

УДК 539.211:537.534

Композиционный состав Ti и Mo покрытий, осаждаемых на эластомер в условиях облучения собственными ионами

© 1999 А.В.Касперович, И.С.Ташлыков

Белорусский государственный технологический университет, Минск
Поступила в редакцию

Метод ионно-ассистированного осаждения покрытий применен для модифицирования адгезионных и антифрикционных свойств резины. Для изучения состава исходной и модифицированной осаждением покрытий на основе Mo и Ti резины использовали метод резерфордского обратного рассеяния ионов гелия. Послойный анализ состава покрытий проводили с помощью моделирования экспериментальных спектров обратного рассеяния по программе RUMP.

Surface layer and interface formed by self-ion assisted deposition (SIAD) of Ti and Mo on vulcanized synthetic rubber are examined by means of RBS technique and computer simulation 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.

Введение

Одним из путей повышения работоспособности резиновых деталей, широко применяемых как в герметизирующих устройствах, так и в узлах трения, является улучшение антифрикционных свойств и износостойкости резины. Для снижения износа и предотвращения разрушения манжет в состав резины традиционно вводят антифрикционные наполнители: фторопласты, графиты, дисульфид молибдена, углеволокнистые наполнители и др. Также осуществляют химическую модификацию поверхности резины [1]. Однако применение этих методов может приводить к ухудшению прочностных, упругих и некоторых других свойств резины [2].

Для модифицирования некоторых свойств эластомера было предложено применять вакуумное

осаждение покрытий, не изменяющих объемные механические свойства резины. При этом для улучшения адгезии покрытий к поверхности эластомера их нанесение сопровождалось ионным ассистированием в условиях саморадиации (ИАНПУС) [3]. С использованием этого метода на эластомер марки 7-ИРП-1068-24 (ГОСТ 8752-79) наносились покрытия из молибдена и титана.

Методика эксперимента

Эксперименты по ИАНПУС проводились с использованием вакуумного резонансного дугового источника [4]. Этот тип ионного источника с электродами, изготовленными из материала наносимого покрытия, позволяет получить поток ионов металла (Me) и нейтральных атомов (A). 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 составляло в разных экспериментах от 0,1 до 0,3 при значении скорости нанесения покрытия 0,01-0,04 нм/с. В таких условиях покрытие наносится на мишень в режиме атомного перемешивания, в результате чего может обеспечиваться высокая адгезия покрытия и формироваться плотная структура покрытия.

Для изучения состава исходного и модифицированных образцов резины в данной работе применялся, как и ранее [5], неразрушающий метод резерфордского обратного рассеяния (РОР) ионов гелия с $E_0 = 1,8$ МэВ с энергетическим разрешением детектирующей системы 17 кэВ. Количественный послойный анализ состава покрытий, осажденных методом ИАНПУС, проводили с использованием компьютерной программы моделирования спектров RUMP [6].

Результаты и обсуждение

Известно, что свойства поверхности зависят от ее состава, структуры, а также содержания примесей и их химического состояния. На рис. 1 представлены экспериментально полученные спектры РОР ионов гелия от образцов резины в исходном состоянии и модифицированной ионно-ассистированным осаждением Мо. Стрелками на спектрах отмечены положения сигналов от идентифицируемых элементов, входящих в состав исходного и модифицированного эластомера при условии их нахождения на поверхности образца.

По характеру спектра РОР от исходной резины можно утверждать, что в состав резины входят Zn, S, C, на что указывают ступеньки соответствующих элементов. Незначительные пики от S, и Zn свидетельствуют о некотором повышении концентрации этих элементов в тонком слое исходной резины. Пики N и O на пунктирном спектре характеризуют

