

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «НОВОСИБИРСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ».

Физический факультет

Кафедра общей физики

Сорокин Максим Игоревич

КУРСОВАЯ РАБОТА

**Исследование влияния предварительной обработки поверхности
тлеющим разрядом для повышения адгезионных свойств
фторполимерных покрытий, осаждаемых методом HW CVD.**

Электромагнитный практикум, 2 курс, группа № 18309

Научный руководитель:

к.ф-м.н. А. И. Сафонов_____.

Оценка научного руководителя

«_____»_____20__г.

Преподаватель практикума

к.ф-м.н. А. А. Симонов_____.

Оценка преподавателя практикума

«_____»_____20__г.

Куратор практикума:

к.т.н. Астрелин В.Т.

Итоговая оценка

«_____»_____20__г.

Новосибирск, 2019 г.

Аннотация

Целью работы являлось сравнение адгезионных свойств фторполимерных покрытий, осаждаемых на образцы, один из которых подвергся предварительной обработке тлеющим разрядом, другой нет. Сделать выводы о влиянии предварительной обработки поверхности тлеющим разрядом.

Уникальность работы состояла в том, что мы применили очистку тлеющим разрядом с последующим осаждением фторполимерного покрытия методом HWCVD - Hot Wire Chemical Vapor Deposition. Подробнее об этом методе написано в разделах: введение и теоретическая часть. В ходе работы были получены: вольт – амперная характеристика тлеющего разряда в различных газах с разными давлениями, результаты сравнения адгезионных свойств и фотографии, дающие представления о таких свойствах поверхностей, как гидрофобность и гидрофильность. Результаты работы показали, что адгезионные свойства фторполимерных покрытий значительно увеличиваются при осаждении на очищенную тлеющим разрядом поверхность, и что осаждение на необработанную поверхность приведет к некачественному покрытию, не способному противостоять внешним воздействиям. Тематика работы довольно актуальна, качество осаждения какого-либо покрытия напрямую влияет на результаты экспериментов, с применением этих покрытий. Например: Исследование обтекания цилиндра в критической области методом PIV в институте теплофизики СО РАН имени С.С Кутателадзе.

Ключевые слова: тлеющий разряд, ОГФП – окись гексафторпропилена, КУС – контактный угол смачивания, HWCVD - Hot Wire Chemical Vapor Deposition, фторполимер, фторполимерное покрытие, адгезия.

Оглавление

1. Введение.....	4
2. Теоретическая часть.....	5
3. Описание установки.....	7
4. Экспериментальная часть.....	10
5. Результаты.....	14
6. Список используемой литературы.....	15

1. Введение

Данная работа посвящена изучению влияния предварительной обработки тлеющим разрядом на эффективность осаждения фторполимерного покрытия на поверхность шлифованной нержавеющей стали. Для достижения поставленной цели мы:

- 1) Собрали экспериментальный участок по обработки поверхности тлеющим разрядом.
- 2) Сняли ВАХ тлеющего разряда для различных газов и при различных давлениях. Это позволило нам получить сведения о том, при каких параметрах мы будем иметь стабильный тлеющий разряд.
- 3) Обработали несколько образцов тлеющим разрядом в среде аргона.
- 4) Осадили ОГФП на образцы, один из которых был обработан.

Несмотря на то, что метод обработки поверхности тлеющим разрядом для последующего нанесения каких-либо покрытий начали использовать еще в начале двадцатого века, мы применили очистку тлеющим разряд совместно с последующим осаждением фторполимерных покрытий методом HWCVD. В качестве поверхности для осаждения фторполимерного покрытия, которое получается методом HWCVD (Hot Wire Chemical Vapor Deposition), используются пластинки из шлифованной нержавеющей стали. Метод HWCVD – это метод, в котором фторполимерное покрытие формируется из радикалов газа ОГФП (окись гексафторпропилена), активированного горячим проволочным катализатором.

