

Формирование покрытий на резинотехнических изделиях в вакууме

Направленное регулирование свойств резин путем поверхностной модификации осуществляется как с использованием реакционно-способных химических соединений, так и посредством различного рода физических воздействий [1]. В последнее время достигнут существенный прогресс в плазмохимической модификации поверхности полимеров. Для этого применяется низкотемпературная плазма, получаемая действием электрического разряда, например тлеющего или коронного, на газ. Эта плазма представляет собой сильно ионизированный газ, который состоит из электронов, ионов разного знака, атомов и молекул в основном и возбужденном состояниях и является сильным источником УФ-излучения. Плазма тлеющего разряда является низкотемпературной и не вызывает сильного нагревания поверхности полимера при обработке. Температура тяжелых частиц в плазме - атомов, молекул, радикалов или ионов - на несколько порядков по величине меньше температуры электронов. Все компоненты плазмы оказывают сильное физическое воздействие на поверхность полимера. Поверхность подвергается физическому или химическому травлению, а также воздействию активных частиц плазмы, инициирующих химические процессы разрыва и образования связей. Это приводит к изменению химического состава поверхностного слоя и его структуры. Характер превращений на поверхности сильно зависит от свойств и параметров тлеющего разряда, а также от вида газа, используемого для получения плазмы - начиная с благородных газов и кончая воздухом и углекислым газом. Плазма инертных газов химически неактивна и вызывает только ионизацию молекул и распыление материала или физическое травление, и не вызывает химических реакций. Такие газы, как O₂, N₂, CF₄ образуют химически активную плазму, которая вызывает как физическое, так и химическое травление. Во ВНИИОФИ и ИХФ АН СССР был разработан способ снижения трения и адгезии резин [2], заключающийся в плазмохимической поверхностной прививке тонких слоев (от монослоев до 5 мкм) фторорганических соединений [3, 4], которые обладают низким коэффициентом трения и широким температурным диапазоном использования [5, 6]. В результате плазмохимической обработки, которая оставляет практически без изменения объемные свойства резин (в данной работе [2] на основе каучуков БНКС-26, СКФ-26, СКТФТ-50 и СКТВ), на поверхности резин образуется прочно привитый слой фторорганических соединений. Схема получения резин с антифрикционным покрытием состоит из следующих стадий: • очистки в вакууме; • инициирования активных центров на поверхности резины и мономеров газовой фазы; • прививки мономера; • наращивания слоев. Результатом данной технологии [2] является существенное снижение значения коэффициента трения, вследствие изменения адгезионного взаимодействия резин на основе каучуков БНКС-26 и СКФ-26. Прочность сцепления прививаемой

пленки с резиной при плазмохимической модификации зависит от химических и текстурных факторов, а также от модуля упругости резины. Наиболее предпочтительны высокомодульные резины с достаточно равномерным однородным рельефом поверхности. В работе [7] сообщается о разработанном в Институте ЭПХФ РАН методе и технологии, на его основе, поверхностного плазменно-химического модифицирования вулканизированных РТИ. Разработанная технология позволяет существенно снизить коэффициент трения РТИ в паре с металлами и другими конструкционными материалами. В работе [8], были изучены свойства резин на основе БНКС-26М стандартного состава, подвергнутых бромированию и обработке высокочастотным тлеющим разрядом (ВЧТР). В результате было установлено, что упруго-прочностные свойства резины существенно не изменяются, твердость по Шору А возрастает на 4-6 единиц, уменьшается способность резины к набуханию, снижаются антифрикционные характеристики (коэффициент трения, температура в зоне контакта, износ). Причем, более значительное изменение вышеперечисленных свойств, наблюдается у бромированных резин. Во время обработки ВЧТР или бромирования протекает процесс дополнительного структурирования тонких приповерхностных слоев резины. Одновременно изменяется и их химический состав - появляются привитые группы Br (при бромировании) и увеличивается количество различного рода кислородсодержащих функциональных групп) при ВЧТР. Другими словами, образование на поверхности резины модифицированного слоя вызывает изменение ее упругих свойств - увеличение модуля упругости и жесткости. Результаты микроскопического и гравиметрического анализа (изменение массы образцов до и после истирания [9]) свидетельствуют о том, что независимо от способа обработки толщина модифицированного слоя составляет 40-80 мкм. В работе [10] проведено сравнительное исследование влияния режимов обработки резин на основе бутадиен-нитрильного каучука БНКС-26 в плазме ВЧТР на физико-механические и фрикционные свойства. Установлено, что при довольно продолжительном воздействии ВЧТР на поверхность резин, условная прочность при растяжении не изменяется, удлинение после разрыва уменьшается незначительно (на 10%), существенно возрастает твердость по Шору (на 8%). Отмечено некоторое уменьшение эластичности, относительной остаточной деформации сжатия, набухания в среде бензин-бензол. Увеличение мощности разряда приводит к более интенсивному протеканию процессов структурирования, приводящих к перевулканизации резин при одновременной интенсификации процессов термического старения по всему объему. При этом введение в состав резин малых добавок насыщенных фторуглеродов не влияет на физико-механические свойства резин. В результате обработки поверхности наблюдается увеличение гидрофильности поверхности (краевой угол смачивания уменьшается). Это связано, по-видимому, с окислением поверхности резин. Фрикционные

