

ИЗНОСОСТОЙКИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ, СФОРМИРОВАННЫЕ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ, НА ОГНЕЗАЩИЩЕННЫХ ТКАНЕВЫХ МАТЕРИАЛАХ

Латушкина С.Д., Посылкина О.И., Артемчик А.Г., Сечко И.А.

Цель. Изучение адгезионной прочности и износостойкости металлических покрытий, сформированных методом магнетронного распыления на огнезащищенных тканевых материалах.

Методы. Трибологические испытания проводили на трибометре JLTB-02. Адгезионная прочность покрытий оценивалась с помощью методики измерения с использованием клейкой ленты с решетчатым надрезом. Дорожки изнашивания на покрытиях были исследованы с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi S-900.

Результаты. Исследованы адгезионная прочность и трибологические свойства алюминиевых и латунных покрытий, осаждаемых методом магнетронного распыления на арселоне с различными пропитками. Определено, что применение пропитки вне зависимости от состава повышает адгезионную прочность покрытий, формируемых методом магнетронного распыления. Установлено влияние как состава химической пропитки, так и материала покрытия на трибологические характеристики изученных образцов. Установлено, что для алюминиевых покрытий характерны меньшие значения коэффициента трения и ширины дорожек трения, чем для латунных, что свидетельствует об их более высокой износостойкости.

Область применения исследований. Представленные результаты исследований могут быть использованы при изготовлении огнезащитной спецодежды, необходимой для пожарных, спасателей, а также для работников нефтегазовой отрасли, сварщиков, металлургов и военных.

Ключевые слова: магнетронное распыление, металлическое покрытие, тканевый материал, адгезия, коэффициент трения, ширина дорожки трения.

(Поступила в редакцию 20 сентября 2022 г.)

Введение

В настоящее время все более значимой является проблема создания огнезащитной спецодежды, необходимой для пожарных, работников нефтегазовой отрасли, сварщиков, металлургов, военных и т.д. Выбор методов и средств обеспечения безопасности работающих определяется набором вредных и опасных производственных факторов, поэтому в зависимости от функционального назначения спецодежда должна соответствовать требованиям конкретного производства и максимально защищать от вредных и опасных факторов. В связи с этим необходимым является повышение функциональных свойств и расширение ассортимента огнезащищенных текстильных материалов [1]. Формирование на огнезащищенных текстильных материалах металлических слоев позволяет повысить их тепло- и светоотражающие свойства. Однако необходимым условием обеспечения длительной эксплуатации таких покрытий является их высокая адгезионная прочность и износостойкость.

Метод магнетронного распыления является перспективным для металлизации текстильных материалов и позволяет наносить на ткани тонкие пленки металлов и их сплавов [2–5]. Применение низкотемпературной плазмы, получаемой в магнетронной распылительной системе, в которой используется аномальный тлеющий разряд в вакууме, обеспечивает процесс испарения пленкообразующего материала с большой скоростью, с одновременной ионизацией и возбуждением распыленных атомов. Покрытия, сформированные данным методом, характеризуются плотной бездефектной структурой с равномерным распределением элементов в объеме покрытия.

Целью настоящей работы являлось изучение адгезионной прочности и износостойкости металлических покрытий, сформированных методом магнетронного распыления на огнезащищенных тканевых материалах.

Основная часть

Методика эксперимента. Покрытия были получены с использованием системы магнетронного распыления несбалансированного типа на установке ВУ-1А при остаточном давлении атмосферы 10^{-3} Па.

Предварительная очистка образцов проводилась при потенциале смещения $U = 1000$ В в среде аргона в течение $t = 600$ с. Для распыления использовались мишени из алюминия марки А99 (ГОСТ 4784-2019¹) и латуни марки Л63 (ГОСТ 15527-2004²). Осаждение металлических покрытий из латуни и алюминия проводилось на образцы из арселона, подвергнутого предварительной комбинированной обработке в различных химических растворах (табл. 1).

