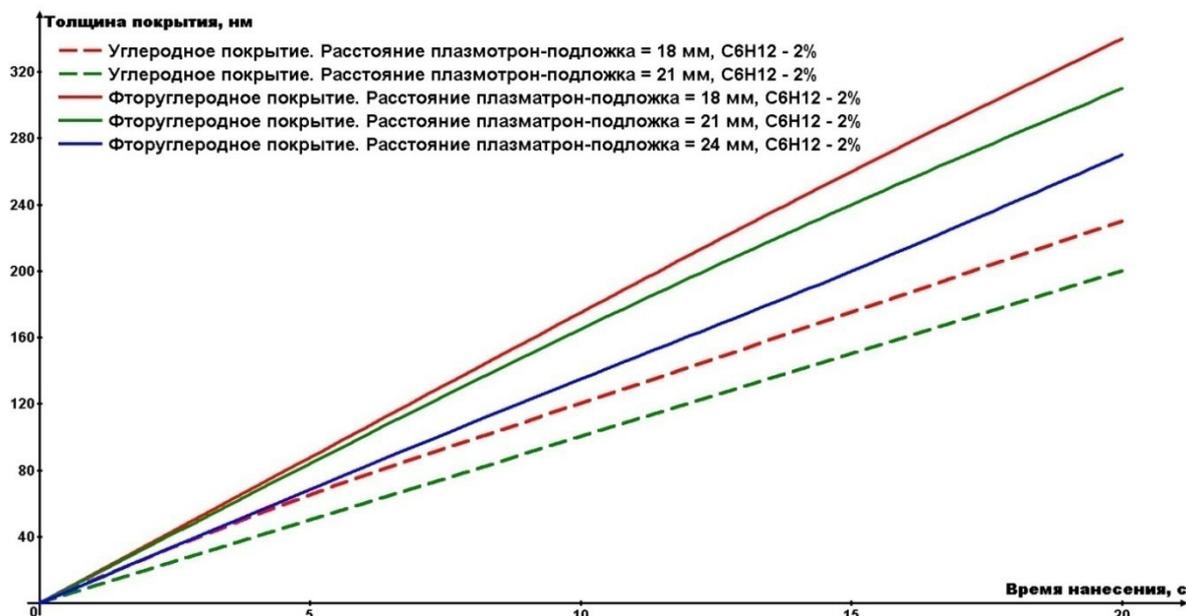


Рис. 1. Зависимость толщины углеродных и фторуглеродных покрытий от времени нанесения при различных расстояниях плазмотрон-подложка и одинаковых концентрациях плёнкообразующего газа.

Исследование проводилось при следующих параметрах: энергия пропускания – 160 эВ, съемка – АlKα₁ с нейтрализатором, калибровка – по C1s (285.0 эВ). Обзорные РФЭС спектры исследованных образцов приведены на рис. 2. В спектрах наблюдаются линии углерода, кислорода, фтора и азота. Соотношения концентраций углерода и фтора на поверхности исследованных образцов представлены в таблице 1. Состояние с энергией связи около 686 эВ соответствует ковалентной связи F–C, в то время как состояние с энергией связи около 685 эВ, характерно для ионной связи фтора во фторидах металлов.

По-видимому, наличие фторидов металлов связано с незначительным распылением электрода НЧ-плазмотрона во время ионизации газовой смеси с транспортным газом CF₄.

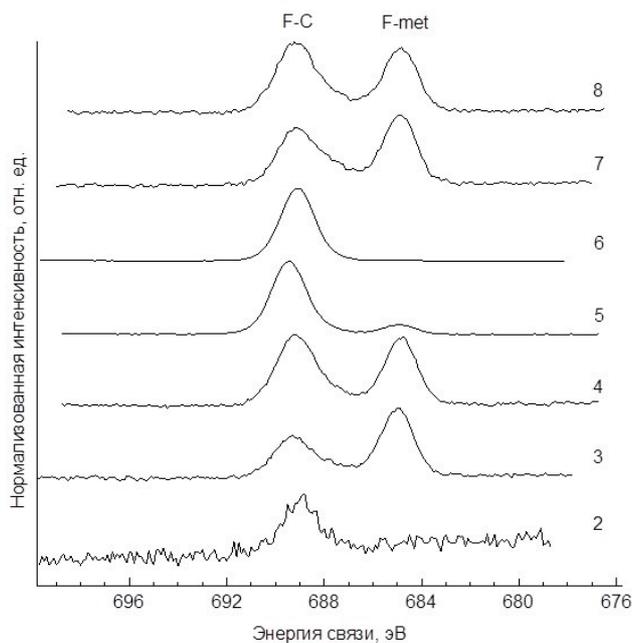


Рис. 2. Обзорные спектры исследованных образцов.

