

УДК 621.793-036:678

ФОРМИРОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВЫМ ДИСПЕРГИРОВАНИЕМ СМЕСИ НИТРАТА ЖЕЛЕЗА, АЛЮМИНИЯ И ПТФЭ В УСЛОВИЯХ ПРОТЕКАНИЯ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Лю Имин¹, Цзичэн Ван², А.В. Рогачёв¹, О.А. Саркисов³,
М.А. Ярмоленко¹, А.С. Руденков¹

¹Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины

²Университет Цзяннань, Уси, Китай

³Белорусский государственный университет транспорта, Гомель

FORMATION OF COMPOSITE COATINGS BY ELECTRON BEAM DISPERSION OF A MIXTURE OF IRON, ALUMINUM AND PTFE IN THE CONDITIONS OF EXOTHERMAL INTERACTION

Liu Yiming¹, Jicheng Wang², A.V. Rogachev¹, O.A. Sarkisov³,
M.A. Yarmolenko¹, A.S. Rudenkov¹

¹F. Scorina Gomel State University

²Jiangnan University, Wuxi, China

³Belarusian State University of Transport, Gomel

Определены особенности структуры, химического состава покрытий, осажденных из летучих продуктов электроннолучевого диспергирования механической смеси ПТФЭ, нитрата железа, алюминия. Показано, что при таких условиях генерации газовой фазы формируются покрытия, состоящие из полимерной матрицы и содержащие частицы оксида, свободного металла и некоторое количество исходной неразложившейся соли. Следствием протекания в тигле экзотермических реакций является частичная дефторированность и повышенная дефектность молекулярной структуры фторопластовой матрицы. Отмечено, что морфология композиционного слоя в сравнении с морфологией ПТФЭ является более «рыхлой» и пористой, содержащей значительное количество дисперсных образований, формирующих более крупные структуры. Композиционное покрытие является неоднородным и по химическому составу, и при его отжиге нарушается сплошность.

Ключевые слова: нитрат железа, политетрафторэтилен, экзотермические реакции, электронно-лучевое диспергирование, молекулярная структура, морфология.

The features of the structure and chemical composition of coatings deposited from the volatile products of electron beam dispersion of a mechanical mixture of PTFE, iron nitrate, and aluminum are determined. It is shown that under such conditions of generation of the gas phase, coatings are formed consisting of a polymer matrix and containing particles of oxide, a free metal, and a certain amount of the initial undecomposed salt. The result of exothermic reactions in the crucible is partial defluorination and increased defectiveness of the molecular structure of the fluoroplastic matrix. It is noted that the morphology of the composite layer in comparison with the morphology of PTFE is more "loose" and porous, containing a significant number of dispersed formations that form larger structures. The composite coating is heterogeneous in terms of chemical composition and during its annealing, continuity is violated.

Keywords: iron nitrate, polytetrafluoroethylene, exothermic reactions, electron beam dispersion, molecular structure, morphology.

Введение

Синтез наноконпозиционных покрытий на основе полимеров, кластеров металлов и их оксидов перспективен при получении светодиодов, элементов солнечных батарей, пьезопреобразователей, газовых сенсоров, оптических фильтров [1]–[7]. В числе методов, активно развивающихся в последнее время, особый интерес представляет плазмохимическое осаждение композиционных полимерных покрытий, в основе которого лежат процессы создания электронно-лучевым диспергированием активной газовой фазы, содержащей способные к полимеризации молекулярные фрагменты и предельно диспергированные

легирующие элементы [3], [5], [8]. Данный метод характеризуется универсальностью (практически отсутствуют ограничения по выбору отдельных составляющих композиционного покрытия), большим набором технологических приемов изменения в широких пределах состава, структуры и свойств сформированных материалов. Так, в работах [3], [5] показано, что на стадии генерации активной газовой фазы в зоне электронно-лучевого диспергирования протекают процессы диссоциации химических соединений, деструкции макромолекул, радиационной и термической активации химических процессов, приводящих к синтезу новых соединений, что в итоге изменяет

условия генерации газовой фазы, ее состав и активность. В [1] установлено, что экзотермические процессы, протекающие при воздействии низкоэнергетичного потока электронов на механические смеси на основе нитрата металлов и алюминия, оказывают значительное влияние на кинетику образования летучих продуктов, состав и структуру образующихся слоев. Определены условия, при которых происходит образование покрытий, состоящих из оксидов и кластеров металлов.