Таблица 1. – Образцы для исследований

№ обр.	Основа	Вид пропитки (замедлителя горения)	Покрытие 1	Покрытие 2
1	Арселон	Состав на основе связок с Са и Mg	Алюминий	Латунь
2		Состав КБ-mix*		
3		Состав КБ-mix, затем 2 %-й раствор фторопласта Ф-42 в ацетоне		
4		Состав КБ-mix, затем 2 %-й раствор Silres BS 45		
5		Раствор жидкого стекла, затем состав КБ-mix		
6		Состав из 10 %-го Na_3PO_4 и 5 %-го жидкого стекла		
7		Совмещенный состав из ЭГ-mix (смесь составов из связок с Са, Mg, Sn и этиленгликоля) с 2 %-м Silres BS 45		
8		Составом из 10 %-го Na_3PO_4 , 3 %-го гипофосфита Na и 5 %-го жидкого стекла		

Примечание. *КБ-mix – смесь составов КБ с Са, Sn, Fe с добавкой гипофосфита Na и полиэтиленгликоля ПЭГ 400. Толщина покрытий (алюминий, латунь) составляла $2 \pm 0,01$ мкм.

Осаждение покрытий проводилось при следующих параметрах работы магнетрона: $P = 1,2-2,0$ кВт; $I = 4,5$ А; $U = 360$ В; время осаждения составляло 30 мин.

Для оценки адгезионной прочности покрытий, сформированных на тканевых материалах методом магнетронного распыления, использовалась методика измерения с использованием клейкой ленты с решетчатым надрезом³. Трибологические испытания проводили на трибометре JLTВ-02 (J&L Tech Co., Корея), работающем по схеме «шар – диск». Материал шарика – сталь ШХ 15, твердость – 58...63 НРС, нагрузка на шарик – 1 Н, скорость вращения диска – 380 об/мин, время испытаний – 55 ч.

Результаты исследования. При формировании покрытий на поверхности текстильных материалов явление адгезии играет важную роль. Адгезия покрытий обуславливается прежде всего различными видами взаимодействий между молекулами или атомами, которые приводят к образованию межмолекулярных и химических связей. Высокоэнергетическое воздействие гетерофазного металлического потока при магнетронном распылении также оказывает существенное влияние на формирование адгезионных связей между покрытием и подложкой из текстильного материала.

¹ Алюминий и сплавы алюминиевые деформируемые. Марки: ГОСТ 4784-2019. – Введ. 01.09.19. – М.: ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ». – 35 с.

² Сплавы медно-цинковые (латуни), обрабатываемые давлением. Марки: ГОСТ 15527-2004. – Введ. 01.07.05. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2004. – 11 с.

³ Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы контроля: ГОСТ 9.302-88. – Введ. 01.01.90. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2004. – 40 с.

Исследование адгезионной стойкости сформированных покрытий методом решетчатого надреза показало, что для всех образцов с покрытиями доля поврежденной поверхности не превышает 6 % (рис. 1).

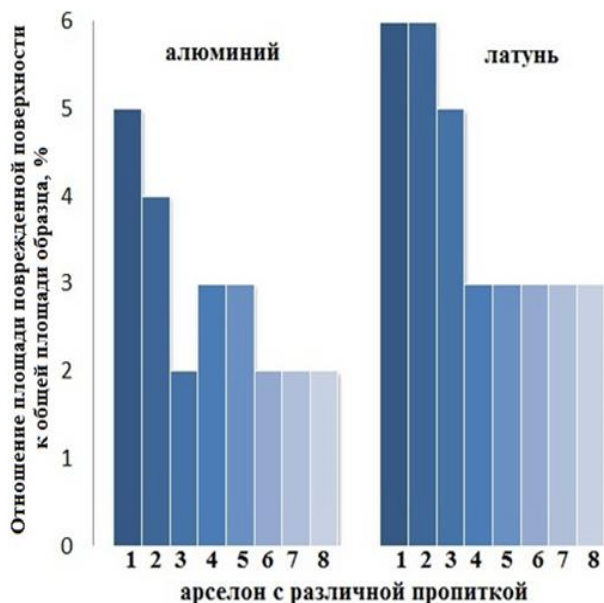


Рисунок 1. – Влияние состава пропитки и вида покрытия на изменение площади поврежденной поверхности образцов

