

МЕХАНИЗМ ИЗНАШИВАНИЯ РЕЗИНЫ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ ИОННО-АССИСТИРОВАННЫМ ОСАЖДЕНИЕМ ПОКРЫТИЙ

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

Белорусский государственный технологический университет 220630 Беларусь, г. Минск, ул. Свердлова 13-а, тел.: (017)227-10-91, факс: (017)227-62-17, 226-10-75

В данной работе исследовано влияние металла-основы покрытия на трибологические свойства резины, модифицированной ионно-ассистированным осаждением покрытий в условиях саморадиации. Послойный анализ состава покрытий проводили с помощью ядерно-физического метода резерфордовского рассеяния ионов гелия в сочетании с моделированием экспериментальных спектров обратного рассеяния по компьютерной программе RUMP. Фазовый состав структур покрытие/резина определялся методом рентгенофотозлектронной спектроскопии (РФЭС). Установлено, что покрытия на основе Ti, Mo, W снижают коэффициент трения и изнашивание резины при сухом трении. В работе обсуждается механизм уменьшения трения поверхности модифицированной резины.

Введение

Одним из перспективных направлений изменения физико-механических и трибологических свойств резины представляется, разработанный авторами [1], 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. В отличие от ионно-ассистированного нанесения покрытий этот способ осаждения покрытий позволяет избавиться от введения нежелательных примесей благородных газов в состав покрытия [2] и модифицировать поверхность изделий с целью улучшения эксплуатационных свойств [3, 4]. Как было показано ранее [5], методом ИАНПУС можно формировать на резине покрытия обладающие высокими трибологическими свойствами. Целью данной работы являлось изучение влияния оксикаридных фаз в осажденных слоях и "квазиволновой" структуры поверхности модифицированной резины на трибологические свойства формируемых покрытий.

I. Методика эксперимента

Покрытия на основе металлов (Me=Ti, Cr, Zr, Mo, W) на резине были сформированы с помощью метода ИАНПУС. Энергия ассистирующих ионов в экспериментах была 9-20 кэВ, вакуум при осаждении покрытий составлял $\approx 10^{-2}$ Па. Отношение плотности ионного потока к плотности потока нейтральных атомов было в разных экспериментах от 0.1 до 0.3 при значении скорости нанесения покрытия 0.01-0.04 нм/сек. Трибологические испытания проводились с помощью трибометра ТАУ-3М в условиях сухого трения. Трущим телом является индентор, изготовленный из карбида вольфрама, с диаметром закругления 5 мм. Нагрузка на индентор была 20 г. Скорость движения индентора 4 см/с.

Элементный состав покрытий исследовался методом резерфордовского обратного рассеяния (РОР) ионов гелия с $E_0=1.8$ МэВ в сочетании с компьютерным моделированием спектров РОР по программе RUMP.

Исследования методом рентгенофотозлектронной спектроскопии (РФЭС) проводились на электронном спектрометре LHS-10 ("Leybold" WG) с использованием MgK_{α} - излучения ($h\nu=1253,6$ эВ). Энергетическое разрешение прибора составляло 0.9 эВ. Вакуум в камере анализа был не хуже 10^{-7} Па. Послойный анализ образцов проводился с помощью травления ионами Ar^+ с энергией 3 кэВ и плотностью тока 10 мкА/см². Скорость травления при этом составляла 0.5 – 1 нм/мин. Исследовалось состояние химических связей углерода, кислорода и атомов металла на разной глубине, начиная с поверхности образцов. Для идентификации химических связей изучалась тонкая структура спектров РФЭС в области энергетических уровней C_{1s} , O_{1s} , W_{4f} , Zr_{3p} , Zr_{3d} . В качестве маркера для определения точного значения энергетической линии на спектре использовался сигнал Au_{4f} .

Морфология поверхности покрытий и исходной резины исследовалась методом растровой микроскопии на приборах РЭМ-100У и JEOL-840. Изображения треков износа при возвратно-поступательном движении стального стержня по поверхности исходной резины и резины, модифицированной осаждением покрытий на основе Me были получены на стереоспектрометре Leika MZ-12, имеющем видеомодуль Leika JSA.