Основной целью настоящей работы является установление влияния экзотермических процессов, инициируемых низкоэнергетичными электронами, на кинетику образования летучих продуктов, состав и структуру образующихся полимерных покрытий, содержащих оксиды, нанокластеры металлов.

1 Методика эксперимента

Покрытия осаждали из газовой фазы, генерируемой воздействием на исходную мишень потоком электронов с энергией 800–1600 эВ и плотностью 0,01–0,03 А/см² [5]. Процесс осаждения покрытий производился при начальном давлении остаточных газов в вакуумной камере $\approx 4 \cdot 10^{-3}$ Па.

В качестве материала мишени использовали порошки девятиводного нитрата железа (III) ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), алюминиевой пудры ПАП-1 (ГОСТ 5494 95), политетрафторэтилена (ПТФЭ, ГОСТ 10007-80).

Мишени изготавливались в процессе тщательного смешения различных порошков в агатовой ступке. Композиционная мишень на основе ПТФЭ и смеси алюминиевой пудры с нитратом железа изготавливалась в два этапа. На первом этапе осуществляли смешение неорганических компонентов. На втором этапе – в ступку с приготовленной смесью неорганических порошков малыми порциями добавляли ПТФЭ и тщательно с помощью пестика перемешивали. Массовое соотношение органического и неорганического компонентов соответствовало 1:1.

Подложками при осаждении слоев служили кварцевые пластины (при проведении спектроскопических измерений в ультрафиолетовой и видимой областях), пластины NaCl (при проведении ИК спектроскопических исследований), пластины монокристалла кремния (при проведении АСМ и РЭМ исследований). Температура подложки при осаждении соответствовала 25° С.

Отжиг сформированных покрытий осуществляли на воздухе при температуре 250° С в течение 60 минут. В ряде случаев отжиг осуществляли при 500° С.

ИК спектроскопические исследования проводили на ИК Фурье спектрофотометре Vertex-37 (Bruker).

УФ-Вид спектроскопические исследования проводили с помощью спектрофотометра Cary-50 (Varian). Значение ширины запрещенной зоны устанавливали по методике, использованной в [5], на основании анализа оптических спектров поглощения.

Исследование морфологии, распределения химических элементов по поверхности тонких покрытий осуществляли с помощью электронного микроскопа (SEM, Quanta200F) с EDAX микроанализом.

2 Результаты и их обсуждение

Установлено, что при воздействии в вакууме потока электронов на механические смеси, содержащие такие полимеры как полиэтилен, полиуретан, наблюдается плавление полимерного компонента мишени, и образующийся расплав препятствует непосредственному контакту частиц соли и алюминия и, соответственно, ротеетанию химического взаимодействия. При электронно-лучевом диспергировании политетрафторэтилена образование вязко-текучего состояния полимера не наблюдается и контакт частиц нитрата железа и алюминия сохраняется. Кинетические особенности процесса электронно-лучевого диспергирования органо-неорганических мишеней представлены на рисунке 2.1.

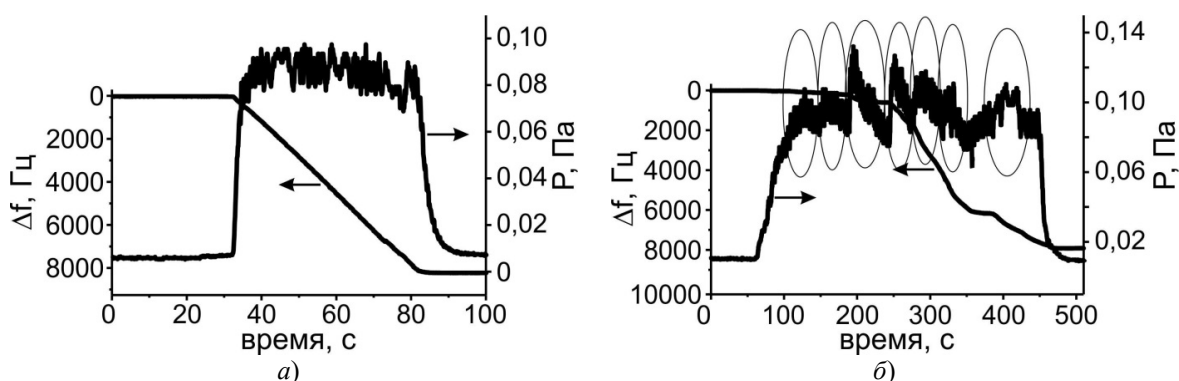


Рисунок 2.1 – Кинетика электронно-лучевого диспергирования ПТФЭ (а) и смеси $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{Al} + \text{ПТФЭ}$ (б)

