

В. В. Тульев, доцент; А. В. Касперович, доцент

## ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ, СТРУКТУРА И ФРИКЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОВЕРХНОСТИ РЕЗИНЫ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ ИОННО-АССИСТИРУЕМЫМ ОСАЖДЕНИЕМ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ Mo, W

Surface layer and the interface formed by self-ion assisted deposition (SIAD) of metal W-, Mo-based coatings on cured synthetic rubber. The SIAD modified surfaces were examined using RBS in conjunction with RUMP code simulation and X-ray photoelectron spectroscopy with the aim of better understanding the factors which influence on friction. In this study it was shown that the element W-, Mo-based coatings produced by means of SIAD have a complicate composition. Thin films deposited on rubber consist of W or Mo, C, O, H, S and Zn. The last one appears in the coatings due to outdiffusion of sulphur from rubber. Friction tests on Me ion-assisted deposited layers on rubber showed a substantial reduction of wear resistance. The improvement of the tribological behavior between the active sites on the 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 or pin due to the "wavy" structure of the coating surface.

**Введение.** В последнее время получили развитие методы ионно-плазменного нанесения упрочняющих, защитных, декоративных, проводящих, изолирующих и других покрытий на материалы и изделия. Актуальной проблемой является создание защитных покрытий на эластомере с целью увеличения износостойкости поверхности, снижения коэффициента трения, повышения стойкости к воздействию агрессивных сред, изменения смачиваемости поверхности. В данной работе изучался элементный состав, структура и износостойкость металлосодержащих покрытий, сформированных на резине марки 7-ИПР-1068.

**Основная часть.** Для осаждения покрытий на резину использовался метод ионно-ассистируемого осаждения металлосодержащих покрытий [1]. На резину осаждались покрытия на основе Mo и W. Плотность ионного тока при осаждении составляла  $\sim 4\text{--}5$  мкА/см<sup>2</sup>, интегральный поток ассистирующих ионов –  $2 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup>, ускоряющая разность потенциалов – 10 кВ. Осаждение происходило при вакууме в мишенной камере ( $\sim 10^{-2}$  Па).

Элементный состав и распределение элементов по глубине в модифицированных структурах исследовались с помощью метода резерфордовского обратного рассеяния (РОР) ионов гелия. На рис. 1 представлены спектры РОР ионов гелия, полученных от резины до и после ионно-ассистируемого осаждения покрытий на основе Mo. Соответствующие сигналы на спектре свидетельствуют о том, что осажденные покрытия содержат атомы молибдена, атомы технологических примесей – С и О. Источником С и О является летучая фракция вакуумного масла паромасляного насоса [2]. Для покрытий на основе W были получены аналогичные результаты.

Концентрационные профили распределения элементов по глубине строились на основе моделирования спектров РОР с использованием компьютерной программы RUMP [3].

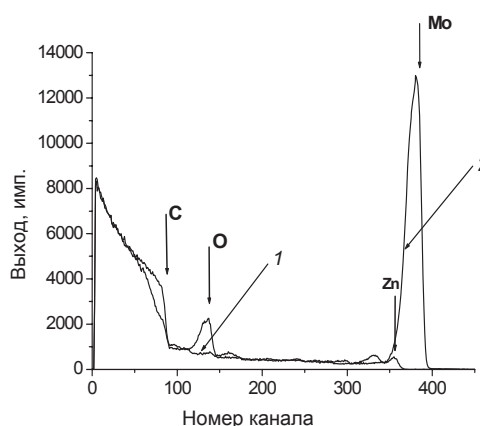


Рис. 1. Спектры РОР ионов гелия от резины до (1) и после (2) осаждения покрытий на основе Mo

На рис. 2 показаны концентрационные профили распределения компонентов по глубине в покрытии, сформированном на резине при осаждении W. Моделирование спектров РОР показало, что в состав покрытий входят атомы из подложки (резины) – H, C, N, S, Zn; атомы осажденного покрытия – W (Mo); а также атомы технологических примесей – С и О.

