

УДК 620.22, 539.231, 539.32, 620.179.112

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОЙ РЕЗИНЫ АЗОТ- И ФТОРСОДЕРЖАЩИМИ УГЛЕРОДНЫМИ ПОКРЫТИЯМИ

М.А. ПОПОВА¹⁺, А.М. ДВОРАК^{1,2}, И.В. РЯЗАНОВ², В.П. КАЗАЧЕНКО^{1,2}

¹Белорусский государственный университет транспорта, ул. Кирова, 34, 246653, г. Гомель, Беларусь

²Государственное предприятие «Научно-технологический парк БНТУ «Политехник», ул. Я.Коласа, 24, к. 34/1, 220013, г. Минск, Беларусь

Показано, что углеродные покрытия, полученные из плазмы импульсного дугового разряда с катодом из графита в среде азота и фреона, содержали 7,5 ат.% азота и 28,4 ат.% фтора в химически связанном состоянии. Наличие атомов азота и фтора привело к изменению механических, триботехнических свойств, повлияло на размер блоков в покрытиях, нанесенных на поверхность бутадиен-нитрильной резины. Углеродные покрытия на резине существенно уменьшили коэффициент трения и изменили механизм изнашивания, увеличили стойкость резины к воздействию гидравлического масла.

Ключевые слова: резина, углеродные покрытия, механические и триботехнические свойства, масло-стойкость.

Введение

Распространенной причиной потери работоспособности гидро- и пневмосистем машин и механизмов является выход из строя уплотнительных элементов герметизирующих устройств, призванных обеспечить минимальную утечку рабочей среды в широком диапазоне температур и давлений.

Для изготовления уплотнительных элементов широко применяются резины на основе бутадиен-нитрильного каучука. Из-за высоких значений коэффициента трения, в узле трения развиваются температуры, приводящие к старению резины. Старение резины проявляется в повышении твердости и потере эластичности, что приводит к потере герметичности. Нарушение плотности контакта уплотнительного элемента с уплотняемыми поверхностями может также произойти в результате воздействия на него жидкости. Вымывание из резины пластификаторов, добавляемых для сохранения ею упругости при низких температурах, может привести к значительному уменьшению объема резины и ее усадке [1].

Поверхностное модифицирование эластомеров [2] и, в частности, углеродными покрытиями, которые обладают низким коэффициентом трения, высокой твердостью и химической инертностью [3], нашло применение при обработке резин и резинотехнических изделий [4–8]. Интерес для изучения представляют углеродные покрытия, содержащие

химические элементы, влияющие на механические, адгезионные, триботехнические свойства покрытий.

Цель работы — исследовать химический состав, механические, триботехнические свойства, структуру углеродных покрытий, сформированных на бутадиен-нитрильной резине из плазмы импульсного дугового разряда с катодом из графита в среде азота и фреона.

Материалы и методы исследования

Модифицировали образцы листовой бутадиен-нитрильной резины марки 7-В-14. Покрытия формировали в вакуумной установке УРМ 3.279.070 из плазмы импульсного катодно-дугового разряда с центральным электродом, выполненным из графита марки МПГ-6. Перед нанесением покрытия производили обработку ионами азота для очистки и активации поверхности резины. Углеродные покрытия, содержащие азот или фтор, формировали в среде азота или фреона соответственно. В двухслойном покрытии первый слой формировали в среде азота, второй — в среде фреона. Толщина покрытий составляла ~ 0,1 мкм, для двухслойного покрытия толщина каждого слоя составила ~ 50 нм.

Полученные углеродные покрытия на подложках из резины исследовали с помощью растрового электронного микроскопа «VEGA II LMU» (компании Tescan). Исследования проводили с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектро-

⁺ Автор, с которым следует вести переписку. E-mail: m.a.popova.belsut@mail.ru

скопии (РФЭС) и наноиндентирования фтор- и азотсодержащих углеродных покрытий, нанесенных на подложки из полированного монокристалла кремния.

Элементный и химический состав углеродных покрытий определяли при помощи рентгеновского фотоэлектронного спектрометра Kratos AXIS Ultra DLD.

Определение твердости и модуля упругости покрытий толщиной до 0,1 мкм проводили методом наноиндентирования, по методике согласно [9]. Измерения проводили наноиндентором Hysitron TI950 с измерительной головкой 3D OmniProbe, в качестве рабочей части которой использовалась алмазная призма Берковича.