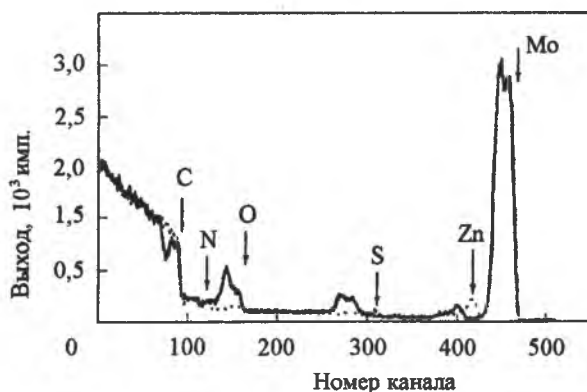


Рис.1. Энергетические спектры РОР ионов He^+ с $E_0 = 1,8$ МэВ от образцов исходной резины (пунктир) и резины, модифицированной осаждением покрытия на основе Мо (сплошная линия).

присутствие этих элементов только в тонком приповерхностном слое образца. По данным компьютерного моделирования состав исходной резины соответствует формуле $\text{H}_{39,7}\text{C}_{54,9}\text{N}_{5,0}\text{O}_{0,1}\text{S}_{0,1}\text{Zn}_{0,2}$.

В состав осажденного покрытия кроме основного металла входит ряд химических элементов: Zn, S, O, N, C, H (рис.1, табл.1).

Концентрация Мо в осажденном на резину покрытии варьируется по толщине от 1,9 до 5,2 ат.%. Почти по всей толщине покрытия наблюдается качественное согласие в изменении концентрации элементов O и C с изменением концентрации металла. Изменение содержания H в покрытии носит более сложный характер, однако проявляется общая тенденция к увеличению концентрации водорода в слоях с более низким содержанием O и C. Мы полагаем, что атомы O, C и H попадают в состав покрытия в процессе его осаждения из атмосферы остаточного вакуума, получаемого диффузионным масляным насосом. Кроме указанных элементов в

Таблица 1

Содержание химических элементов в покрытии на основе молибдена, осажденного на эластомер методом ИАНПУС, моделированное с применением компьютерной программы RUMP

Номер слоя	Толщина слоя, нм	Глубина от поверхности, нм	Содержание химических элементов, %						
			Mo	Zn	S	O	N	C	H
1	60	60	2,00	—	0,08	8,00	1,50	49,00	39,42
2	60	120	4,00	—	0,08	9,00	2,00	23,00	61,92
3	60	180	1,90	—	0,20	13,00	2,00	22,00	60,90
4	60	240	5,20	0,70	0,60	17,00	6,00	40,00	30,50
5	40	280	0,40	0,26	1,50	6,00	5,00	48,00	38,84
6	30	310	0,20	0,30	1,80	4,00	5,00	49,00	39,70
7	30	340	0,08	0,23	1,90	2,50	5,00	50,00	40,29
8	30	370	0,07	0,21	0,80	2,20	5,00	51,00	40,72
9	30	400	0,05	0,20	2,00	2,10	5,00	52,00	38,65
10	30	430	0,02	0,20	2,80	2,00	4,00	55,00	35,98
11	30	460	0,02	0,15	1,80	1,00	4,00	55,00	38,03
12	30	490	0,01	0,12	1,00	1,00	4,00	55,00	38,87
13	5000	—	—	0,10	0,30	0,4	5,00	56,00	35,00

составе покрытия обнаружены Zn и S. Так как эти химические элементы входят в основу эластомера, то можно полагать, что их появление в покрытии обусловлено восходящей диффузией из материала основы. Таким образом, экспериментально определено, что радиационное воздействие ускоренных ионов Mo, ассистирующих осаждение покрытий на резину, способствует взаимопроникновению компонентов в области межфазной границы подложка-пленка. Известно [7], что одним из наиболее важных факторов, отвечающим за хорошую адгезию покрытия к основе, является физическое сшивание за счет расширения межфазной границы. Такое расширение связано с перемешиванием атомов Me и S из резины на границе покрытие/резина внутри каскадов атомных столкновений. Длина пробега ионов Mo в резине и страгглинг оценивались как 36 и 9 нм соответственно [8]. Это показывает, что на первом этапе ИАНПУС атомы металла могут проникать относительно глубоко в эластомер, обеспечивая увеличение адгезии нанесенного слоя к основе. Действительно, атомы Mo идентифицируются по всей глубине анализируемого слоя, что позволяет предположить кроме каскадного перемешивания механизм диффузии молибдена в резине при радиационном воздействии.