После обработки тлеющим разрядом тонкая пленка загрязнений улетучивается с поверхности образца, и она становится чистой и приобретает гидрофильные свойства. Это регистрируется путём помещения капли воды на обработанную поверхность. После помещения капли воды на обработанную поверхность она растекается по ней. Это вызвано тем, что поверхность обладает высокой свободной поверхностной энергией и её атомы «притягивают» к себе молекулы воды. Такие поверхности принято называть поверхностями с гидрофильными

свойствами. После осаждения фторполимера поверхность приобретает гидрофобные, а иногда и супер-гидрофобные свойства. Если мы поставим на эту поверхность каплю, то она будет буквально стоять на поверхности. Заметим, что у нас появился критерий сравнения двух состояний – контактный угол смачивания, его мы и будем сравнивать в двух разных образцах. Но возникают вопросы: “Как покрытия будут вести себя при наличии внешнего воздействия?” и “Какое покрытие будет иметь более сильные адгезионные свойства”. Адгезия трактуется как сцепление поверхностей разнородных тел, адгезионные свойства – качество сцепления поверхностей. Предположим, что покрытия будут иметь разные адгезионные свойства. Воздействовать на образцы будем следующим образом:

- 1) Обрабатываем образцы в ультразвуковой ванне с водой.
- 2) Обрабатываем образцы в ультразвуковой ванне со спиртом.

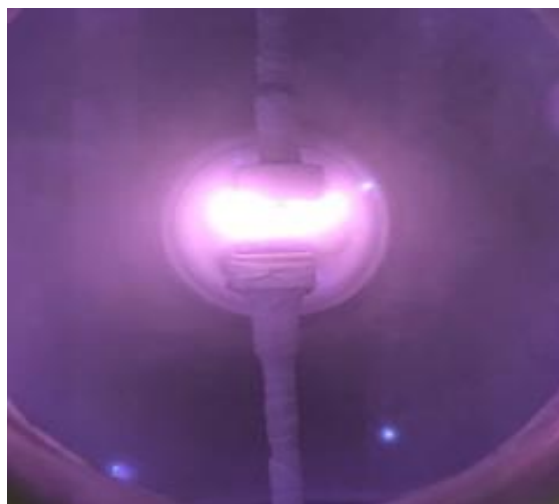
Для ответа на поставленные вопросы будем проверять угол смачивания образцов с водой после обработки полученных образцов с некоторыми интервалами времени обработки.

2. Теоретическая часть

В работе используется один из видов самостоятельного разряда – тлеющий разряд. Самостоятельный разряд это протекание тока по газу, поддержание которого не требует внешних источников ионизации. В работе используется тлеющий разряд при низких давлениях, порядка $4 \cdot 10^{-1} - 10^{-4}$ Torr., конечно, он может возникать и при более высоких давлениях, но, опираясь на многолетний опыт использования разряда для обработки поверхностей, мы будем работать именно в этих пределах. Низкое давление требуется для увеличения длины свободного пробега электрона, который за время между столкновениями приобретает достаточную для ионизации энергию в электрическом поле с меньшей напряженностью. Диапазон токов $5 \cdot 10^{-1} \cdot 10^{-4}$ А.



а



б

Рис. 1. Тлеющий разряд. Катод сверху(а). Обработка тлеющим разрядом. Катод снизу(б).

Снятие вольт - амперной характеристики тлеющего разряда в воздухе, аргоне и ОГФП, поможет определить, при каких параметрах загорается стабильный разряд без спарков. Спарки – это искры в вакуумной камере, их можно наблюдать на рис. 1(б). Нетрудно догадаться, что полностью избавиться от спарков не удалось, но пару спарков не должны особо повлиять на результаты эксперимента.

Обрабатывать поверхность будем в среде аргона. Выбор газа обусловлен тем, что у аргона самая низкая энергия зажигания разряда. Это подтверждается, полученной ВАХ тлеющего разряда. Очистка поверхности происходит за счет ионной бомбардировки поверхности в тлеющем разряде. Скорости электронов намного больше скоростей положительно заряженных ионов, в результате чего подложка получает отрицательный заряд и подвергается интенсивной бомбардировке ионами, которые, в свою очередь, расщепляют углеводороды, являющиеся частью загрязнений. Такая очистка позволяет удалять любые загрязнения, но это занимает некоторое время. Поэтому мы предварительно обезжирим поверхность и почистим её в ультразвуковой ванне.