испытания показали, что после обработки резин имеет место заметное (в 2-3 раза) снижение коэффициента трения, повышение твердости поверхностного слоя. В процессе трения происходит монотонное увеличение коэффициента трения, что свидетельствует о постепенном срабатывании модифицированного слоя. В работе [11] исследовали влияние обработки ВЧТР на физико-механические и фрикционные характеристики резин из БНКС 26, содержащих 45 массовых частей техуглерода ПМ 75. ВЧТР создавали в газовых средах типа воздушная смесь (ВЧТР 1), аргон (ВЧТР 2) и фреон (ВЧТР 3). Воздействие ВЧТР сводится к бомбардировке поверхности материала ионами соответствующих газов, электронами с определенной энергией, а также к УФ облучению с определенной энергией. Условная прочность при растяжении, относительное удлинение, сопротивление раздиру практически не изменяются. Но твердость возрастает на 8%. Несколько уменьшается относительная остаточная деформация и набухание в агрессивных средах. Обработка в режимах ВЧТР 1 и ВЧТР 2 приводит к уменьшению краевого угла смачивания поверхности образцов водой, а ВЧТР 3 - к увеличению. Увеличение угла смачивания при ВЧТР 3 является следствием повышения общей концентрации кислородсодержащих групп, находящихся на поверхности образцов. Изменение краевого угла при обработке ВЧТР 2 объясняется реакциями свободных радикалов с кислородом после обработки, а ВЧТР 1 - все вышеперечисленные процессы протекают в процессе модификации. Изменение твердости авторы работы [11] объясняют протеканием дополнительных процессов структурирования в приповерхностных слоях резины. Все вышеперечисленные явления вызывают существенное изменение поверхностной активности резин, что сказывается на их фрикционных свойствах, в частности, на коэффициенте трения. Так, при увеличении времени обработки коэффициент трения снижается как при ВЧТР 3, так и при ВЧТР 2. С увеличением давления до 30 Па при ВЧТР 1 и -3 уменьшается коэффициент трения, а при ВЧТР 2 наблюдается некоторое возрастание. Дальнейшее увеличение давления мало влияет на коэффициент трения. Полученные результаты объясняются авторами [11] тем, что в случае применения ВЧТР 2 образцы подвергаются только физическому воздействию заряженных частиц и УФ, а при использовании ВЧТР 1 и ВЧТР 3 добавляется еще и химическое воздействие за счет диссоциации молекулярных газов с образованием высокореакционных радикалов: кислорода, фреона и высоких концентраций колебательно возбужденных частиц. При этом происходит значительная интенсификация поверхностного воздействия, что и приводит к уменьшению коэффициента трения. В последние годы для различных узлов трения активно стали применять вакуумные ионно-плазменные покрытия [12], обладающие рядом преимуществ как в трибологическом, так и технологическом аспектах. Научно-исследовательские работы, проводимые в Институте машиноведения АН РФ, показали перспективность использования вакуумных

