

УДК 539.211:537.534: 539.211:537.534:620.179.4

Влияние состава межфазной области на адгезионную устойчивость покрытий, осажденных на резину в условиях радиационного ассистирования

© 2000 И.С.Ташлыков, А.В.Касперович, А.А.Ситнов

*Белорусский государственный технологический университет, Минск
Поступила в редакцию 31 мая 2000 г.*

Метод осаждения металлических покрытий в условиях радиационного ассистирования собственными ионами использован для модифицирования адгезионных и антифрикционных свойств резины. Элементный состав структур "покрытие-резина" определялся методами резерфордского обратного рассеяния ионов гелия и компьютерного моделирования по программе RUMP. Химический и фазовый состав приповерхностных слоев модифицированной резины изучали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Исследована адгезионная устойчивость полученных покрытий на резине.

Self-ion assisted deposition of metal coatings was used for modification of adhesion and tribological properties of synthetic rubber. Elemental composition and phase structure of modified surfaces were investigated by Rutherford backscattering and X-ray photoelectron spectroscopy as well as by RUMP computer code simulation. The level of adhesion between the deposited layer and rubber was measured using Pin Pull Test method.

Введение

За последние годы разработано большое число различных технологий ионно-ассистированного нанесения покрытий (ИАНП) [1,2]. В процессе ИАНП изменяются химические, механические и оптические свойства модифицируемого материала. Данная технология позволяет получить разнообразные пленки и покрытия на основе металлов, полуметаллов и неметаллов, твердые покрытия (нитриды и карбиды), оптические покрытия (оксиды и нитриды), неокисляющиеся пленки на металлах, керамике, полимерах и обеспечить требуемую адгезию на границе раздела "покрытие-подложка". Однако известно, что если ионное ассистирование проводится с применением ионов благородных газов (Ar, Kr, Xe), то возможно отрицательное воздействие

введенных примесей на адгезию, твердость, давление и структуру формируемых покрытий [3]. Поэтому более перспективным представляется процесс ионно-ассистированного нанесения покрытий в условиях саморадиации (ИАНПУС), при котором радиационное ассистирование обеспечивается ускоренными ионами основного металла покрытия.

Методика эксперимента

С использованием метода ИАНПУС покрытия на основе металлов (Ti, Cr, Zr, Mo, W) осаждались на резину марки 7-ИРП-1068-24. Эксперименты по ионно-ассистированному нанесению покрытий на основе металлов в условиях саморадиации проводились с использованием вакуумного резонансного

дугового источника [4]. Этот ионный источник с электродами, изготовленными из материала наносимого покрытия, позволяет одновременно получать потоки ионов металла с плотностью I и нейтральных атомов с плотностью A . Энергия ассистирующих ионов в экспериментах составляла от 5 до 20 кэВ, вакуум при осаждении покрытий $\sim 10^{-3}$ мм рт.ст. Отношение I/A в разных экспериментах менялось от 0,1 до 0,3 при скорости нанесения покрытия 0,1-0,4 Å/с.

Для изучения состава исходного и модифицированных образцов резины применялся неразрушающий метод резерфордского обратного рассеяния (РОР) [5,6]. В данной работе использовались ионы гелия с $E_0=1,8$ МэВ, энергетическое разрешение детектирующей системы было 17 кэВ. Количественный послойный анализ состава покрытий, осажденных методом ИАНПУС, проводили с использованием компьютерной программы моделирования спектров RUMP [7].

Для исследования химического и фазового состава приповерхностных слоев модифицированной резины применяли метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Исследования проводили на электронном спектрометре LHS-10 ("Leybold" WG) с использованием Mg K_{α} -излучения ($h\nu=1254,6$ эВ). Энергетическое разрешение прибора составляло 0,9 эВ. Вакуум в камере анализа не хуже 10^{-7} Па. Послойный анализ образцов проводили с помощью травления ионами Ag^+ с энергией 3 кэВ при плотности тока 10 мкА/см². Скорость травления при этом составляла 5-10 Å/мин. Спектры были получены на поверхности образцов исходной и модифицированной резины и после ионного травления на глубину ~ 5 нм для исходной и ~ 10 , ~ 20 и ~ 30 нм — для модифицированной резины. По полученным спектрам проводили химический анализ состава исходной и модифицированной резины (табл. 1, 2).

Адгезионная устойчивость покрытий на резине измерялась методом Pin Pull Test [2,8], при котором к поверхности образца приклеивают пуансон и прилагают к нему нагрузку до момента отрыва от исследуемого образца.