Стойкость образцов резины к воздействию гидравлического масла определяли согласно [10], измеряли массу образцов до и после выдержки в гидравлическом масле Mobil DTE 25. Испытания проводили при полном погружении образцов в масло с температурой 70 °С и максимальном времени выдержки в масле 336 ч.

Триботехнические характеристики покрытий исследовали при возвратно-поступательном движении, по схеме трения сфера — плоскость, при нагрузке 1 Н, при температуре 18 °С и влажности окружающей среды 80%. В качестве индентора при триботехнических испытаниях использовали стальной шарик (сталь ШХ15) диаметром 6 мм.

Возвратно-поступательное перемещение образца создавалось кривошипно-шатунным механизмом, что приводило к изменению скорости при скольжении индентора по дорожке трения. При длине дорожки трения 13,5 мм максимальная скорость скольжения в середине дорожки была равна 33,8 мм/с.

Определяли среднее за цикл значение коэффициента трения f_{cp} . Регистрацию сигнала микротрибометра каждую 0,01 с, позволяла производить построение пространственно-временных карт коэффициента трения, иллюстрирующих зависимости f по горизонтальной оси N от числа циклов истирания,

по вертикальной оси X от координаты на дорожке трения, которая коррелирует со скоростью скольжения индентора (v). Так же строили графики $f(v)$ за определенный цикл триботехнических испытаний. Для обработки результатов триботехнических испытаний использовали оригинальную программу, реализованную на языке Python.

Результаты исследований

Результаты наноиндентирования показали, что для углеродных покрытий, содержащих азот и фтор, средняя твердость равна 16 и 11 ГПа и средний модуль упругости 186 и 133 ГПа соответственно (рис. 1).

Для углеродного покрытия значение твердости равно 35 ГПа, модуля упругости — 330 ГПа.

Элементный состав, по данным РФЭС анализа, показал, что содержание в исследуемых покрытиях азота равно 7,5 ат.%, а содержание фтора равно 28,4 ат.% (таблица 1).

Таблица 1 — Элементный состав покрытий, ат.%

С	N	F	O
Азотсодержащее углеродное покрытие			
91,6	7,5	—	1
Фторсодержащее углеродное покрытие			
71	—	28,4	0,6

При этом азот и фтор находились в химически связанном состоянии. При анализе С 1s кроме пиков sp^2 и sp^3 связей углерода, наблюдались пики с энергией 286,4 и 289,0 эВ, что соответствует связям C–CF и C–F [11]. В F 1s пике фторсодержащего углеродного покрытия (рис. 2) наблюдался доминирующий компонент с энергией связи 686,7 эВ, что соответствует связи C–CF [11].

В N1s пике азотсодержащего углеродного покрытия наблюдались две основные компоненты с энергией связи 400,3 и 398,4 эВ, которые характерны для sp^2 и sp^3 связей при замещении углерода атомом азота (рис. 3) [12, 13].

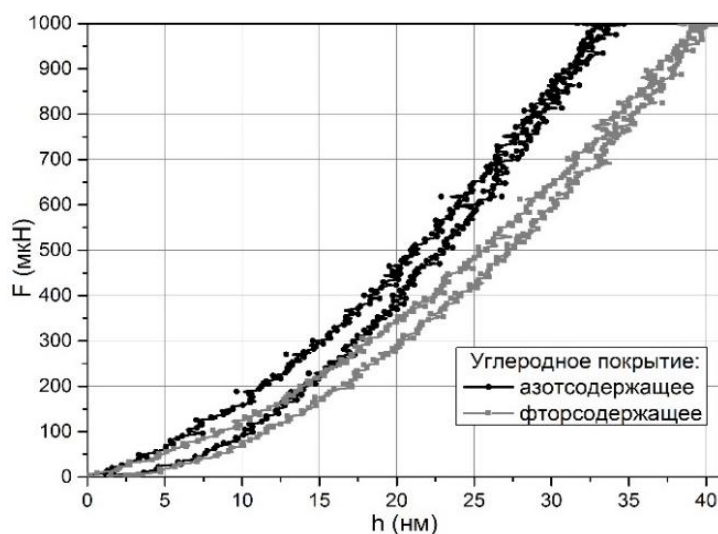


Рисунок 1 — Кривые нагружения–разгрузки для углеродных покрытий при наноиндентировании