Проведённая серия тестов с использованием фото-спектрометра PhotoLab 6600(WTW, Германия) подтвердила различный химический состав углеродных и фторуглеродных покрытий. На рис. 3 показаны спектры полученных покрытий с одинаковыми параметрами нанесения: расстояние плазматрон-подложка, концентрация C_6H_{12} и время нанесения.

Таблица 1. Соотношение содержания фтора и углерода на поверхности исследованных образцов по данным РФЭС

| № | Расстояние плазматрон-подложка, мм | Время нанесения, с | C_6H_{12} , % | CF_4 , % | Толщина, нм | C/F | |
|---|------------------------------------|--------------------|-----------------|------------|-------------|-----|------|
| 2 | 18 | 15 | 2,5 | – | 180 | – | |
| 3 | 15 | 15 | | 13 | | 290 | 38,8 |
| 4 | 15 | 20 | | | | 310 | 57,1 |
| 5 | 18 | 15 | | | | 270 | 11,2 |
| 6 | 18 | 20 | | | | 290 | 21 |
| 7 | 21 | 15 | | | | 250 | 45,3 |
| 8 | 21 | 20 | | | | 270 | 45,5 |

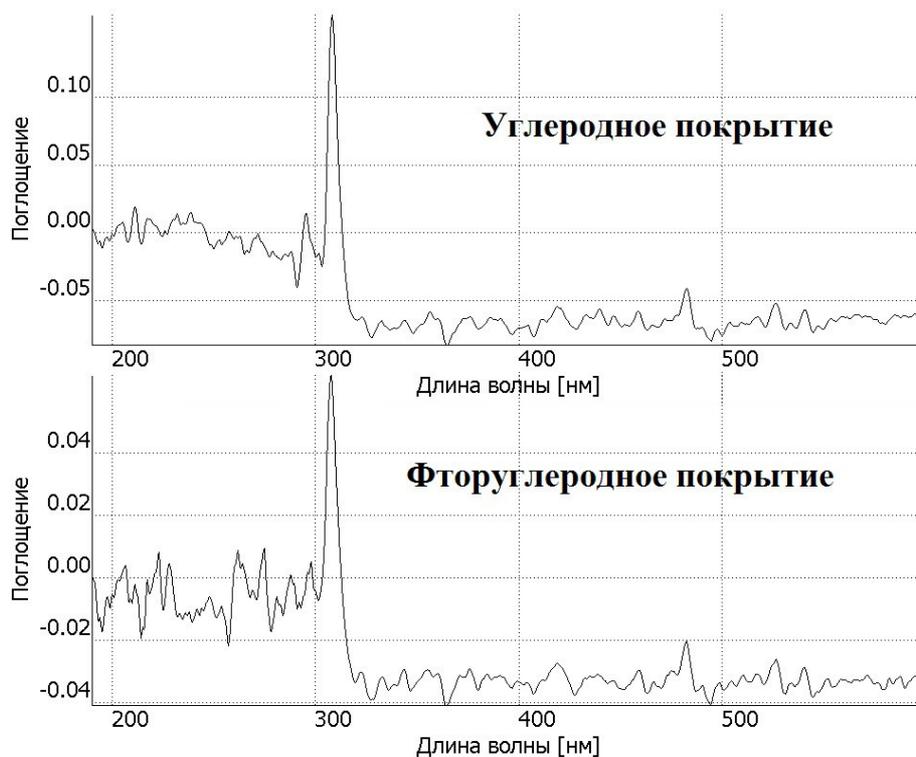


Рис. 3. Спектры фотопоглощения углеродного и фторуглеродного покрытия.