Результаты и обсуждение

Сравнительный анализ покрытий, осаждаемых на разные подложки, позволяет предположить, что в процессе осаждения атомы O, C, H входят в состав покрытия из атмосферы остаточного вакуума, получаемого диффузионным масляным насосом. Кроме указанных элементов, в составе покрытия

Таблица 1

Глубина, нм	Концентрация компонентов в исходной резине на разной глубине		
	Состав образца, ат.%		
	C	O	S
0	89,9	8,6	1,5
5	88,5	9,3	2,2

Таблица 2

Химический состав покрытия на резине, модифицированной осаждением Zr и W

Глубина, нм	Состав модифицированного осаждением покрытия образца, ат.%					
	Zr			W		
	C	O	Zr	C	O	W
0	86,8	13,2	—	88,8	11,2	—
10	86,8	9,6	3,6	93,2	6,1	0,7
20	90,3	7,5	2,2	94,2	5,1	0,7
30	91,8	—	—	94,9	4,7	0,4

идентифицируются Zr и S, концентрация которых в области, контактирующей с резиной, в 4-5 раз превышает ее содержание в серийной резине [5]. Поскольку эти химические элементы входят в основу резины, то можно полагать, что их появление в покрытии обусловлено восходящей диффузией из материала основы. Таким образом, экспериментально определено, что радиационное воздействие ускоренных ионов металла, ассистирующих осаждение покрытий на резину, способствует взаимопроникновению компонентов в области межфазной границы подложка-пленка. Этот эффект представляется важным как эффект "очистки" приповерхностного слоя резины от реакционно-способных элементов, что может способствовать временной стабильности ее свойств.

Результаты РФЭС по элементному составу и глубине распределения компонентов в резине качественно согласуются с данными, полученными методом РОР ионов He^+ [5,6]. Анализ спектров в областях сигналов C_{1s} , O_{1s} , Zr_{3d} , W_{4f} позволяет считать, что атомы кислорода находятся в химической связи с атомами металла-основы покрытия в форме оксида Me_xO_y и Me_xO_y ($x, y=1, 2, 3, \dots$).

Помимо этого, на адгезионную устойчивость покрытий к подложке может оказывать влияние химическая природа материала покрытия и подложки [9]. 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 были проведены эксперименты по изучению механизмов адгезионной устойчивости

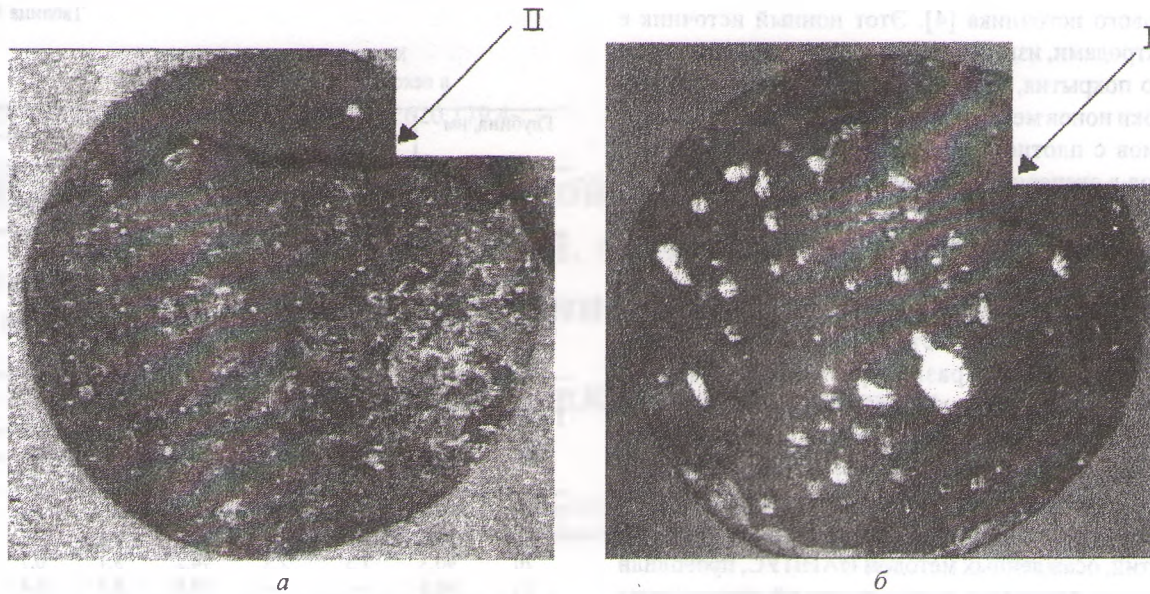


Рис.1. Изображение поверхности отрыва на модифицированной осаждением Cr резине (а) и пуансоне (б).

покрытий на резине, результаты которых представлены на рис.1.

Изображения поверхностей на рис.1 получены на стереоспектрометре Leika MZ-12, имеющем видеомодуль Leika JSA. Из представленных данных видно, что область I (рис.1б) соответствует фракции резины, отделившейся от основы испытываемого образца (область II на рис.1а) при отрыве пуансона. Следовательно, можно сделать вывод, что при отрыве пуансона от резины с покрытием на основе хрома происходит разрушение самой резины. Последнее свидетельствует о физическом “сшивании” хромового покрытия к основе, происходящем при ИАНПУС.