Воздействие потока электронов на композиционную мишень сопровождается ростом давления в вакуумной камере. При этом существует длительный индукционный период, в течение которого кварцевый измеритель толщины не фиксирует осаждение покрытия. Рост давления в индукционный период обусловлен формированием газовой фазы низкомолекулярными неконденсирующимися при комнатной температуре соединениями. Данные соединения являются продуктами разложения соли: молекулы воды, азотной кислоты. В дальнейшем происходит локальное экзотермическое взаимодействие неорганических соединений. На кинетической кривой изменения давления появляются характерные пики, отмеченные на рисунке 2.1, б. На поверхности мишени визуальнo фиксируются яркие вспышки, сопровождающиеся локальным почернением мишени.

В формируемом тонком композиционном слое присутствует заметное количество исходной соли. В ИК спектре покрытия, помимо полос поглощения характерных для ПТФЭ, фиксируется поглощение NO_3 и OH групп (рисунок 2.2). Валентные колебания OH групп проявляются в области $3600\div 2800\text{ см}^{-1}$, деформационные – вблизи 1640 см^{-1} [9]. Наличие молекул воды в тонком слое обусловлено неразложившейся солью интенсивно сорбирующей атмосферную влагу.

Отжиг сопровождается разложением соли и десорбцией адсорбированной влаги.

О влиянии неорганических компонентов и генерируемого теплового потока на молекулярную структуру ПТФЭ судили по полосам поглощения при 638 и 625 см^{-1} . Полосу при 625 см^{-1} относят к дефектной структуре, а полосу при 638 см^{-1} связывают с наличием регулярной спирали [9]. Анализ проводили после термообработки сформированных покрытий. Для композиционного покрытия соотношение D_{638}/D_{625} соответствует $1,40$, а для тонкого слоя ПТФЭ – $1,84$. Следствием экзотермических реакций является

прогнозируемое повышение дефектности молекулярной структуры фторопластовой матрицы.

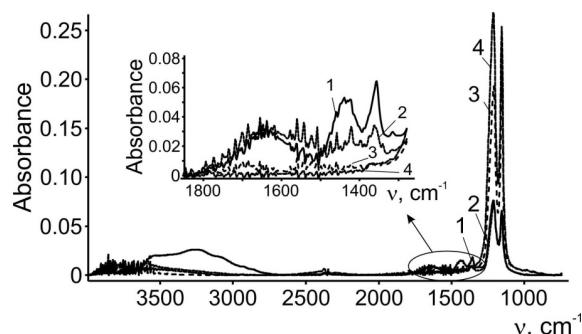


Рисунок 2.2 – ИК спектры покрытия на основе $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{Al} + \text{ПТФЭ}$ без термообработки (1), покрытия на основе $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{Al} + \text{ПТФЭ}$ после термообработки (2), покрытия ПТФЭ без термообработки (3), покрытия ПТФЭ после термообработки (4)

Морфология композиционного слоя в сравнении с морфологией ПТФЭ является более «рыхлой» и пористой, присутствует значительное количество мелких каплеподобных образований, формирующих более крупные поверхностные структуры (рисунок 2.3). Можно предположить, что осаждение композиционного слоя, в отличие от однокомпонентного покрытия ПТФЭ, протекает в условиях недостаточно высокой плотности активных фрагментов макромолекул ПТФЭ и повышенной их адсорбционной активности. Следует отметить, что термическое воздействие в вакууме на ПТФЭ сопровождается генерацией химически неактивного мономера. Активация мономера требует дополнительного физического воздействия: обработки потоком электронов, плазмой разряда и др. Результаты АСМ исследований указывают на существенное влияние термического воздействия на морфологию осаждаемого слоя.