Необходимо отметить, что применение пропитки вне зависимости от состава повышает адгезионную прочность покрытий, формируемых методом магнетронного распыления. По-видимому, это обусловлено рядом причин. Так, применение пропитки значительно уменьшает пористость тканевой основы, что увеличивает площадь поверхности контакта частиц металла. В то же время нельзя исключать вероятность процессов хемосорбции, стимулированных высокоэнергетическим воздействием, на защищаемой поверхности.

С точки зрения эксплуатации металлизированных текстильных материалов адгезионная прочность покрытий должна дополняться и высокой износостойкостью последних. Изнашивание является сложным процессом, зависящим от двух взаимосвязанных групп факторов. С одной стороны, процесс изнашивания определяется условиями испытания образца с покрытием с учетом приложенных нагрузок, скорости перемещения, влажности среды и температуры эксплуатации, с другой стороны, он зависит также от способности материала покрытия противостоять действию изнашивающих нагрузок, что определяется его химическим составом, структурой и полученными в результате этого механическими свойствами. В настоящей работе для сравнительной оценки стойкости к изнашиванию металлизированных тканей с различными видами пропитки проводились исследования динамики изменения значений коэффициента трения и ширины дорожки трения на покрытиях после трибологических испытаний.

Согласно полученным результатам (рис. 2) минимальный коэффициент трения наблюдался для алюминиевых покрытий на арселоне с пропитками 4, 6, 7 и латунных покрытий на ткани, предварительно обработанной пропитками 6, 7. Максимальные значения коэффициента трения были зафиксированы для образцов 2, 3 вне зависимости от вида покрытия. В этом случае вероятно влияние состава пропитки, приводящего к значительному изменению морфологии формируемого покрытия, определяющей фрикционные свойства поверхности.

Как показывают результаты, на графиках зависимости коэффициента трения покрытий из латуни от протяженности пути испытаний фиксируется значительное количество биений по сравнению с аналогичной зависимостью для алюминиевых покрытий. По-видимому, это можно объяснить физическими особенностями распыления в тлеющем разряде мишеней из различных металлов и сплавов, что приводит к различиям в поверхностном рельефе формируемых покрытий. Известно [6], что процесс распыления мишеней с использованием магнетронных систем определяют следующие факторы:

- характеристики бомбардирующих ионов: атомный номер, масса, энергия, направленность движения ионов по отношению к обрабатываемому материалу;
- характеристики обрабатываемого материала: атомный номер, масса, относительная плотность, энергия связи атомов, составляющих материал, степень кристалличности материала и состояние его поверхности;
- плотность тока бомбардирующих ионов;
- влияние среды: давление и состав остаточных и рабочих газов, наличие различного рода излучений и т.п. Учитывая, что процесс распыления мишеней идет при одинаковых условиях, можно сделать вывод, что основное влияние на скорость распыления мишеней будут оказывать только характеристики распыляемых материалов (табл. 2).

Таблица 2. – Физико-химические характеристики материала мишеней

	Al	Cu	Zn
Плотность (г/см ³)	2,7	8,96	7,13
Атомная масса (г/моль)	26,98	63,55	65,38