ионно-плазменных покрытий для упрочнения колец торцовых уплотнений [13]. Основное достоинство вакуумных ионно-плазменных методов, как отмечают авторы, это возможность создания весьма высокого уровня физико-механических свойств материалов в тонких поверхностных слоях, получение плотных, “чисто” керамических покрытий, недостижимое традиционными методами. Положительным свойством таких методов является возможность обеспечения высокой адгезии и равномерности покрытий по толщине на большой площади основы, варьирование состава покрытия в пределах одного технологического цикла благодаря изменению парциального давления реакционно способного газа или состава распыляемой мишени, обеспечение чистоты поверхности покрытий. Экономическая эффективность технологии связана с весьма малым расходом компонентов, входящих в состав модифицированного поверхностного слоя (покрытия), который, составляя доли объема деталей, позволяет увеличивать срок их работоспособности во много раз. Большое достоинство вакуумной ионно-плазменной технологии - экологическая чистота производственного цикла. В работе [14] был проведен сравнительный анализ износостойкости слоев, полученных различными методами плазменно-дуговой технологии: плазменной наплавкой и напылением с газопламенным и микроплазменным оплавлением. Для этого на цилиндрическую поверхность металлоизделия наносили самофлюсующийся никелевый сплав ПН77Х16СЗРЗ (твердый раствор на основе никеля, никелевой эвтектики и кристаллических включений карбидов, боридов и карбоборидов) толщиной ~2 мм. Испытания на изнашивание проводили по схеме диск-колодка в среде бурового раствора. Контртелом служила прокладка, изготовленная из резины марки ИРП-1226. В результате проведенных исследований установлено, что износостойкость резинометаллических пар трения существенно зависит от технологии нанесения и оплавления покрытий из самофлюсующихся сплавов. Следует подчеркнуть, что плазменно-напыленные покрытия обеспечивают значительное повышение износостойкости по сравнению с покрытиями, полученными наплавкой, при работе их в условиях трения скольжения по резиновому контртелу. Это связано с различиями в структуре наплавленного и напыленного материалов. В частности, установлено, что в паре с наплавленными деталями имеет место микрорезание поверхности резины, тогда как в паре с напыленными деталями износ резины носит усталостный характер, а микрорезание практически отсутствует. В вакуумной технологии формирования полимерных покрытий в настоящее время определились два принципиально различных подхода. Первый подход предполагает использование в качестве исходных компонентов покрытия мономеров или димеров, которые вводятся в замкнутый объем [15]. Полимеризация газов осуществляется путем энергетического воздействия на адсорбированные частицы. Для этих целей используются электроны, тлеющий разряд, УФ излучение. Такая технология

требует применения сложных систем напуска газа, использования специальных источников активационного воздействия. Формирование пленок происходит с низкой скоростью роста и в их объеме образуется высокая концентрация низкомолекулярных частиц, что отрицательно сказывается на эксплуатационных характеристиках получаемых покрытий [15]. Второй подход, имеющий одинаковую с вакуумной металлизацией технологическую схему, более прост. Он заключается в использовании полимера в качестве исходного материала. Под действием потока электронов, ионов лазерного излучения или в результате нагрева в вакууме полимер разрушается (диспергируется) с образованием летучих продуктов [16, 17]. Продукты разрушения поступают на поверхность подложки и на ней создаются условия для вторичной полимеризации. Следует указать, что лазерная и электронно-ионно-плазменная технологии формирования полимерных покрытий в сравнении с известными методами полимеризации из газовой фазы обладают рядом преимуществ. Прежде всего, с помощью данных технологий удастся нанести на поверхность изделия пленки, обладающие высокими эксплуатационными свойствами при толщине 2-8 мкм [16, 17]. При этом не существует принципиальных трудностей формирования покрытий из практически любых полимеров. Более того, проводя совместное одновременное распыление различных полимеров или полимеров и металлов, представляется возможным получение сополимеров, металлоорганических полимеров и других сложных соединений. Вместе с тем, до недавнего времени лазерная и электронно-ионно-плазменная технологии не получали должного практического применения. Это объясняется тем, что при реализации этой технологии протекают сложные физико-химические процессы, во многом еще не понятые. В последние годы ионно-лучевое воздействие на твердое тело стало объектом интенсивного изучения, что связано, в первую очередь, с все возрастающим практическим применением ионной имплантации. Ионная имплантация является гибким и эффективным инструментом инженерии как поверхности твердых тел [19-25], так и полимеров [26], позволяющим управлять свойствами изделий. Принципиальное значение имеет возможность создания в материалах карбонизированного поверхностного слоя, твердость которого превышает твердость нержавеющей стали и сопоставима с твердостью алмазоподобных пленок. В работе [27] показано, что при ионной имплантации термопластов бором увеличивается твердость модифицированной поверхности, а также изменяются износ и фрикционные свойства термопластов в зависимости от типа полимера и дозы имплантируемого элемента. Рассмотренные методы модификации поверхности резин позволяют выделить следующие общие недостатки: частичное структурирование приповерхностных слоев резины, что приводит к преждевременному старению; недостаточная адгезионная устойчивость наносимых покрытий к подложке; многостадийность процессов модификации; сравнительно большой расход модифицирующих материалов.