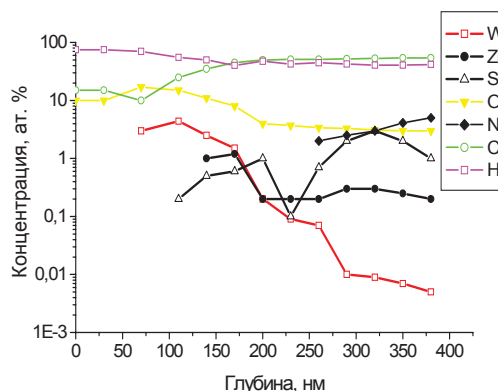


Рис. 2. Профили распределения компонентов по глубине в резине после осаждения покрытия на основе W

Анализ химических связей проводился на основании метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на электронном спектрометре Leybold WG с использованием  $MgK_{\alpha}$ -излучения. Послойный анализ образцов выполнялся с помощью травления ионами  $Ag^+$ . В качестве маркера для определения точного значения энергетической линии на спектре применялся сигнал  $Au_{4f}$ . Для анализа химических связей с участием атомов-компонентов сформированных покрытий была осуществлена обработка фотоэлектронных спектров по участкам, соответствующим определенной спектральной линии. Проводились вычитание фона и последующее разложение спектральной линии на составляющие с помощью функций Гаусса. Обработаны спектральные линии фотоэлектронов, эмитированных из соответствующих электронных состояний атомов  $C_{1s/2}$ ,  $O_{1s/2}$ ,  $W_{4f/2}$ .

На рис. 3 представлен фотоэлектронный спектр, снятый с глубины 10 нм покрытия. Результаты обработки спектров РФЭС от структур W – резина свидетельствуют о том, что по основным компонентам элементный состав, идентифицируемый этим методом, качественно согласуется с данными, полученными в независимых опытах с использованием метода РОР ионов гелия.

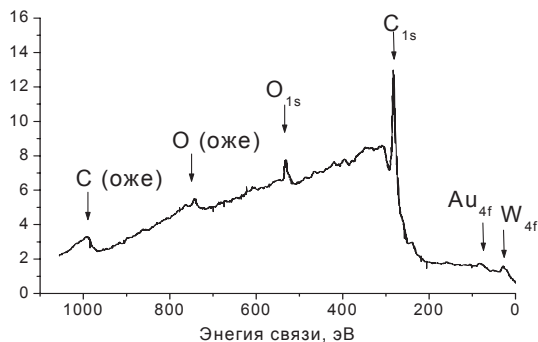


Рис. 3. Спектр РФЭС от резины после ионно-ассистированного осаждения покрытия на основе W

На рис. 4 показан спектр  $C_{1s}$  фотоэлектронов, снятый с поверхности покрытия. Спектр  $C_{1s}$  может быть разложен на две составляющие. Максимумы составляющих спектральных линий расположены соответственно в интервалах энергий связи: 282,9–283,6 и 283,9–284,0 эВ. Первая из них относится к графитоподобному углероду, вторая – к карбиду вольфрама WC [4]. Графитоподобный углерод в анализируемом слое составляет ~35%, остальное количество углерода в покрытии приходится на WC. Наличие этих составляющих характерно и для спектров, полученных при анализе более глубоких слоев покрытия.

На рис. 5 представлен спектр  $O_{1s}$  фотоэлектронов, снятый на поверхности покрытия.

