

ИОННО-АССИСТИРОВАННОЕ ОСАЖДЕНИЕ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ Zr И W НА ЭЛАСТОМЕР

А. В. Касперович, И. С. Ташлыков

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

Метод ионно-ассистированного осаждения покрытий применен для модифицирования адгезионных и антифрикционных свойств резины. Для изучения состава исходной и модифицированной осаждением покрытий на основе Zr и W резины использовали ядерно-физический метод резерфордовского рассеяния ионов гелия. Послойный анализ состава покрытий проводили моделированием экспериментальных спектров обратного рассеяния, с применением компьютерной программы RUMP.

I. Введение

Резино-технические изделия (РТИ) применяются во многих областях техники в качестве элементов герметизации, амортизации, а также в качестве элементов пар скольжения, работающих в разных режимах трения. Интерес к эластичным материалам, в том числе к материалам с защитными покрытиями, связан в первую очередь с возможностью обеспечения лучших условий работы деталей из композитных материалов при трении или контакте с агрессивными средами. В свою очередь, для пар трения на основе эластомеров, работающих в режиме без смазочного материала, характерны высокий коэффициент трения, низкая износостойкость элементов и высокая термонапряженность трибосоприжения [1].

Фрикционные свойства поверхности РТИ могут быть улучшены введением компонентов в резиновую смесь, которые применяются для улучшения триботехнических характеристик (графит, дисульфид молибдена и т.д.), а также модифицированием ее химическими и физическими методами.

При поверхностном модифицировании эластомеров существенной технической проблемой является обеспечение достаточной прочности соединения покрытий с материалом эластомера. Среди известных физических методов сравнительно несложным и достаточно эффективным представляется способ напыления в вакууме. Однако напыление покрытий не обеспечивает удовлетворительной адгезии его с подложкой. С целью обеспечения более высокой адгезии покрытия с эластомером нами применялся метод ионно-ассистированного нанесения покрытий в условиях саморадиации (ИАНПУС) [2]. С использованием этого метода на резину марки 7-ИРП-1068-24 ГОСТ 8752-79 наносились покрытия из циркония и вольфрама.

II. Экспериментальные условия

Эксперименты по ИАНПУС проводились с использованием вакуумного резонансного дугового источника [3]. Этот тип ионного источника с электродами, изготовленными из материала наносимого покрытия, позволяет получить поток ионов металла (Me^+) и нейтральных атомов (А). 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. В таких условиях покрытие наносится на мишень в режиме атомного перемешивания, в результате чего может обеспечиваться высокая адгезия покрытия на изделии и формироваться плотная без границ зерен структура покрытия.

Для изучения состава исходного и модифицированных образцов резины применен, как и ранее [4], неразрушающий метод резерфордовского обратного рассеяния (РОР). Однако, в настоящей работе для получения спектров РОР использовали ионы гелия с $E_0=1.8$ МэВ и энергетическое разрешение детектирующей системы было 17 кэВ.

Количественный послойный анализ состава покрытий, осажденных методом ИАНПУС, проводили с использованием компьютерной программы моделирования спектров RUMP [5].

III. Полученные результаты и их обсуждение

Известно, что свойства поверхности зависят от композиционного состава, структуры, а также от содержания тех или иных сопутствующих примесей и их химического состояния. Поэтому в работе обсуждаются новые данные о составе исходной и модифицированной резины.

На рис.1 представлены, экспериментально полученные, спектры РОР ионов гелия от образцов резины в исходном состоянии и модифицированной ионно-ассистированным осаждением Zr. Стрелками на спектрах отмечены положения сигналов от идентифицируемых элементов, входящих в состав исходного и модифицированного эластомера.

По характеру спектра РОР от исходной резины можно утверждать, что Zn, S, C входят в массив резины, на что указывают ступеньки соответствующих элементов. Пики N и O характеризуют присутствие этих элементов в тонком приповерхностном слое.

В осажденном покрытии, кроме основы металла, в состав входит ряд химических элементов Zn, S, O, C, H, рис.1. При этом на поверхности осаждаемого покрытия, обнаружен тонкий слой легких элементов, состав которого можно оценить как $C_xH_yO_z$ (где $x+y+z=100\%$). Поскольку покрытие на основе Zr получено в режиме трехэтапного осаждения, то из-за развакуумирования камеры, а также, возможно, других причин, концентрация элементов C, H, O непостоянна по толщине покрытия и варьируется в широком диапазоне значений, табл.1.