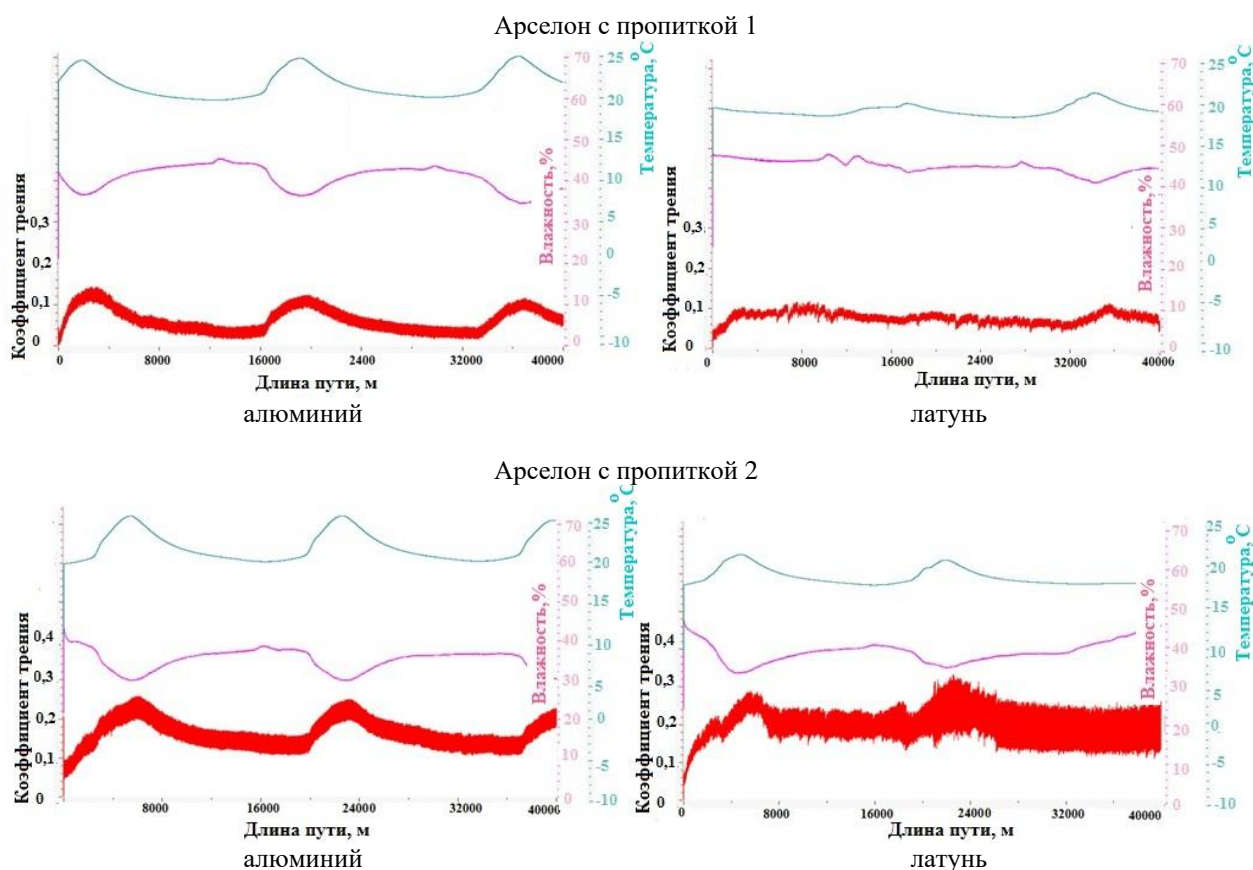


Рисунок 2. – Коэффициенты трения покрытий из алюминия и латуни, сформированных на арселоне, обработанном различными пропитками