Следует отметить, что при радиационном воздействии на эластомер изменение структуры резины изучено недостаточно. Облучение ускоренными ионами, которое способствует улучшению адгезии тонких пленок к твердым подложкам, может одновременно разрушать сетчатую структуру эластомера. Поэтому для определения влияния обоих факторов на адгезию покрытий к резине были проведены прямые измерения усилия отрыва. Результаты проведенных измерений представлены в табл.2.

Они свидетельствуют о том, что метод ИАНПУС позволяет обеспечить высокую адгезию к резине покрытия на основе Mo. В случае Ti ситуация противоположная. Отличие в адгезии покрытий на основе Mo и Ti представляется неожиданным. Низкая адгезия покрытий на основе Ti обусловлена, возможно, слабыми химическими или физическими связями на межфазной границе. Поэтому можно полагать, что химическая природа металла в

Таблица 2

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

Сила адгезии, Н/мм ²	Покрытия на основе		
	Исходный эластомер	Mo	Ti
	2,2	3,60	0,25

покрытии является существенным фактором, определяющим формирование химических связей с атомами, входящими в состав резины, что позволяет управлять адгезией покрытий [7,9]. Следует отметить, что покрытия на основе и Mo и Ti, осаждаемые методом ИАНПУС, улучшают антифрикционные свойства резины [10].

Выводы

Для модифицирования эксплуатационных характеристик эластомера проведено ионно-ассистированное осаждение на резину покрытий на основе Mo и Ti. В зависимости от природы осаждаемого химического элемента обеспечивается высокая или низкая адгезия покрытий. С помощью программы RUMP установлено послойное распределение Mo и сопутствующих элементов H, C, N, O, S, Zn в осажденном покрытии; уточнен состав исходной резины, отличающийся от расчетной формулы.

Литература

1. Тугорский И.А., Потапов Е.Э., Шварц А.Г. Химическая модификация эластомеров. М.: Химия, 1993, 304 с.
2. Юровский В.С., Краснов А.П., Афоничева О.В., Коморницкий-Кузнецов В.К., Паскина Т.И. Совершенствование рецептуры резиновых смесей для теплостойких уплотнителей. Каучук и резина, 1999, №1, с.23-24.
3. Ташлыков И.С., Белый И.М. Способ нанесения покрытий. Белорусский государственный технологический университет. Патент №2324 (РБ). 16.03.1998.
4. Мазуркевич А.М., Ходасевич В.В., Углов В.В и др. Создание технологии и оборудования для ионно-лучевой модификации инструмента, деталей, штампов, пресс-форм и т.п. ионами средних энергий. Вакуумная техника и технология, 1991, т.1, №3, с.18-24.
5. Касперович А.В., Куликаускас В.С., Ташлыков И.С., Шадрухин М.Г. Послойный анализ состава металлопокрытий на эластомере методом POP ионов гелия. Поверхность, 1995, №9, с.54-57.
6. Doolittle L.R. A semiautomatic algorithm for Rutherford backscattering analysis Nucl.Instrum.Meth., 1986, B15, p.227-234.
7. 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.
8. Ziegler J.F., Biersack J.P., Littmark U. The stopping and range of ions in solids. V.1. New York, Pergamon Press, 1985, 321 p.
9. Lotfipour M., Packham D.E., Turner T.M. Interfacial layers and adhesion in the moulding of nitrile rubber. Surf.Interface Anal., 1991, v.17, p.516-518.
10. Ташлыков И.С., Касперович А.В., Касперович В.И., Шадрухин М.Г. Поверхностная модификация резины осаждением покрытий. Каучук и резина, 1999, №1, с.25-27.