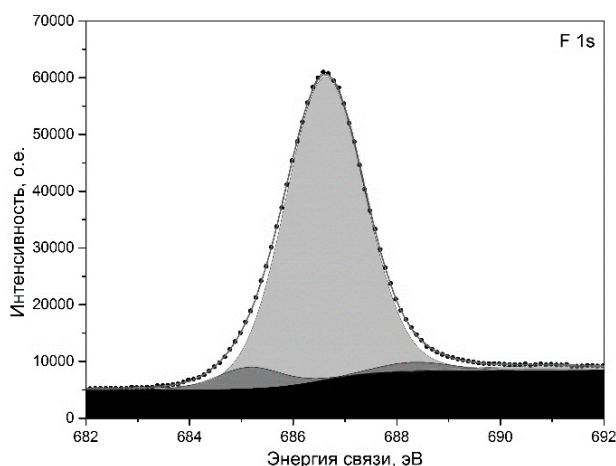


Рисунок 2 — F1s пик РФЭ спектра фторсодержащего углеродного покрытия

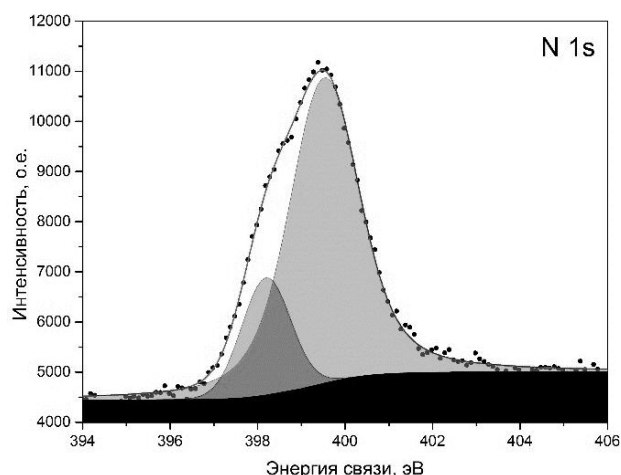


Рисунок 3 — N1s пик РФЭ спектра азотсодержащего углеродного покрытия

Поверхность углеродных покрытий на резиновой подложке имела блочную структуру (рис. 4). Для углеродного покрытия размер блоков в среднем был равен 12 мкм. Блоки азотсодержащего и двуслойного фторсодержащего углеродных покрытий оказались крупнее и в среднем их размер составил 35 и 60 мкм соответственно.

Состав углеродных покрытий так же повлиял на триботехнические характеристики поверхности.

Среднее значение коэффициента трения f_{cp} исходной резины на начальном этапе достигало значения 1,70 с постепенным уменьшением и стабилизацией на уровне 1,1 при количестве циклов истирания около 500. Наблюдалось интенсивное изнашивание поверхности резины с образованием «скаток» на дорожке трения. При 3250 циклах истирания началось медленное снижение f_{cp} , вследствие накопления низкомолекулярных продуктов трибохимических реакций и при 6000 циклах истирания f_{cp} стабилизировался на значении 0,8.

Для всех образцов резин с покрытиями имело место существенно более низкое начальное значение f_{cp} равное 0,12–0,20, которое устанавливалось на уровне 0,42–0,60 при 6000–8000 циклах истирания. Наилучшим при испытании оказалось двуслойное

покрытие, у которого при 8000 циклах истирания f_{cp} имел значение 0,42.

Нанесение углеродных покрытий изменило механизм изнашивания. Для всех исследованных образцов резины с покрытием образования «скаток» не наблюдалось. Происходил постепенный износ покрытия. Однако, даже после 8000 циклов испытаний все покрытия изнашивались не полностью.

Пространственно-временная карта f по дорожке трения в зависимости от скорости скольжения индентора и числа циклов истирания позволяет более подробно исследовать кинетику трения и изнашивания образцов. Так для исходной поверхности резины, например, при 50 циклах истирания, f возрастает до значения 1,97 с увеличением скорости скольжения приблизительно до 15 мм/с, а затем в интервале скоростей скольжения от 15 мм/с до 33,8 мм/с остается практически постоянным (рис. 5).

