

УДК 539.211:537.534:620.179.4

И. С. Ташлыков, профессор;  
А. В. Касперович, аспирант

### **МЕХАНИЗМЫ ИЗМЕНЕНИЯ АДГЕЗИОННОЙ УСТОЙЧИВОСТИ К РЕЗИНЕ ПОКРЫТИЙ, ОСАЖДЕННЫХ В УСЛОВИЯХ РАДИАЦИОННОГО АССИСТИРОВАНИЯ**

Wet metallization is still the widely used technique to provide protective or decorative layers. However, because elastomers are often difficult to metalize in solution with good adhesion, and because of environmental considerations there is an increasing need to use the various vacuum methods for deposition of the protective coatings. Deposition of modificative coatings on rubber 7-IRP-1068-24 GOST 8752-79 as one of the elastomers has not been yet studied in details. Therefore, we started an investigation of rubber metallization using ion beam technique. In our study coating/rubber structures have been prepared by a method which we called the self-ion assisted deposition technique (SIAD). The level of adhesion between the deposited layer and rubber was measured using Pin Pull Test method. The work concludes that the adhesion between rubber and coating depends upon the chosen compound coating and can be controlled variably.

В последнее время актуальными для модификации свойств полимерных изделий являются способы осаждения покрытий в вакууме. Однако зачастую адгезия осажденных в вакууме покрытий к материалу, даже твердой основы, является недостаточной, в то время как сами покрытия испытывают большие тангенциальные и нормальные напряжения. В этой связи особый интерес в применении к эластомерам представляют методы ионно-ассистированного нанесения покрытий. Эти методы позволяют значительно модифицировать химические, механические и оптические свойства металлов, керамики, полимеров, а также обеспечить требуемую адгезию на границе раздела покрытие/подложка. Однако известно, в связи с тем, что ионное ассистирование проводится с применением ионов благородных газов (Ar, Kr, Xe), при реализации этого процесса возможно введение примесей в покрытие в количествах, которые оказывают отрицательное воздействие на адгезию, твердость, давление и структуру формируемого покрытия [1]. Поэтому определенно актуальным представляется процесс ионно-ассистированного нанесения покрытий на поверхность резины и изделий из нее в условиях саморадиации (ИАНПУС), в котором радиационное ассистирование обеспечивается ускоренными ионами металла-основы покрытия [2].

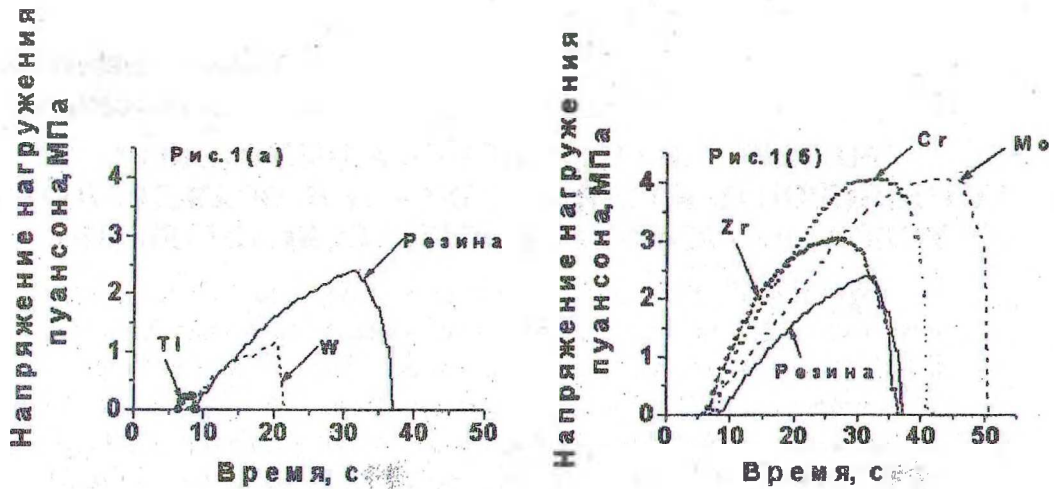


Рис. 1 (а, б). Зависимость изменения напряжения нагружения пуансона от времени

С использованием метода ИАНПУС покрытия на основе металлов (Ti, Cr, Zr, Mo, W) осаждались на резину марки 7-ИРП-1068-24 ГОСТ 8752-79. Эксперименты по ионно-ассистированному нанесению покрытий на основе металлов в условиях саморадиации проводились с использованием вакуумного резонансного дугового источника. Этот тип ионного источника с электродами, изготовленными из материала наносимого покрытия, позволяет получить одновременно потоки ионов металла с плотностью  $I$  и нейтральных атомов с плотностью  $A$ . Энергия ассистирующих ионов в экспериментах была равна от 5 до 20 кэВ, вакуум при осаждении покрытий составлял  $\approx 10^{-2}$  Па. Отношение  $I/A$  составляло, в разных экспериментах, от 0.1 до 0.3 при значении скорости нанесения покрытия 0.1-0.4 нм/мин. В таких условиях покрытие наносится на мишень в режиме атомного перемешивания, в результате чего имеет место физическое «сшивание» и может обеспечиваться высокая адгезия покрытия к изделию вследствие взаимопроникновения компонентов мишени (Zn, S, O, C, H) и покрытия в области межфазной границы. Помимо этого, на адгезионную устойчивость покрытий к подложке может оказывать влияние химическая природа материала покрытия и подложки [3]. Однако, в случае резины, ситуация еще более сложная, чем в твердом теле, так как ускоренные ионы способны разрушать сетчатую структуру приповерхностных слоев, приводя к деградации ее свойств. Поэтому нами проводятся эксперименты по изучению механизмов адгезионной устойчивости покрытий на резине. Адгезионная устойчивость покрытий на резине измерялась методом Pin Pull Test [4].