II. Результаты и обсуждение

Результаты трибологических испытаний осажденных покрытий на основе Me представлены на рис. 1, 2. Сухое скольжение стержня по поверхности исходной резины вызывает постоянное увеличение силы трения от 8.9 до 16.5 отн.ед. после 900 циклов (рис. 1) до момента разрушения резины. Подобное поведение резины с молибденовым покрытием наблюдается только на первой стадии скольжения, когда сила трения увеличивалась от 6.8 до 11.0 отн.ед. после 50 возвратно-поступательных циклов, но затем она остается постоянной до 300 циклов и медленно начинает снижаться до 9.0 отн.ед., что составляет величину 0.50 относительно исходной резины после 1000 циклов испытаний. Сила трения резины с осажденным покрытием на основе

вольфрама при перемещении по ней стального стержня медленно снижается до 0.9 от начального значения в 6 отн.ед. после 40-50 циклов скольжения, а затем этот параметр начинает медленно и постоянно увеличиваться до 9 отн.ед. после 1000 испытательных циклов. Сила трения резины с покрытием на основе титана уменьшалась от 6.8 отн.ед. до 4 отн.ед. после 90 циклов испытаний. Но затем, оставаясь постоянной до 100 циклов, она медленно увеличивается до 4.8 отн.ед. после 400 циклов и резко увеличивается до 8.8 отн.ед. после 1100 циклов испытания. Сила трения для резины с молибденовым, вольфрамовым и титановым покрытиями после 1500 циклов перемещения стержня сходна и достигает 0.55 от силы трения необработанной резины при таких же условиях испытания. Этот экспериментально установленный факт может, на наш взгляд, отражать снижение износа резины даже после разрушения осажденного на нее покрытия. Проведенные исследования треков износа при нагрузке на индентор 20 г (рис. 2) подтверждают сделанный вывод о повышении износостойкости модифицированной резины по сравнению с исходной. Из рис. 2 видно, что ширина трека износа в покрытиях на основе Mo и Ti соизмерима с треком износа резины. Вместе с тем, треки износа в покрытиях на основе Mo и Ti отличаются между собой и от трека по резине количеством светлых полос внутри трека. Эти полосы могут быть идентифицированы как места касания индентора с металлом-основой покрытия. Следовательно, чем больше мест касания индентора с металлом в покрытии, тем меньше будет износ модифицированной резины. В покрытии на основе W ширина трека износа

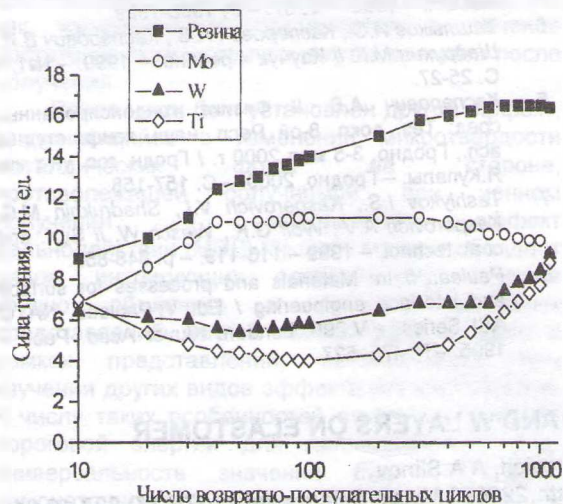


Рис. 1. Зависимость силы трения исходной и модифицированной резины от числа возвратно-поступательных циклов в паре "стальной стержень-образец".

меньше, чем ширина трека износа в резине. Это говорит о том, что индентор в покрытии на основе вольфрама при одинаковых условиях трения проникает на меньшую глубину, чем в исходной резине. То есть данное покрытие