Такая зависимость коэффициента трения при малых скоростях скольжения находит объяснение в рамках молекулярно-кинетической теории трения, когда можно пренебречь гистерезисными потерями при скольжении жесткой сферы по резине [14].

Образования «скаток» на дорожке трения началось уже после 400 циклов, что приводило к

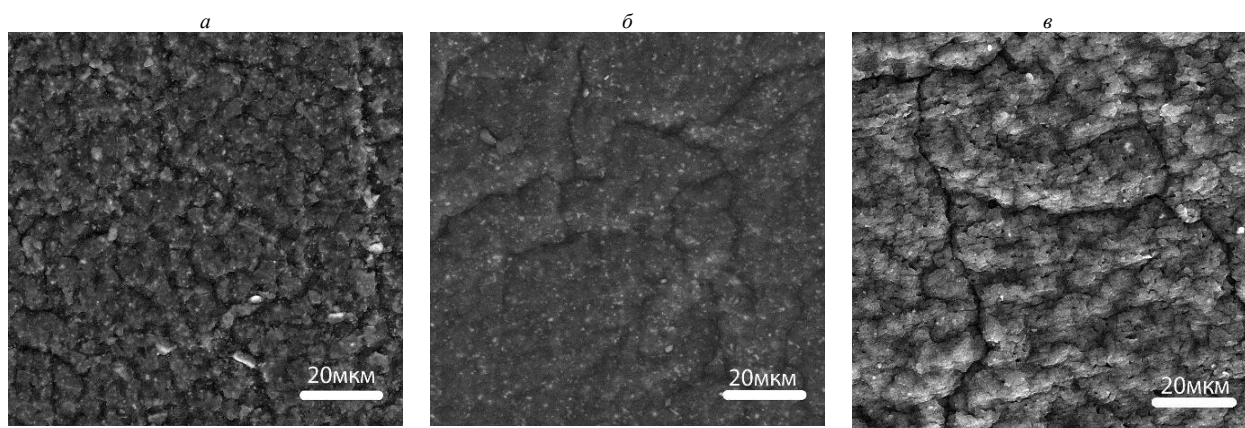


Рисунок 4 — РЭМ изображение поверхности покрытий на резине: а) углеродное покрытие; б) азотсодержащее углеродное покрытие; в) двуслойное углеродное покрытие

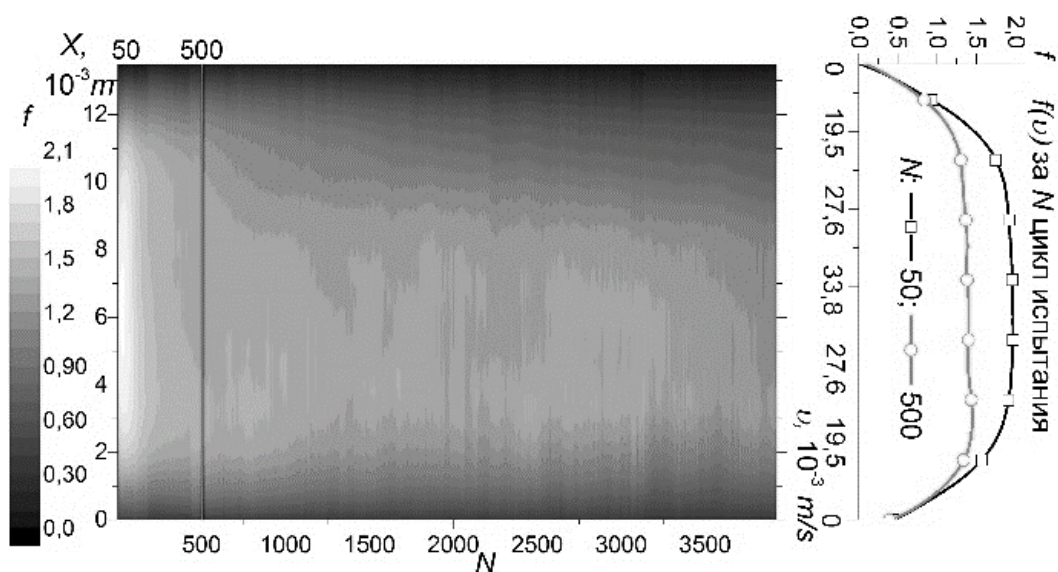


Рисунок 5 — Пространственно-временная карта f истирания резины без покрытия

значительному износу поверхности резины.