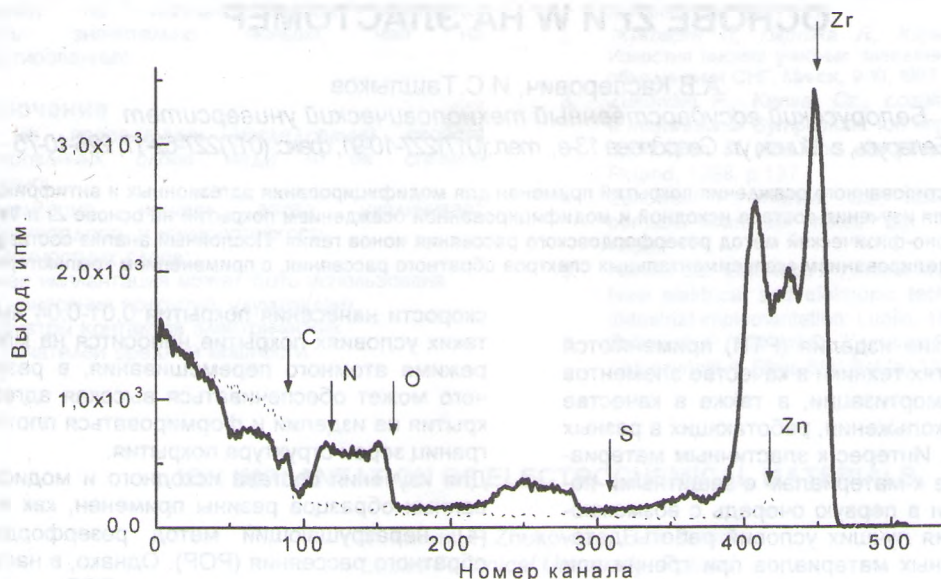


Рис. 1. Энергетические спектры POP ионов He^+ с $E_0=1.8$ МэВ от образцов: пунктир - исходная резина, сплошная линия - резина, модифицированная осаждением покрытия на основе Zr.

Концентрация Zr варьируется по толщине от 1.6 до 5.20 % . При этом качественное согласие в изменении концентрации элементов O и C с изменением концентрации металла наблюдается не во всей толщине покрытия. Изменения содержания H в покрытии имеют еще более сложный характер. Концентрация водорода увеличена в тех слоях, где меньше O и C. Мы полагаем, что атомы O, C, H входят в состав покрытия в процессе его осаждения из атмосферы остаточного вакуума, получаемого диффузионным масляным насо-

сом. Кроме указанных элементов, в составе покрытия идентифицируются Zn и S. Эти химические элементы входят в состав основы эластомера. Поэтому мы полагаем, что их появление в покрытии можно объяснить восходящей диффузией из материала основы в покрытие при радиационном воздействии ускоренных ионов Zr, assisting осаждение покрытий. Данные о послойном составе осажденного покрытия представлены в таблице 1.

Таблица 1. Содержание химических элементов в покрытии на основе циркония, осажденного на эластомер методом ИАНПУС, моделированное с применением компьютерной программы RUMP

Номер слоя	Толщина слоя, нм	Содержание химических элементов (%)					
		Zr	Zn	S	O	C	H
1	15	-	-	-	30.00	60.00	10.00
2	150	5.20	-	0.10	17.00	9.00	71.00
3	90	2.20	-	0.10	15.00	28.00	58.00
4	90	2.90	-	0.30	15.00	28.00	54.00
5	150	2.60	-	1.40	14.00	28.00	55.00
6	30	1.60	-	2.50	18.00	15.00	55.00
7	50	4.30	-	2.00	15.00	24.00	52.00
8	30	4.50	-	3.00	25.00	50.00	18.00
9	30	5.10	-	3.50	15.00	54.00	27.00
10	30	0.50	0.80	3.50	10.00	56.00	29.50
11	350	0.25	0.10	1.40	3.00	30.00	61.00
12	650	0.10	0.08	0.30	2.00	30.00	42.00
13	5000	0.08	0.05	0.30	0.50	54.90	39.00