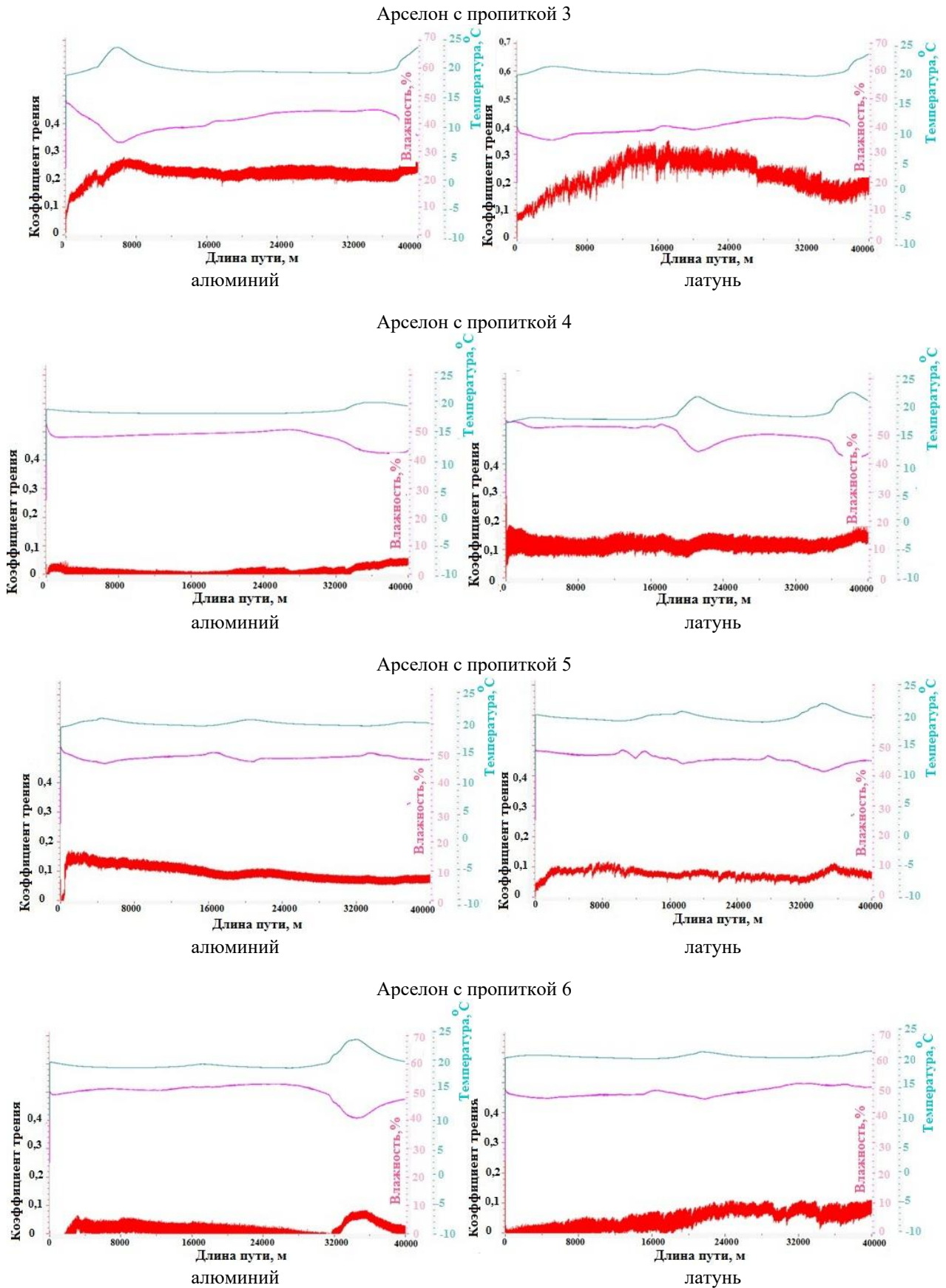


Рисунок 2. – Коэффициенты трения покрытий из алюминия и латуни, сформированных на арселоне, обработанном различными пропитками