Для образца с углеродным покрытием до 80 цикла истирания наблюдалось снижение f с последующим ростом, за счет увеличения площади фактического контакта, из-за образования дополнительных трещин в покрытии и уменьшения размеров блоков (рис. 6).

После 2500 циклов истирания наблюдались два локальных максимума на кривой зависимости f от скорости скольжения, возможно, из-за неравномерности износа покрытия по длине дорожки трения и изменения площади фактического контакта.

При трении азотсодержащего углеродного покрытия практически сразу наблюдается плавный рост f . В этом случае, имело место более равномерное распределение f по длине дорожки трения. В интервале изменения скорости от 15 до 33,8 мм/с f практически не зависел от скорости скольжения (рис. 7).

Углеродные покрытия влияли на поведение резины в гидравлическом масле. Выдержка в масле при повышенной температуре приводила к потере массы для всех образцов. Характер кинетических кривых относительного изменения массы (Δm) со временем выдержки (T) для всех образцов одинаков (рис. 8).

В течение 72 ч выдержки происходила интенсивная потеря массы образцов. Равновесная концентрация устанавливалась после 148 ч выдержки.

Потеря массы происходила вследствие преобладания процесса экстракции растворимых компонентов, в частности, дибутилфталата, пластификатора, входящего в состав данной резины, над поглощением ингредиентов масла.

Допустимая равновесная относительная потеря массы для резин составляет всего 2–4%, т.к. потеря компонентов значительно снижает ее работоспособность [15]. Фторсодержащее углеродное покрытие