Для нанесения фторполимерного покрытия мы будем использовать метод “Hot Wire Chemical Vapor Deposition”, что дословно переводится как “Горячее

проволочное химическое осаждение из паровой фазы”. Суть метода заключается в том, что в предварительно откачанную до давления 0,5 Torr. вакуумную камеру подается газ предшественник, в нашем случае это окись гексафторпропилена C_3F_6O , с некоторым расходом. После чего газ проходит через каталитический активатор, который представлен нагретой до 640 °C сеткой из нихромовой нити диаметром 0,5 мм. ОГФП разлагается на радикал дифторкарбен ($:CF_2$) из которого формируется фторполимерное покрытие и C_2F_4O - откачиваемый газ, практически не принимающий участие в полимеризации. В результате осаждения у нас появится пленка, которая придаст покрытию гидрофобные свойства и нам нужно будет определить контактный угол смачивания (КУС). КУС - угол между плоскостью соприкосновения капли с поверхностью и касательной к капле.

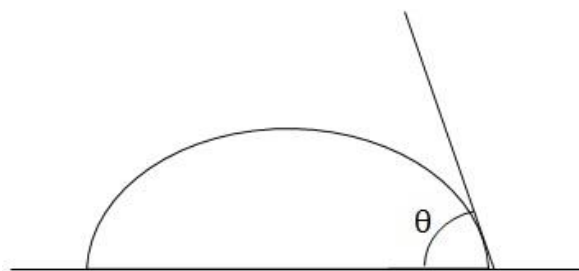


Рис. 3. Определение контактного угла смачивания

3. Описание установки

Для эксперимента нам понадобилось два экспериментальных участка, в сборке которых я принимал непосредственное участие. Экспериментальные участки были собраны на базе установки по HW CVD осаждению. В одном из экспериментальных участков было установлено оборудование для обработки поверхности тлеющим разрядом, её мы будем называть участком номер 1, в другом – для осаждения фторполимера, его соответственно будем называть участок номер 2. Также нам понадобилась ультразвуковая ванна для тестирования полученных покрытий. Начнем с описания экспериментальных участков. На рис.4(а) видно, что участки 1 и 2 внешне очень похожи, так как в

обоих используются практически идентичные вакуумные камеры. Они работают от одного форвакуумного насоса, который переключается между установками.

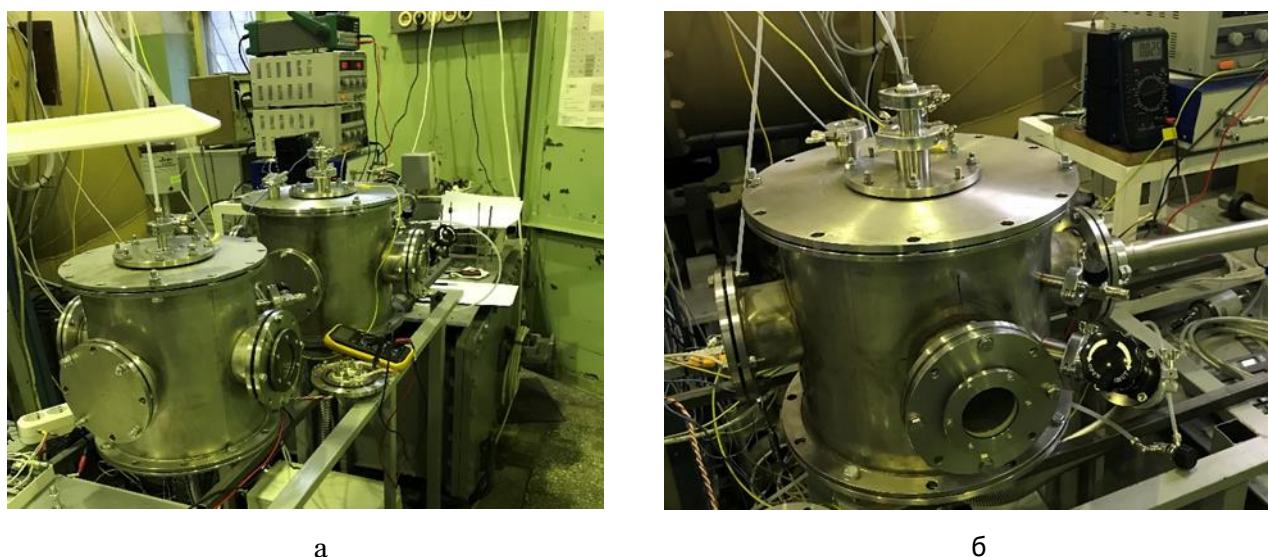


Рис.4. Экспериментальные участки, участок 2(а), участок 1(б).