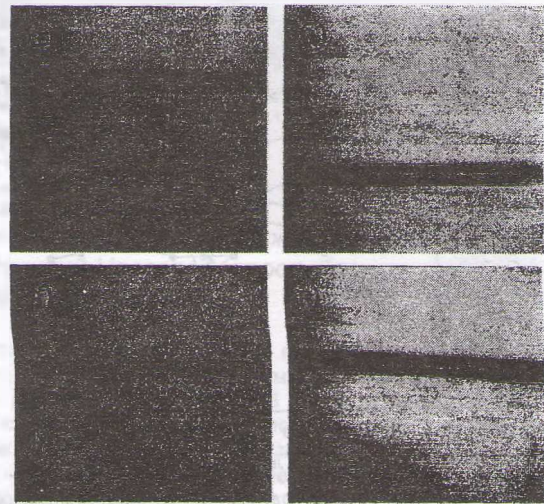


Рис. 2. Фотографии треков износа в исходной резине (а) и образцах резины с покрытиями на основе Mo (б), W (в) и Ti (г), осажденными методом ИАНПУС. Масштаб

обладает большей износостойкостью, чем резина. Исследование элементного состава структур покрытие/резина, проведенное методом POP в сочетании с RUMP, рис. 3, позволило установить, что радиационное воздействие ускоренных ионов металла, ассистирующих осаждение покрытий на резину, способствует взаимопроникновению компонентов в области межфазной границы подложка-пленка, обеспечивая физическое "сшивание" покрытия и подложки. Исключение составляют покрытия на основе Ti, на начальном этапе ассистированного осаждения которых, в силу своей повышенной реакционной способности, на поверхность резины осаждаются соединения Ti с углеродом и кислородом (из остаточного газа в мишенной камере). В связи с этим химического взаимодействия с серой не происходит. Вследствие этого взаимной диффузии элементов основы и покрытия не происходит. Было установлено, что малые концентрации вольфрама до 0.005 ат.% и молибдена до 0.01 ат.% регистрируются в объеме резины на глубине ~380 нм и ~500 нм, соответственно. Анализ спектров РФЭС позволяет считать, что большая доля атомов металла-основы покрытия находятся в химической связи с атомами углерода и кислорода, образуя химические соединения (карбиды, оксиды) [6]. Таким образом, вероятной причиной повышения трибологических свойств поверхности модифицированной резины является то, что о композиционному составу покрытия, осажденные при ИАНПУС могут проявлять себя в качестве твердой смазки, поскольку экспериментально определено, что они содержат соединения на основе углерода и других неорганических материалов. При изучении поверхности модифицированной резины было обнаружено [5, 7], что при ионно-ассистированном осаждении

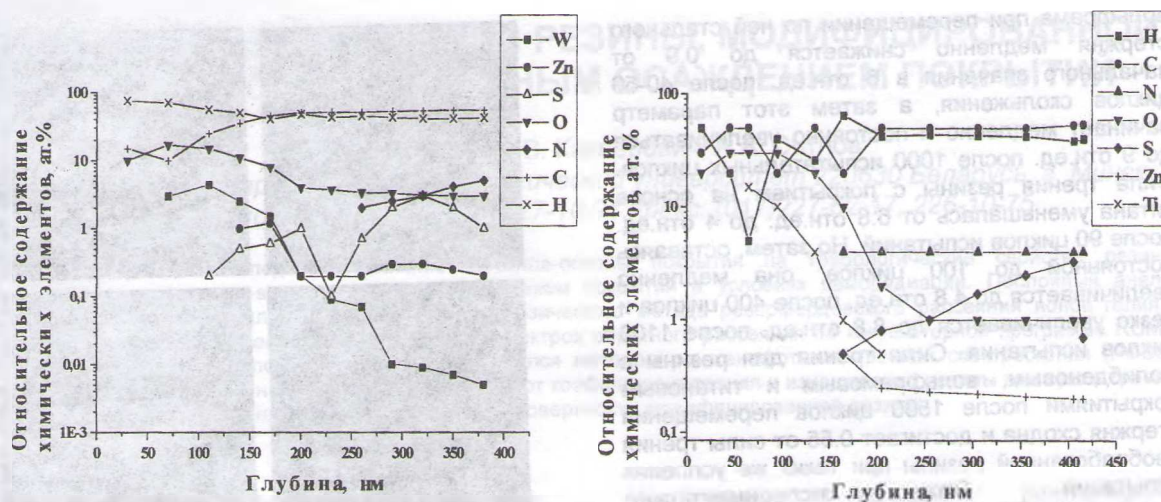


Рис. 3. Относительное содержание химических элементов в покрытиях: на основе W толщиной 170 нм, осажденного на резину методом ИАНПУС. $E_{W^+}=20$ кэВ; на основе Ti толщиной ~205 нм, осажденного на резину методом ИАНПУС. $E_{Ti^+}=20$ кэВ.