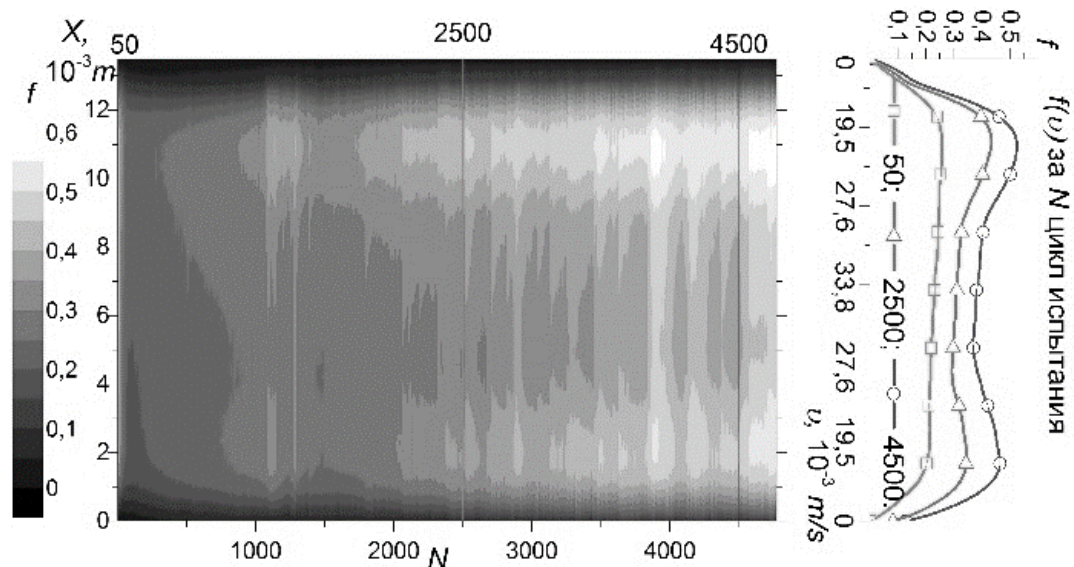


Рисунок 6 — Пространственно-временная карта f истирания углеродного покрытия

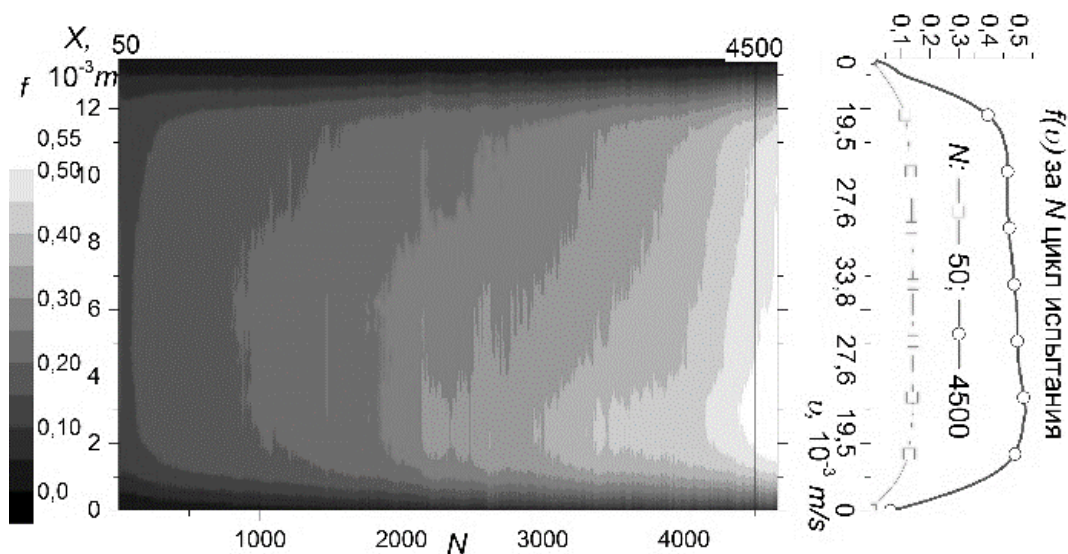


Рисунок 7 — Пространственно-временная карта f истирания азотсодержащего углеродного покрытия

уменьшило относительное изменение массы при равновесной концентрации на 0,22%, а азотсодержащие на 0,34% по сравнению с исходной резиной.

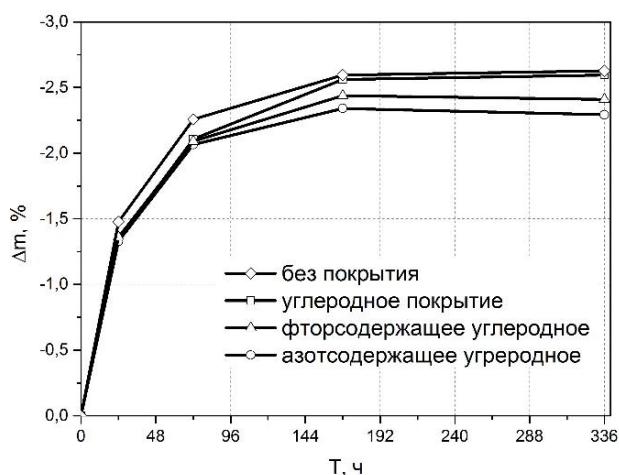


Рисунок 8 — Относительное изменение массы образцов при выдержке в гидравлическом масле

Выводы

Формирование на поверхности резины из плазмы импульсного дугового разряда с катодом из графита в среде фреона и азота привело к образованию углеродных покрытий, содержащих C–CF связи и C–N связи с sp^2 и sp^3 -гибридизацией.

Наличие таких химических связей в покрытиях значительно уменьшило средние значения твердости и модуля упругости материала покрытий, в следствие чего снизились внутренние напряжения, что способствовало увеличению адгезионной прочности покрытий.

Изменение химической структуры привело к увеличению размеров блоков в покрытиях, сформированных на бутадиен-нитрильной резине.

Все эти факторы повлияли на триботехниче-

ские характеристики покрытий в условиях трения без смазочного материала и на защитные свойства покрытий в среде гидравлического масла, увеличив стойкость резины его к воздействию.

Каждое покрытие имело свои особенности трения и изнашивания, но именно они позволили значительно увеличить износостойкость резины. Резина без покрытия изнашивалась катастрофически, путем образования «скаток», которые начинали появляться уже после 400 циклов истирания. Защитные покрытия полностью не истирались даже после 8000 циклов испытаний.

Обозначения

f — коэффициент трения; f_{cp} — средний коэффициент трения за один цикл испытания; РФЭС — рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия; РЭМ — растровая электронная микроскопия; X — длина дорожки трения; v — скорость скольжения индентора микротрибометра; Δm — относительное изменение массы; T — время выдержки образцов.