В участке 1 (Рис.4(б)) основой является вакуумная камера, к которой подключен форвакуумный насос, необходимый для создания нужных нам давлений. Сверху подведена трубка, осуществляющая подачу газа, а справа, около клапана откачки, установлен отвод газа. Газ отводится на безопасное расстояние от установки, около 3 – 4 м. Сверху и снизу устанавливаются электроды, положение которых в камере видно на рис.1. Расстояние между электродами составляет полтора радиуса электрода – 15 мм. При таком расстоянии разряд будет более стабильным. К электродам подводится постоянный ток, направление которого определяет, что будет катодом, а что будет анодом. Выбор был сделан в пользу постоянного тока, так как в этом режиме пыль и другие загрязнения движутся в одном направлении, от обрабатываемой поверхности к электродам. Формы электродов в большинстве случаев выбираются из соображений симметрии. Исходя из логики мы расположили поверхности электродов параллельно обрабатываемой поверхности. При таком расположении ионы будут иметь максимальный

импульс, направленный ортогонально поверхности. Электроды изготовлены из нержавеющей стали.

К основным параметрам разряда мы относим:

- 1) Род тока.
- 2) Форма и материал электродов.
- 3) Взаимное расположение электродов и обрабатываемой поверхности.
- 4) Состав атмосферы.
- 5) Время обработки.
- 6) Давление в камере.

В нашем участке мы учли все основные параметры разряда. С временем обработки все предельно ясно, чем дольше происходит обработка, тем лучше результат. Но мы ограничимся пятью минутами. Как показывает практика, обработки продолжительностью 5 минут достаточно для очистки поверхности из стали [1, С. 124].

Участок 2 (рис.4) отличается от участка 1 только внутренней частью, которую целесообразно представить в виде схемы (рис.6).

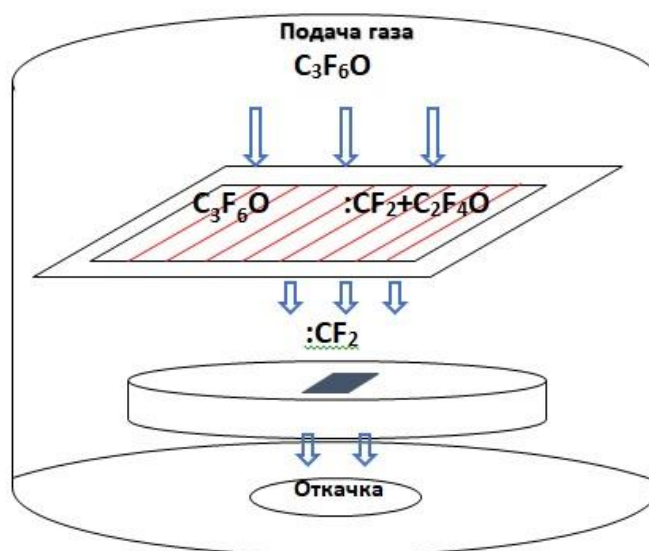


Рис. 5. Схема внутренностей участка 2 для осаждения методом HWCVD

Кратко опишем процесс осаждения по схеме. Сверху подается газ предшественник – ОГФП, после чего, проходя через нагретую нихромовую

нить разлагается на радикал дифторкарбен (:CF_2), который осаждается на поверхность, и на $\text{C}_2\text{F}_4\text{O}$ – откачиваемый газ, практически не участвующий в процессе полимеризации.

Ультразвуковая ванна – это устройство для ультразвуковой очистки твердых тел в моющих жидкостях. В жидкость, налитую в ванну, вводятся мощные ультразвуковые колебания. Под действием этих колебаний в жидкости появляются такие эффекты, как:

- 1) Кавитация.
- 2) Акустические течения.
- 3) Звуковое давление.
- 4) Звукокапиллярный эффект.

Наибольший вклад вносит кавитация, явление образования пузырьков в жидкостях, которые схлопываются и высвобождают большую энергию, можем назвать это ударной волной. Эта ударная волна своим действием удаляет загрязнения с поверхности, тонкие пленки различных полимеров и др.