Осаждение покрытий в вакууме в условиях ионно лучевого ассистирования За последние десятилетия учеными предложено несколько методов ионно-ассистированного нанесения покрытий (ИАНП) [28]. 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. При реализации данной технологии можно контролировать следующие параметры процесса: энергию ионов; тип ионов; угол падения пучка ионов; давление газа в мишенной камере; интенсивность ионов и скорость нанесения покрытия (эти два фактора представляют собой отношение плотности потока ионов (I) к плотности потока нейтральных атомов (A)). Методы ИАНП [28] отличаются друг от друга в основном применением ионных источников разного типа. При реализации метода ИАНП один ионный источник генерирует поток частиц, необходимых для осаждения покрытия, а другой - генерирует ионы, бомбардирующие осаждаемое покрытие. Для осаждения покрытий используют как ионы с низкой энергией (100 эВ-2 кэВ), так и с высокой (до 30 кэВ). Высокоэнергетическую бомбардировку в основном используют при модификации металлов и керамик [29, 30], а при модификации оптических систем и полупроводников используют обработку низкоэнергетическими пучками ионов. ИАНП может осуществляться под воздействием пучка химически активных ионов или в условиях содержания активного газа в мишенной камере. В первом случае состав покрытия зависит от соотношения потока ионов к потоку атомов (I/A), а во втором случае - от I/A и давления газа [31, 32]. Количество вводимых примесей в осаждаемое покрытие зависит от рабочего давления в вакуумной камере и от потока бомбардирующих ионов. Их контроль весьма важен вследствие того, что примеси способны воздействовать на адгезию покрытия к подложке, а также на структуру покрытия, напряжения в покрытии и на его твердость. Исследования показывают, что значение энергии ионов и I/A оказывают сильное влияние на структуру покрытия. Методы ИАНП позволяют получать покрытия с высокой адгезионной устойчивостью к подложке. Наиболее важными факторами, отвечающими за высокую или низкую адгезию покрытий к материалу основы являются:

- образование физических и химических связей на границе раздела;
- “физическое сшивание” расширением границы раздела фаз;
- наличие вредных примесей в составе покрытий;
- радиационная деструкция структуры полимеров;
- наличие внутренних напряжений в покрытии.

Эти факторы при ионной бомбардировке могут привести либо к активации связей и преимущественно к введению примесей, либо при ионно-лучевом перемешивании, - к расширению границы раздела и образованию новых фаз. Активация образования физических и химических связей - наиболее важный

механизм для увеличения адгезии металлов к полимерам [33, 34]. В работе [88] показано, что адгезия слоев меди на полимерах, композитах и стеклоподобном углероде значительно увеличивается при ионно-лучевом перемешивании и ИАНП. Методы ИАНП позволяют получать антикоррозионные и антифрикционные покрытия [36-39]. Однако им присущ ряд недостатков. Во-первых, техническую реализацию ИАНП усложняет необходимость использования нескольких источников ионов и осаждаемого материала. По этой же причине возникают геометрические ограничения при обработке изделий разной формы. И, во-вторых, использование для облучения ионов инертных газов можно рассматривать принципиальным недостатком метода, потому что захват аргона в покрытие (его концентрация, как установлено экспериментально, может достигать 10-15 ат. % [40]), способствует деградации свойств покрытий, а, следовательно, модифицированных поверхностей изделий и материалов в процессе их использования. В связи с этим, актуальным представляется процесс ионно-ассистированного нанесения покрытий на поверхность резины и изделий из нее в условиях саморадиации (ИАНПУС) [41], в котором радиационное ассистирование обеспечивается ускоренными ионами элемента-основы покрытия. В отличие от ИАНП этот способ осаждения покрытий позволяет избавиться от введения нежелательных примесей (атомов благородных газов) в состав покрытия и модифицировать поверхность изделий с целью улучшения эксплуатационных свойств [41-45]. Более того, расчеты показывают, что плотность энергии, выделенной в каскаде атомных столкновений, в этом методе может достигать ~ 20 эВ/ат. Поэтому предполагается, что оба эффекта: отсутствие примесей благородных газов в структуре, поскольку ионное ассистирование осуществляется ионами металла, и увеличение плотности выделенной энергии при ионном ассистировании в условиях саморадиации, могут синергетически повлиять на свойства материалов, модифицируемых методом ИАНПУС