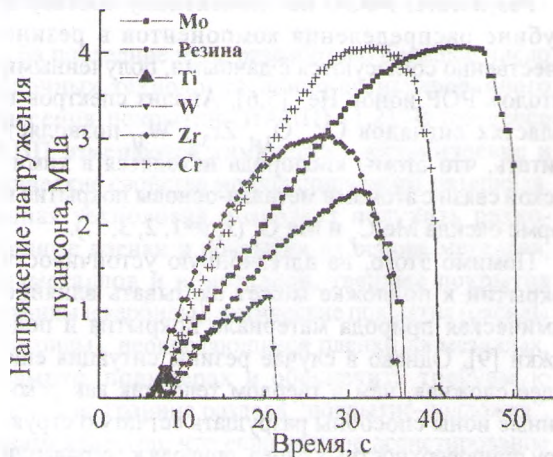


Рис.2. Зависимость изменения напряжения нагружения пуансона от времени.

Из хода кривых нагружения, приведенных на рис.2, следует, что напряжение 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 испытания резины, модифицированной осаждением покрытия, обусловлено повышением модуля упругости приповерхностного слоя резины с покрытием. Снижение напряжения нагружения образца резины с вольфрамовым покрытием может быть связано с частичным разрушением сетчатой структуры поверхности резины из-за высокой плотности энергии, выделяемой в каскаде атомных столкновений на начальном этапе ИАНПУС. Это предположение подтверждается также низким значением напряжения нагружения пуансона (~1,2 МПа) в момент отрыва покрытия от основы.

Экспериментально полученные разные значения силы отрыва пуансона (табл.3) свидетельствуют о том, что физическое “сшивание” на межфазной границе не является единственным фактором, влияющим на адгезионную устойчивость покрытий к резине. По-видимому, существенной для формирования химических связей с атомами компонентов резины и, следовательно, для управления адгезион-

Таблица 3

Вид покрытия	Сила отрыва пуансона					
	Исходная резина	Ti	Cr	Zr	Mo	W
$F_{\text{отрыва}}, \text{ МПа}$	9,6	0,8	16,4	12,0	16,4	4,8

ной устойчивостью покрытий к резине является химическая природа металла-основы покрытия, что приводит к разному характеру взаимодействия металла-основы покрытия с компонентами резины.

Выводы

Выполнены исследования элементного и фазового состава покрытий на основе Ti, Cr, Zr, Mo, W, осажденных на резину при ионном ассистировании в условиях саморадиации. Установленное повышение концентрации серы и цинка в области межфазной границы "покрытие-резина" способствует адгезионной устойчивости покрытий на резине. Осаждение методом ИАНПУС покрытий на основе разных металлов позволяет управлять адгезионной устойчивостью покрытий к резине и изменять (увеличивать или понижать) прочностные характеристики приповерхностного слоя модифицированной резины.

Авторы признательны к.ф.-м.н. Н.В.Алову, профессору Г.Вольфу и профессору В.Вешу за содействие в исследованиях элементного и фазового состава и адгезионной устойчивости покрытий на резине.

Литература

1. Riviere J.P. Surface modification by ion implantation and ion beam mixing. Nucl.Instrum.Meth.Phys.Res., 1992, v.B68, p.361-368.
2. 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.
3. Colligon J.S. Energetic condensation: Processes, properties, and products. J.Vac.Technol., 1995, v.A13, p.1649-1657.
4. Ташлыков И.С., Белый И.М. Способ нанесения покрытий. Пат. ВУ 2324, МПК⁶ С 23 С 4/12, С 4/18, С 14/16, р. 16.03.98.
5. Ташлыков И.С., Касперович А.В. Ионно-ассистированное осаждение покрытий на основе Zr и W на эластомер. В сб.: Взаимодействие излучений с твердым телом. Матер. 3-й Междунар. конф. Минск, 6-8 октября 1999 г. БГУ. Минск, 1999, т.2, с.49-51.
6. Касперович А.В., Ташлыков И.С. Композиционный состав Ti и Mo покрытий, осаждаемых на эластомер в условиях облучения собственными ионами. ФХОМ, 1999, №5, с.53-55.
7. Doolittle L.R. A semiautomatic algorithm for Rutherford backscattering analysis. Nucl.Instrum.Meth.Phys.Res., 1986, v.B15, p.227-238.
8. Baglin J.E.E. Ion beam modification of insulators. Amsterdam: Elsevier, 1987, 311 p.
9. Fladry H., Tegen N., Wolf G.K. Ion beam induced adhesion improvement of metal layers — a comparative study on composite layers. Nucl.Instrum.Meth.Phys.Res., 1994, v.B91, p.575-579.