4. Экспериментальная часть

Сняли вольт – амперную характеристику тлеющего разряда в разных газах, при разных давлениях. Ток меняли в пределах 10 – 100 *мА* с шагом в 10 *мА*. Сняли ВАХ для воздуха, аргона и ОГФП при давлениях 0,05, 0,1 и 0,5 *Torr*. Было предположение, что для разных газов и разных давлений будут разные ВАХ. Начали с воздуха и посмотрели, как давление повлияет на зависимость напряжения от тока. На рис.6(а) видно, что при повышении давления газа при одинаковых токах напряжение понижается. Это ожидаемый результат, из теории известно, что ток создается долетевшими до электрода ионизированными частицами. При всех наших давлениях электрону хватает дистанции для достижения достаточно для ионизации скорости. Теперь ток больше зависит от количества частиц, которые можно ионизировать. При больших давлениях – больше частиц, следовательно, при больших давлениях нам потребуется меньшее напряжение для достижения нужного тока.

Вышесказанные рассуждения справедливы и для других, используемых нами газов. Рисунки 6(б) и 6(в). Однако мы видим резкий скачок напряжения в газе ОГФП при давлении в 0,5 *торр*. Ничего страшного в этом нет, просто мы попали в область, где разряд переходит в режим нестационарных пробоев, его называют стримерный режим.

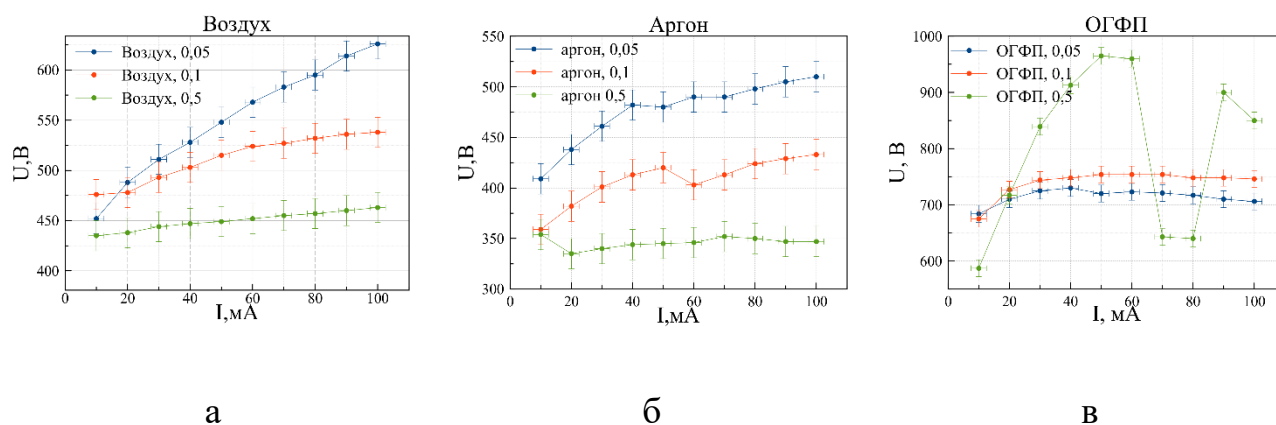


Рис.6. ВАХ тлеющего разряда: в воздухе(а), аргона (б) и ОГФП (в).