Известно [6], что одним из наиболее важных факторов, отвечающим за хорошую адгезию покрытия к основе, является физическое сшивание расширением межфазной границы. Такое расширение связано с перемешиванием атомов Me и C (из резины) на границе покрытие/резина внутри каскадов атомных столкновений. Длина пробега ионов Zr в резине и страгглинг оценивались как 36 и 9 нм соответственно [7]. Это показывает, что на первом этапе ИАНПУС атомы металла могут проникать относительно глубоко в эластомер, обеспечивая увеличение адгезии нанесенного слоя к основе. Действительно, атомы Zr идентифицируются по всей глубине анализируемого слоя, что позволяет предположить включение дополнительно механизма диффузии циркония в резине при радиационном воздействии.

Но в случае эластомера, ситуация более сложная, потому что ускоренные ионы, которые допускают улучшение адгезии, могут одновременно также разрушать сетчатую структуру эластомера. Для определения влияния обоих факторов на адгезию покрытия к резине были проведены прямые измерения усилия отрыва. Результаты проведенных измерений представлены в таблице 2.

Таблица 2. Сила адгезии нанесенных методом ИАНПУС покрытий на основе металла к резине, измеренная с использованием Pin Pull Test метода

	Покрытия на основе		
	Исходный эластомер	Zr	W
Сила адгезии, Н/мм ²	2.2	3.0	1.2

Они свидетельствуют о том, что метод ИАНПУС позволяет обеспечить высокую адгезию к резине покрытия на основе Zr. В случае W ситуация противоположная. Отличие в силе адгезии покрытий на основе Zr и W представляется неожиданным. Это может означать, что низкая адгезия покрытий, основанных на W, обусловлена слабыми химическими или физическими связями на меж-

фазной границе. Поэтому можно полагать, что химическая природа металла в покрытии является существенным фактором для формирования химических связей с атомами резины, а следовательно, для управления адгезией покрытий к основе [6, 8]. Вместе с тем, следует отметить, что покрытия на основе как Zr, так и W, осаждаемые методом ИАНПУС, улучшают антифрикционные свойства резины [9].

IV. Заключение

С целью изменения эксплуатационных характеристик эластомера выполнено ионно-ассистированное осаждение покрытий на основе Zr и W на резину. Получено, что в результате модификации может обеспечиваться высокая или низкая адгезия покрытий к резине, зависящая от природы химического элемента. При моделировании состава мишени по программе RUMP установлено послонное распределение Zr и сопутствующих элементов O, C, H, S, Zn в осажденном покрытии; уточнен состав исходной резины, отличающийся от расчетной формулы.

Список литературы

1. Дудка А.Н., Начовный А.И., Буря А.И., Холодилов О.В. // Трение и износ.-1998.- Т.19, №3.- С.376-378.
2. Патент №2324 РБ «Способ нанесения покрытий».
3. Мазуркевич А.М., Ходасевич В.В., Углов В.В., Куцанов В.А., Серов А.Г., Понкратов В.В., Кобяк А.Г., Бобков В.В. // Вакуумная техника и технология. - 1991. - Т.1, №3. - С. 18-24.
4. Касперович А.В., Куликаускас В.С., Ташлыков И.С., Шадрухин М.Г. // Поверхность. - 1995. - №9. - С.54-57.
5. Doolittle L. RUMP User's Guide. Version 3.30. - 1985.
6. Wolf G.K. // Surf. Coat. Technol. - 1990. - P.43-44 920.
7. Ziegler J.F., Biersack J.P. and Littmark U., The Stopping and Range of Ions in Solids, Vol.1, Pergamon Press, New York, 1985, 321 p.
8. Lotfipour M., Packham D.E. and Turner T.M. // Surf. Interface Anal. - 1991 17 516.
9. Ташлыков И.С., Касперович А.В., Касперович В.И., Шадрухин М.Г. // Каучук и резина. - 1999. - №1. - С. 25-27.

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

A.V.Kasperovich, I.S.Tashlykov

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, mould release and mould fouling 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 adhesion. 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.