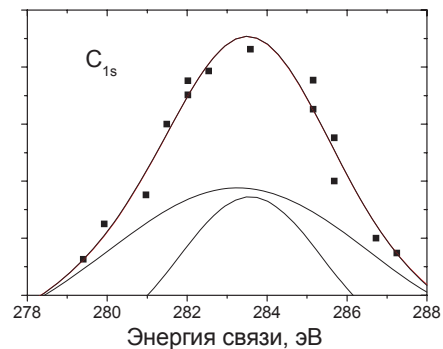


Рис. 4. РФЭС линии  $C_{1s}$ , полученной с поверхности резины, модифицированной ионно-ассистированным осаждением W

Спектр  $O_{1s}$  на поверхности образца может быть разложен на две составляющие с энергиями связи: 529,8–530,2 и 533,0–533,3 эВ. Первая из них может относиться к оксидам вольфрама  $WO_2$  и  $WO_3$ , вторая – к гидроксиду вольфрама  $WO_3H$  [4]. На оксиды вольфрама на поверхности приходится ~45% атомов кислорода.

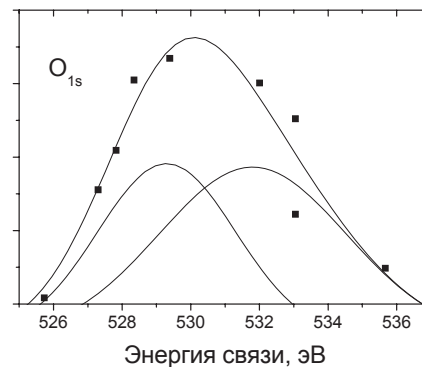


Рис. 5. РФЭС линии  $O_{1s}$ , полученной с поверхности эластомера, модифицированного ионно-ассистированным осаждением W

На рис. 6 показан фотоэлектронный спектр  $W_{4f}$ , снятый на глубине 10 нм того же покрытия, сформированного на эластомере. Спектр  $W_{4f}$  может быть разложен на три составляющие: 30,6–30,7, 35,5 и 36,1 эВ. Первая составляющая относится к металлическому вольфраму, вторая – к оксиду вольфрама  $WO_2$ , третья – к оксиду вольфрама  $WO_3$  [4]. Наличие этих составляющих характерно и для спектров, полученных при анализе других слоев покрытия. С увеличением глубины происходит суммарное изменение интенсивности сигнала, которая определяется концентрацией вольфрама в анализируемом слое, и интенсивностей отдельных составляющих. Причем на поверхности ~45% атомов вольфрама находится в металлическом состоянии, и с возрастанием глубины его содержание в этом состоянии несколько увеличивается.

Фрикционные характеристики поверхности модифицированной резины определялись на трибометре ТАУ-3М.

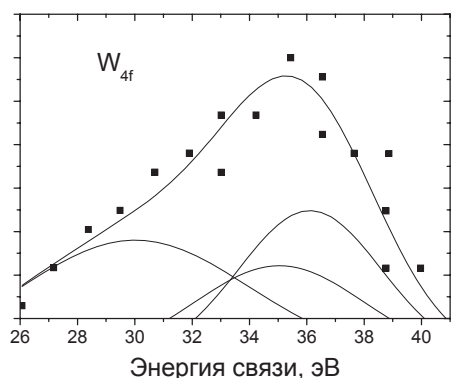


Рис. 6. РФЭС линии  $W_{4f}$ , полученной на глубине 10 нм покрытия на эластомере, модифицированного ионно-ассистируемым осаждением W

Для этого деструктивным методом изучались процессы разрушения исходной и модифицированной резины в результате сухого трения с ней стального штока при возвратно-поступательном движении. Результаты испытаний приведены на рис. 7.