Литература

1. Справочник по триботехнике в 3-х томах. / под ред. А.В. Чичинадзе, М. Хебды. М.: «Машиностроение» — Варшава: ВКЛ, 1989–1990.
2. Зуев Ю.С., Дегтева Т.Г. Стойкость эластомеров в эксплуатационных условиях — М.: Химия, 1986. — 264 с.
3. Robertson J. Diamond-like amorphous carbon // Materials Science and Engineering. 2002. — 37. — P. 129–281.
4. Pei Y.T., Bui X.L., van der Pal J.P., Martinez-Martinez D., De Hosson J.Th.M. Flexible diamond-like carbon film coated on rubber // Progress in Organic Coatings — December 2013, Vol. 76. — Issue 12. — P. 1773–1778.
5. Takikawa H., Miyakawa N., Minamisawa S., Sakakibara T. Fabrication of diamond-like carbon film on rubber by T-shape filtered-arc-deposition under the influence of various ambient gases // Thin Solid Films. — 2004 — Vol. 457. — № 1. — P. 143–150.
6. Lubwama M., Corcoran B., Sayers K., Kirabira J. B., Sebbit A., McDonnell K.A., Dowling D. Adhesion and composite microhardness of DLC and Si-DLC films deposited on nitrile rubber / M. Lubwama, // Surf. Coatings Technol. — 2012 — Vol. 206. — № 23. — P 4881–4886.

7. Masami I., Low temperature Si-DLC coatings on fluoro rubber by a bipolar pulse type PBI system / I. Masami, M. Haruho, M. Tatsuya, C. Junho/ Surf. Coatings Technol. – 2011 – Vol. 206. – № 5 – P. 999–1002.
8. Попов А.Н., Казаченко В.П., Попова М.А., Шилько С.В., Рябченко Т.В. Трибомеханические характеристики алмазоподобных покрытий для резиновых уплотнительных колец герметизирующих устройств // Механика композитных материалов. – 2017. – № 3. – С.86–99.
9. ИСО 14577-1:2002. Металлы и сплавы. Измерение твердости и других характеристик материалов при инструментальном индентировании.
10. ГОСТ Р ИСО 1817-2009. Резина. Определение стойкости к воздействию жидкостей.
11. Artemenko A. XPS analysis of plasma polymers and nanopositive films without breaking vacuum. – doc. thesis. – Prague, 2013 – P. 143.
12. Menegazzo N., Kahn M., Berghauer R., Waldhauser W, Mizaiikoff B. Nitrogen-doped diamond-like carbon as optically transparent electrode for infrared attenuated total reflection spectroelectrochemistry // Analyst. – 2011. – Vol. 9 - P. 1831–1839.
13. Khun N. W., Liu E. , and Krishna M. D. Structure, Adhesive Strength and Electrochemical Performance of Nitrogen Doped Diamond-Like Carbon Thin Films Deposited via DC Magnetron Sputtering // Nanoscience and Nanotechnology. – 2010. – Vol. 10 – P. 4752–4757.
14. Мур Д. Трение и смазка эластомеров. – М.: Химия, 1977. – 264 с.
15. Уплотнения и уплотнительная техника / под.ред. А.И. Голубева, Л.А. Кондакова. – М.: Машиностроение, 1986. – 464 с.

М.А. Popova, A.M. Dvorak, I.V. Razanau, V.P. Kazachenko

Modification of butadiene nitrile rubber surface with carbon coatings containing nitrogen and fluoride

Carbon coatings obtained from a pulsed arc discharge plasma with graphite cathode in nitrogen and freon environment contained 7.5% of nitrogen atoms and 28.4% of fluorine atoms chemically bounded. The presence of nitrogen and fluorine atoms led to a change in the mechanical, tribological properties; it affected the size of the blocks of the coatings applied to the surface of butadiene nitrile rubber. The carbon coatings on rubber have significantly decreased the friction coefficient, increased the resistance of rubber to hydraulic oil.

Keywords: rubber, carbon coatings, mechanical and tribotechnical properties, oil resistance

Поступила в редакцию 22.08.2017

© М.А. Попова, А.М. Дворак, И.В. Рязанов, В.П. Казаченко, 2017