В этом методе к поверхности образца приклеивают пуансон и прилагают нагрузку к нему до момента отрыва от исследуемого образца. Из полученных данных, рис. 1 (а) и 1 (б), видно, что напряжение нагружения пуансона для образцов резины с разными покрытиями изменяется иначе, чем в случае покрытий на твердом теле [5]. Для того чтобы проанализировать представленные на рис. 1 данные, было оценено поведение скорости изменения напряжения нагружения пуансона

$\frac{\sigma}{t}$  в начальный период нагружения, табл. 1.

Таблица 1

Скорость изменения напряжения нагружения и сила отрыва пуансона

Вид покрытия	Исходная резина	Ti	Cr	Zr	Mo	W
$\frac{\sigma}{t} \cdot \left( \frac{H}{\text{мм}^2 \times c} \right)$	1.9	2.0	2.9	3.7	2.8	1.5
$F_{\text{отрыва}}, \text{МПа}$	2.4	0.2	4.1	3.0	4.1	1.2

Из представленных данных (табл. 1) следует, что изменение напряжения нагружения пуансона для исходной резины меньше, чем для образцов с осажденными покрытиями (исключением является вольфрам). Поэтому можно предположить, что увеличение силы сопротивления нагружению пуансона на начальном этапе процесса испытания резины, модифицированной осаждением покрытия, обусловлено повышением ее модуля упругости приповерхностного модифицированного слоя. Снижение же скорости изменения напряжения нагружения образца резины с вольфрамовым покрытием может быть связано с частичным разрушением сетчатой структуры ее поверхности из-за высокой плотности энергии, выделяемой в каскадах атомных столкновений на начальном этапе ионно-ассистированного осаждения покрытия.

Оценка величины проективного пробега иона и страгглинга с использованием компьютерной программы TRIM [6] (табл. 2) позволяет полагать, что механизм физического «сшивания» реализуется в приповерхностном слое резины с примерно одинаковой толщиной независимо от металла - основы покрытия. Однако разные значения силы отрыва пуансона (табл. 1) свидетельствуют о том, что физическое «сшивание» на межфазной границе не является единственным фактором, влияющим на адгезионную устойчивость покрытий к резине. По-видимому, одним из существенных факторов для формирования хи-

мических связей с атомами компонентов резины, а следовательно, для управления адгезионной устойчивостью покрытий к резине является химическая природа металла-основы покрытия. А именно, разный характер взаимодействия металла-основы покрытия с компонентами резины.

Таблица 2

## Проективный пробег и страгглинг пробега ионов металла в резине

Ионы	Энергия, кэВ	$R_p$ , Е	$\Delta R_p$ , Е
Ti	5	100	22
Cr	5	100	21
Zr	5	101	18
Mo	5	102	18
W	5	104	14

Известно [7], что титан наиболее активно (из применяемых нами металлов) взаимодействует с кислородом и углеродом, образуя оксикарбидную фазу. При этом он, в отличие от остальных металлов (кроме W), слабее взаимодействует с серой, компонентом резины [8]. По-видимому, последним свойством титана можно качественно объяснить наблюдаемую в эксперименте слабую адгезию покрытия на основе титана к резине.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Colligon J.S. Energetic condensation: Processes, properties, and products. // J.Vac. Technol. – 1995. – V. A13. – P. 1649-1657.
2. Способ нанесения покрытий: Пат. ВУ №2324, МПК<sup>6</sup> С 23 С 4/12, С 4/18, С 14/16.
3. Fladry H., Tegen N., Wolf G.K. Ion beam induced adhesion improvement of metal layers – a comparative study on composite layers. // Nucl. Instr. and Method. – 1994. – В 91. – P. 575-579.
4. Baglin J.E.E. Ion beam modification of insulators (Edited by Mazzoldi P. and Arnold G.W.). – Amsterdam: Elsevier, 1987.
5. Wolf G.K. Modification of mechanical and chemical properties of thin films by ion bombardment. // Surf. Coat. Technol. – 1990. – V. 43/44. – P. 920-935.
6. Ziegler J.F., Biersack J.P. and Littmark U. The Stopping and Range of Ions in Solids. – New York: Pergamon Press, 1985.
7. Глинка Н.Л. Общая химия. – Л.: Химия, 1976.
8. Николаев Г.И.. Металл века. – М.: Металлургия, 1982.