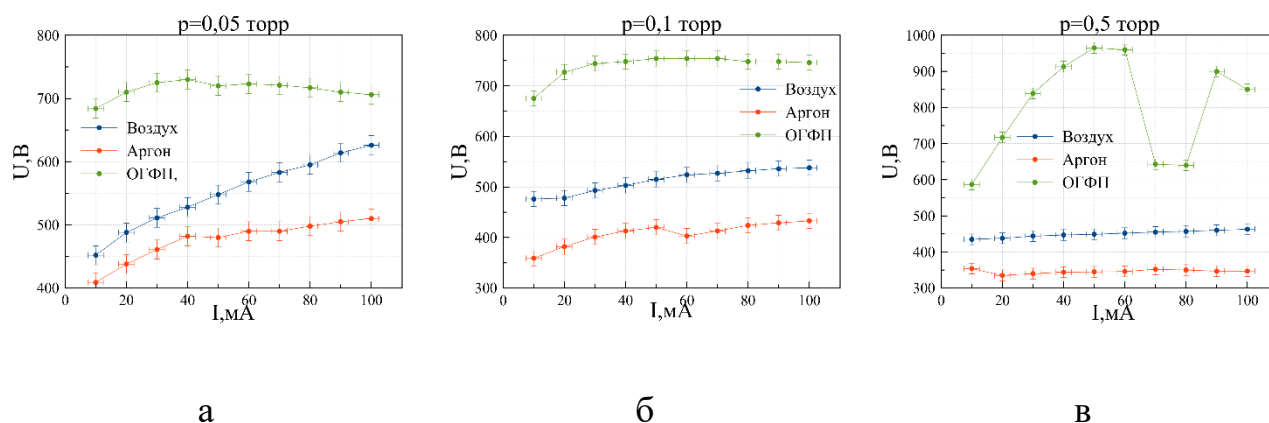


Рис. 7. ВАХ тлеющего разряда при 0,05 *торр*(а), 0,1 *торр*(б), 0,5 *торр*(в).

Из полученных данных построили ВАХ для разных газов при одинаковых давлениях. Так мы выявили влияние газа на ток. Графики рис.7(а, б, в) отображают информацию, насколько легко зажечь разряд в данном газе. Чем меньше напряжение при заданных токах, тем легче зажигается разряд. Мы экспериментально подтвердили, что аргон легко зажигаемый газ и он лучше остальных подойдет для обработки поверхности.

Перешли непосредственно к обработке.

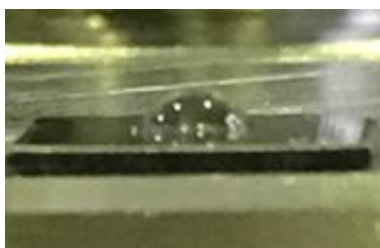
В эксперименте использовались 5 образцов, представляющих из себя небольшие металлические пластинки 10×10 мм². SSS (smooth stainless steel) – обозначение шлифованной нержавеющей стали. Нулевой образец был контрольным, по нему мы смотрели, как изменяется КУС после обработки и после нанесения фторполимера. Остальные образцы обрабатывались при параметрах, указанных в таблице 1. Ток обработки был выбран исходя из того, что при большем токе большее количество ионов участвуют в бомбардировке поверхности.

Таблица 1. Параметры обработки тлеющим разрядом

Образец	T, мин	p, Торр	Подача газа, см ³ /мин	I, мА	U, В	Газ
sss00	-	-	-	-	-	-
sss01	5	0,5	235	100	315	аргон
sss02	5	0,5	239	100	327	аргон
sss03	5	0,5	240	100	338	аргон
sss04	5	0,5	245	100	328	аргон

Давление было выбрано так, чтобы было максимально просто зажечь разряд. Подача газа – это объём газа при атмосферном давлении, подаваемый в камеру за одну минуту. Регулируя подачу газа, мы можем точнее настраивать нужное нам давление. Процесс обработки образца запечатлён на рис.1(б). На рис.8 показано визуальное отличие КУС на поверхностях разной степени очистки.

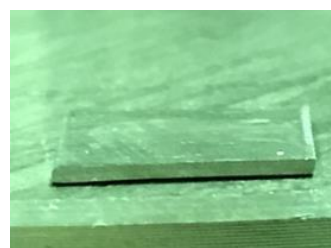
На необработанном образце (рис.8 (а)) мы видим стандартное положение капли на поверхности. На только что обработанном образце капля буквально расплывается по поверхности (рис.8 (в)), если не всматриваться, можно даже не заметить, что на пластинке есть вода. Это явление мы описали в введении. Один из обработанных образцов был оставлен на неделю в комнатных условиях, поверхность закономерно загрязнилась, что привело к ослаблению поверхностной энергии и увеличению КУС (рис.8 (б)).



а)



б)



в)

Рис.8 Проверка КУС на образцах: необработанный(а), обработанный образец спустя две недели(б), только что обработанный образец(в).

Образцы обработаны, значит можно приступать к осаждению фторполимерного покрытия. Осаждение происходило методом HWCVD.

Таблица 2. Параметры осаждения.