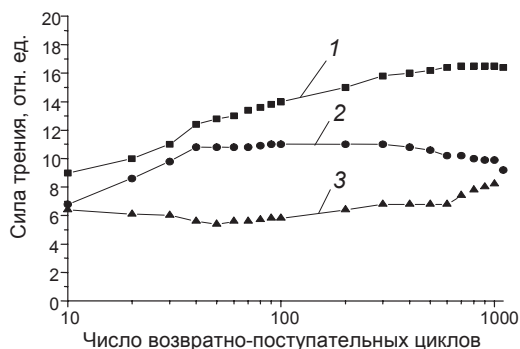


Рис. 7. Зависимость силы трения на поверхности исходной резины (1), резины с молибденовым (2) и вольфрамовым покрытиями (3) от числа возвратно-поступательных циклов

Сухое скольжение стержня по необработанной поверхности вызывает постоянное увеличение силы трения от 8,9 до 16,5 отн. ед. после 900 циклов (рис. 7, кривая 1) до момента разрушения резины. Подобное поведение резины с молибденовым покрытием наблюдается только на первой стадии скольжения, когда сила трения повышалась от 6,8 до 11,0 отн. ед. после 50 возвратно-поступательных циклов (рис. 7, кривая 2), но затем она остается постоянной до 300 циклов и медленно начинает снижаться до 9 отн. ед., что составляет величину 0,5 относительно исходной резины после 1000 циклов испытаний. Сила трения резины с осажденным покрытием на основе вольфрама при перемещении по ней стального стержня медленно уменьшается до 0,9 от начального значения 6 отн. ед. после 40–50 циклов скольжения (рис. 7, кривая 3), а затем этот параметр начинает медленно и постоянно увеличиваться до 9 отн. ед. после 1000 испытательных циклов.

Сила трения для резины с молибденовым и вольфрамовым покрытиями после 1500 циклов перемещения стержня сходна и достигает 0,55 от силы трения необработанной резины при таких же условиях испытания. Это показывает снижение износа резины даже после разрушения осажденного на нее покрытия.

При элементном анализе сформированных покрытий на резине было установлено, что приповерхностные слои полученных структур содержат 10–20 ат. % углерода и 20–30 ат. % кислорода, а также ~20–50 ат. % водорода. Поэтому покрытие, осажденное методом ионно-ассистируемого осаждения, можно рассматривать как пленку – аналог твердой смазки [5].

**Закключение.** Исследования поверхностных структур, полученных ионно-ассистируемым осаждением покрытий на основе Mo и W на резину марки 7-ИПР-1068, показали, что на поверхности образцов формируются покрытия, содержащие атомы осажденного покрытия (Mo, W), атомы технологических примесей (C, O), атомы из подложки (H, C, N, S, Zn). При этом установлено, что создаваемые покрытия содержат металлический W (Mo), углерод в виде графита, соединения углерода и водорода, а также карбиды и оксиды осаждаемых металлов.

Обнаружено, что поверхность резины с покрытиями на основе Mo и W обладает повышенной износостойкостью по сравнению с поверхностью исходной резины. Сила трения на поверхности модифицированной резины достигает 0,50–0,55 от силы трения на поверхности необработанной резины. Причиной повышенной износостойкости является формирование ионно-ассистируемым осаждением на поверхности резины покрытий – аналогов твердой смазки.

## Литература

1. Esinger, W. Low energy ion assist during deposition – an effective tool for controlling thin film microstructure / W. Esinger // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. – 1997. – Vol. B127–128. – P. 796–808.
2. Тульев, В. В. Изучение состава покрытий, полученных ионно-ассистируемым осаждением хрома на подложки из алюминия, стали и кремния, ядерно-физическими методами и компьютерным моделированием / В. В. Тульев, И. С. Ташлыков // Физика и химия обработки материалов. – 2005. – № 3. – С. 54–57.
3. Doolittle, L. R. A semiautomatic algorithm for rutherford backscattering analysis / L. R. Doolittle // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. – 1986. – Vol. B15. – P. 227–234.
4. Нефедов, В. И. Рентгеноэлектронная и фотоэлектронная спектроскопия: справочник / В. И. Нефедов. – М.: Химия, 1984. – 256 с.
5. Materials and Processes for Surface and Interface Engineering / ed. Y. Pauleau. – Netherlands: Kluwer Acad. Publ, 1995. – 664 p.