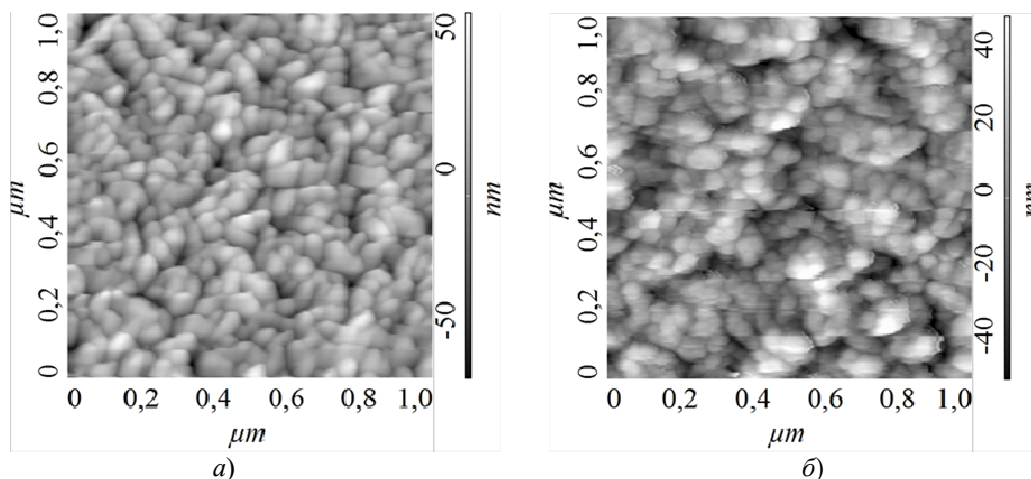


Рисунок 2.3 – АСМ изображения покрытий, полученных диспергированием ПТФЭ (а) и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{Al} + \text{ПТФЭ}$ (б)

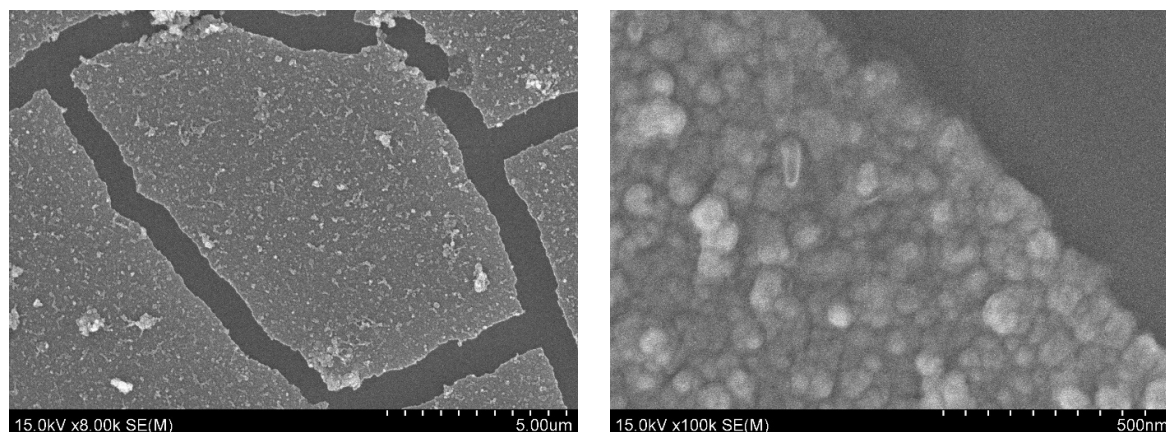
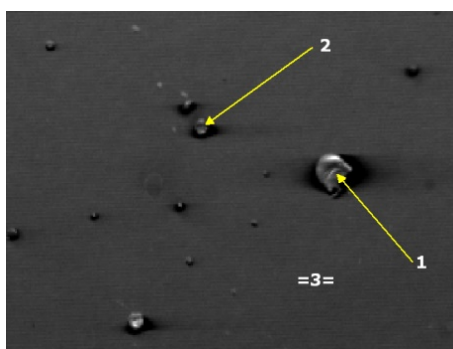


Рисунок 2.4 – РЭМ изображения покрытия на основе $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{Al} + \text{ПТФЭ}$, подвергнутого термообработке

Таблица 2.1 – Химический состав участков композиционного покрытия



Анализируемый объект	Fe	Al	O	N	C	F
	ат. %					
1	3,31	13,90	4,31	–	35,50	42,98
2	14,46	12,52	14,22	–	30,23	28,56
3	4,14	8,51	11,15	–	45,26	30,94

Необходимо отметить, что осаждаемое покрытие по своему составу является неоднородным по толщине. Именно поэтому при его отжиге с помощью РЭМ установлено нарушение сплошности, наличие локальных участков, образование которых можно объяснить разложением нитрата железа, пары которого присутствуют в летучих продуктах диспергирования (рисунок 2.4).