покрытия в условиях саморадиации формируется "квазиволновая" структура покрытия. По-видимому, упругая природа резины способствует релаксации упругих напряжений в осаждаемом на нее покрытии, что и приводит к формированию "квазиволновой" структуры модифицированной поверхности резины. Известно [8], что в случае формирования "квазиволновой" структуры поверхности модифицированного изделия действительная площадь контакта рабочей поверхности модифицированного изделия с вращающимся валом или модифицированной резины со скользящим стальным стержнем может быть существенно меньше, чем площадь контактирующих сторон вала с рабочей поверхностью серийной манжеты или стального стержня с поверхностью серийной резины. Этот эффект, снижение площади контакта в области взаимодействия поверхности резины с изделием, может оказывать существенную роль в изменении коэффициента трения модифицированной резины с контртелом.

Заключение

Осаждение покрытий на основе металлов методом ионного ассистирования в условиях саморадиации на резину способствует уменьшению изнашивания резинотехнических

изделий, что может быть связано с аномально глубокой диффузией атомов металла в резину (380-500 нм), образование оксикаридных фаз в осажденных слоях и формирование "квазиволновой" структуры поверхности модифицированной резины.

Список литературы

1. Способ нанесения покрытий: Пат. ВУ 2324 С1, МКИ С 23 С 4/12, С 4/18, С 14/16.
2. Wolf G.K. // Surf. and coat. technol. – 1990. – V. 43/44. – P. 920-935.
3. Tashlykov I.S., Belyi I.M., Bobrovich O.G., Kalbitzer S., Meyer O., Wolf G.K., Enders B. // Nucl. instr. and meth. B. – 1993. – V. 80/81. – P. 98-101.
4. Gotoh Y., Amioka T., Tsuji H., Ishikawa J. // Rev. sci. instrum. – 1996. – V. 67. – P. 1996-1999.
5. Ташлыков И.С., Касперович А.В., Касперович В.И., Шадрухин М.Г. // Каучук и резина. – 1999. – №1. – С. 25-27.
6. Ташлыков А.В. // Физика конденсированных сред: Тез. докл. 8-ой Респ. науч. конф. студ. и асп., Гродно, 3-5 мая 2000 г. / Гродн. гос. ун-т им. Я.Купалы. – Гродно, 2000. – С. 157-158.
7. Tashlykov I.S., Kasperovich V.I., Shadruxhin M.G., Kasperovich A.V., Wolf G.K., Wesch W. // Surf. and coat. technol. – 1999 – 116-119. – p. 848-852.
8. Pauleau // In: Materials and processes for surface and interface engineering / Ed. Y. Pauleau. NATO ASI Series. - V.290. London: Kluwer Acad. Publ. – 1995. – P. 475-527.

ION-ASSISTED DEPOSITION OF THIN Zr AND W LAYERS ON ELASTOMER

I.S.Tashlykov, A.V.Kasperovich, A.A.Sitnov

Belorussian State Technological University, 13-a Sverdlova str., 220630 Minsk, Belarus, tel.:(+375-17) 227-10-91, fax:(+375-17) 227-62-17, 226-10-75

The problems of the friction of elastomer articles in contact with other parts, involved in a rotating or reciprocating motion in rubber industry have prompted research into the deposition of metal layers on rubber. In this paper the surface layer and the interface formed by self-ion assisted deposition (SIAD) of metals (Me) on vulcanized synthetic rubber are examined with the aim of better understanding the factors which influence the friction. Tribological tests on Me ion-assisted deposited layers on rubber showed a substantial reduction in the friction force against a rotating steel shaft under non-lubricated conditions. The improvement of the tribological behavior between the active sites on the sliding counterface may reduce the friction characteristics up to more than factor two, but depends on the deposited species and is sensitive to the regime of the film deposition. The observed results are attributed to a decrease of the real contact area between the modified rubber and the steel shaft due to the "wavy" structure of the coating surface.