Как видно из показанных спектров, до 310 нм углеродные и фторуглеродный покрытия имеют разный набор пиков поглощения, что связано с различным химическим составом покрытий. В то же время после 310 нм спектры полученных покрытий имеют практически схожий характер, что говорит об одинаковой интенсивности пропускания видимого диапазона света для обоих типов покрытий.

Исследование нанотвёрдости было проведено на настольном нанотвердомере NHT2-TTX (CSM Instruments SA) в соответствии с ГОСТ Р 8.748, ISO 14577. Для определения нанотвёрдости углеродных покрытий, было сформировано несколько образцов. Данные параметров их формирования представлены в таблице 2.

Таблица 2. Параметры формирования образцов для исследования их твёрдости

| | Образец 1 | Образец 2 | Образец 3 | Образец 4 |
|------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Расстояние плазмотрон-подложка, мм | 18 | 18 | 21 | 21 |
| Время нанесения, с | 30 | 60 | 30 | 60 |
| Расходы смеси газов, л/м | 3,8 | 3,9 | 3,8 | 3,9 |

Таблица 3. Результаты исследования твёрдости образцов углеродных покрытий

| № п/п | Характеристика | Образец | | | |
|-------|---|---------|--------|--------|--------|
| | | №1 | №2 | №3 | №4 |
| 1 | Максимальная глубина индентирования h_{max} , мкм | 0,15 | 0,15 | 0,2 | 0,3 |
| 2 | Твёрдость индентирования H_{IT} , ГПа | 2,0 | 2,6 | 1,4 | 0,5 |
| 3 | Модуль упругости при индентировании E_{IT} , ГПа | 88 | 46 | 84 | 39 |
| 4 | Приведенный модуль упругости E^* , ГПа | 97 | 51 | 92 | 43 |
| 5 | Доля работы упругой деформации при индентировании η_{IT} , % | 13 | 37 | 8,7 | 9,9 |
| 6 | Индекс пластичности (Н/Е) | 0,023 | 0,057 | 0,017 | 0,013 |
| 7 | Сопротивление пластической деформации (H^3/E^2) | 0,0010 | 0,0083 | 0,0004 | 0,0001 |
| 8 | Показатель упругого восстановления (H^2/E) | 0,045 | 0,147 | 0,023 | 0,006 |

Примечание: $E_{IT} = E^*(1-\nu_s^2)$, где ν_s - коэффициент Пуассона материала покрытия принят равным 0,3.

При проведении исследования, были выбраны следующие условия: максимальная нагрузка – 1 мН, время приложения нагрузки и ее снятия – 30 с, длительность выдержки под нагрузкой 10 с. В качестве индентора была выбрана алмазная пирамида Берковича. Для определения нанотвёрдости была использована методика расчета Оливера-Фарра.

Таким образом, в результате данной работы были показаны основные зависимости формирования углеродных и фторуглеродных покрытий при помощи НЧ-плазмотрона атмосферного давления. Было установлено влияние технологических параметров нанесения на физические свойства покрытий

Установлен химический состав полученных покрытий, а также установлено соотношение С/Ф для фторуглеродных покрытий, сформированных в различных технологических условиях.

Определена нанотвёрдость методом индентирования (H_{IT}) углеродных покрытий (при максимальной нагрузке 1 мН), которая составила от 0,5 до 2,6 ГПа.

Литература

1. В.М. Елинсон, В.А. Петров, В.И. Смирнов, Т.С. Кузнецова, В.П. Холоденков «Использование холодной плазмы атмосферного давления для инактивации вегетативных и споровых форм микроорганизмов» // XVIII Международная научно-техническая конференция «Высокие технологии в промышленности России. Материалы и устройства функциональной электроники и микрофотоники», М. 2012, С. 351 – 355.
2. P. Rehn, A. Wolkenhauer, M. Bente, S. Forster, W. Viol. Wood surface modification in dielectric barrier discharges at atmospheric pressure // Surface and Coatings Technology, Volumes 174–175, September–October 2003, Pages 515–518
3. M. Kaiser, R. Emmerich, M. Joos, H. Urban, P. Elsner. Bifocal plasma source for treatment of gaseous pollutants // Surface and Coatings Technology, Volumes 174–175, September–October 2003, Pages 498–502
4. И.П. Суздаев. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов // М.: КомКнига, 2006, 592 с.