Образец	T, мин	p, Торр	Подача газа, см ³ /мин	Газ	t(сетки), С°	t(подложки), С°
sss00, sss04	20	0,5	100	ОГФП	640	20

Покрывание осаждалось на образцы sss00 и sss04 при параметрах, указанных в таблице 2. Таким образом мы определили влияние обработки на адгезионные свойства пластин. На рис.9 изображены образцы sss00 и sss04 после осаждения на них фторполимерного покрытия. На рис.9(а) капля образует с поверхностью sss00 КУС равный 130°. Результат удовлетворительный, мы получили гидрофобную поверхность. С образцом sss04 все интересней. На рис.9(а) можно заметить каплю не на самой пластине, а рядом с ней. Дело в том, что, когда мы попытались поместить каплю воды на поверхность, она скатилась с неё. Это значит, что поверхность получилась супергидрофобной, и поместить на неё каплю не так просто. Любые внешние факторы могут “скинуть каплю с поверхности” например:

- 1) Наклон стола.
- 2) Поток воздуха.

Со второй попытки мы все-таки смогли поместить каплю на sss04, рис.9(б), и измерить КУС, он оказался равным 160°. Согласитесь, это совсем не то, что вы

ожидаете увидеть, поместив каплю на поверхность. Итак, мы имеем 2 образца с разными КУС и, по предположению, с разными адгезионными свойствами. Проверим, какое из покрытий будет более устойчиво к обработке в ультразвуковой ванне. Сначала образцы обрабатывались в воде, затем в спирте. Начали с времени обработки в 30 с. и постоянно увеличивали время нахождения образцов в ванне, каждый раз проверяя КУС.



а



б

Рис.9. Проверка КУС на образцах sss00 (слева) и sss04(справа)

Таблица 3. Проверка КУС после обработки в ультразвуковой ванне.

Вода			Спирт		
Время обработки, с	Контактный угол смачивания sss00	Контактный угол смачивания sss04	Время обработки, с	Контактный угол смачивания sss00	Контактный угол смачивания sss04
0	130°	160°	0		140°
30	60°	160°	30		130°
60		160°	120		130°
120		160°	600		130°
600		140°			

5. Результаты

Как видно из таблицы 3(вода), образец sss00 потерял гидрофобные свойства уже после 30 секунд обработки. Напомним, что этот образец не обрабатывался тлеющим разрядом. После первой обработки на образце уже не было фторполимерного покрытия. Дальнейшее исследование этого образца бессмысленно. Предварительно обработанный тлеющим разрядом образец sss04 сохранял свои супергидрофобные свойства более 120 секунд обработки в воде, и только после 600 секунд произошло небольшое изменение КУС.

Мы продолжили обработку образца sss04 в спирте (таблица 3(спирт)). Он прекрасно справился с этим. Стоит понимать, что ультразвуковая обработка в такой “злой” среде, как спирт – это достаточно серьезное испытание. Проведя серию экспериментов, мы можем ответить на поставленные вопросы:

- 1) Под действием внешних воздействий фторполимерное покрытие разрушается. Особенно быстро это происходит на образцах со слабой адгезией.
- 2) Покрытие, нанесенное на предварительно обработанную поверхность, обладает намного более сильными адгезионными свойствами, чем покрытие, нанесенное на необработанную поверхность. Подтверждение в таблице 3.

В ходе выполнения работы мы познакомились с методами: обработки поверхностей тлеющим разрядом, осаждения фторполимерного покрытия HWCVD, обработки в ультразвуковой ванне. Были получены ВАХ тлеющего разряда разных газов при разных давлениях. Были получены адгезионные свойства покрытий, нанесённых на обработанные и необработанные поверхности. Впервые использовалась очистка тлеющим разрядом с последующим осаждением фторполимерных покрытий методом HWCVD. Результаты работы предполагается использовать для улучшения адгезионных свойств нанесенных покрытий, и для выбора режима тлеющего разряда, при использовании в конкретных целях.

6. Список используемой литературы

1. И. Л. Ройх, Л. Н. Колтунова Защитные вакуумные покрытия на стали.
2. Б. А. Князев, А. А. Корепанов, А. С. Кудрявцев, И. И. Морозов Электрический ток в газах и жидкостях, учебно-методическое пособие.
3. Райзер Ю. П. Физика газового разряда, 1992 г.
4. Lau K.K. et al. Polymeric nanocoatings by hot-wire chemical vapor deposition (HWCVD) // Thin Solid Films, 2006, Vol. 501, № 1–2, P. 211–215.
5. Deposition features and wettability behavior of fluoropolymer coatings from hexafluoropropylene oxide activated by NiCr wire / Alexey I. Safonov, Veronica S. Sulyaeva, Elizaveta Ya. Gatapova et al. // Thin Solid Films. - 2018. - Vol. 653. - P. 165-172.