Высокая неоднородность осажденных покрытий подтверждается и результатами их химического анализа (таблица 2.1).

Крупные капли на поверхности покрытия являются результатом плавления и испарения алюминиевой пудры. Диспергирование композиционной мишени сопровождается протеканием процессов дефторирования органического компонента. Если в исходном полимере соотношение числа атомов углерода и фтора составляет 1:2, то в покрытии оно примерно одинаково или же число атомов фтора меньше, что возможно при образовании в объеме покрытия кластерных углеродных структур, либо при формировании

макромолекул вида $[-\text{C} = \text{CF}-]_n$. Согласно химическому анализу определенная доля металла в тонком слое присутствует не в окисленном состоянии. Результаты согласуются с данными УФ-Вид спектроскопии: на основании электронных спектров нельзя определить величину ширины запрещенной зоны. Это указывает на невысокую концентрацию оксида в органическом слое.

Выводы

Установлена принципиальная возможность осаждения полимерных покрытий, содержащих оксиды, нанокластеры металлов, электронно-лучевым диспергированием механических смесей в условиях протекания в мишени экзотермических процессов. Показано, что при диспергировании механической смеси ПТФЭ, нитрата железа, нитрата железа и алюминия формируются покрытия, состоящие из полимерной матрицы и содержащие частицы оксида, свободного металла и некоторое количество исходной неразложившейся соли. Следствием протекания в тигле

экзотермических реакций является частичная дефторированность и повышенная дефектность молекулярной структуры фторопластовой матрицы. Отмечено, что морфология композиционного слоя в сравнении с морфологией ПТФЭ является более «рыхлой» и пористой, содержащей значительное количество дисперсных образований, формирующих более крупные структуры. Композиционное покрытие является неоднородным и по химическому составу и при его отжиге нарушается сплошность.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ярмоленко, М.А. Плазмохимическое модифицирование уплотнительных резинотехнических изделий на основе бутадиен-нитрильного каучука: структура и антифрикционные свойства поверхностных слоев: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.02.01, 05.17.06 / ИММС НАНБ. – Гомель, 2006. – 24 с.
2. Patil, U.V. Impedimetric humidity sensor based on α -Fe₂O₃ nanoparticles / U.V. Patil, C.S. Rout, D.J. Late // *Advanced Device Materials*. – 2015. – Vol. 3. – P. 88–92.
3. Термическая устойчивость и химические превращения оксалатов / А.В. Шкарин, Г.М. Жаброва, Н.Д. Топор, М.Я. Кушнарев // *Известия Томского института им. С.М. Кирова*. – 1969. – Т. 199. – С. 105–111.
4. Колесников, В.Н. Формы углерода, образующегося при термоллизе формиатов металлов подгруппы железа / В.Н. Колесников // *Вісник Харківського національного університету. Хімія*. – 2011. – № 976. – Вип. 20 (43). – С. 247–253.

5. *Chemical composition, morphology and optical properties of zinc sulfide coatings deposited by low-energy electron beam evaporation* / A.V. Raghachev [et al.] // *Applied Surface Science*. – 2014. – Vol. 303. – P. 23–29.

6. *Самораспространяющийся высокотемпературный синтез и твердофазные реакции в двухслойных тонких пленках* / В.Г. Мягков [и др.] // *Журнал технической физики*. – 1998. – Т. 68. – С. 58–62.

7. Мягков, В.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез и формирование квазикристаллов в двухслойных Al / Mn тонких пленках / В.Г. Мягков, Л.Е. Быкова, Г.Н. Бондаренко // *Письма в ЖЭТФ*. – 1998. – Т. 68. – С. 121–124.

8. *Investigation of structural properties of electron-beam deposition of zinc oxide coatings doped with copper* / Jinguo Sun [et al.] // *Surfaces and Interfaces*. – 2017. – Vol. 6. – P. 24–32.

9. Дехант, И. Инфракрасная спектроскопия полимеров / И. Дехант. – М.: Химия, 1972. – 472 с.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования Республики Беларусь в рамках задания 2.4.04 «Разработка физико-химических основ методов активации процессов генерации газовой фазы с использованием экзотермически и эндотермически реагирующих химических веществ».

Поступила в редакцию 30.06.2020.