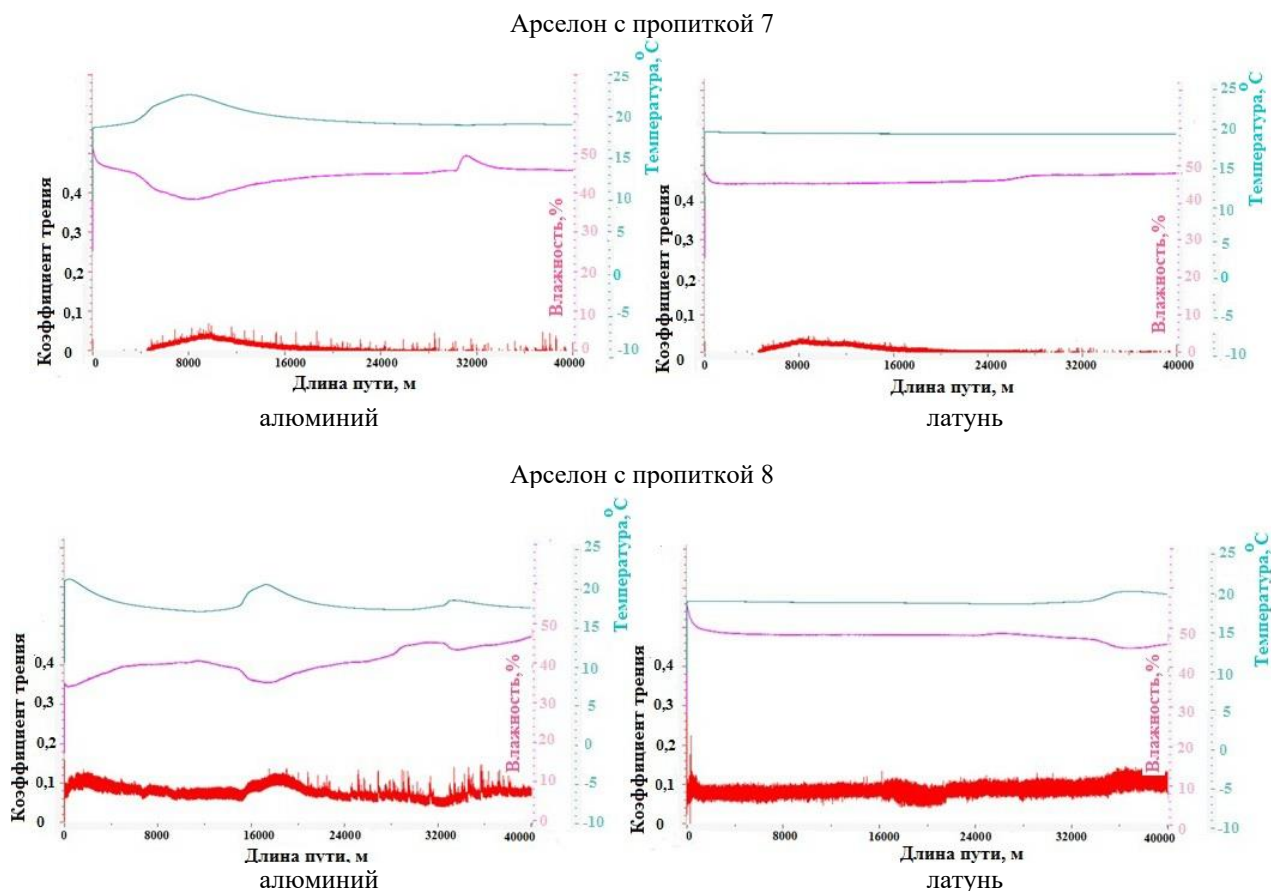


Рисунок 2. – Коэффициенты трения покрытий из алюминия и латуни, сформированных на арселоне, обработанном различными пропитками

Исходя из приведенного, можно сделать вывод: скорость распыления алюминиевой мишени будет превышать аналогичную характеристику для латуни. В результате толщина алюминиевого покрытия в нашем эксперименте будет превышать толщину покрытия из латуни, обеспечивая в этом случае более равномерное покрытие поверхности образцов с пропиткой. При анализе полученных результатов следует учитывать и тот факт, что при фрикционном взаимодействии меди в составе латуни и стали (контртело) доминирующим может являться многократный перенос более мягкой меди с одной поверхности на другую.

Колебания значений коэффициента трения как для алюминиевых, так и для латунных покрытий на арселоне, обработанном пропиткой 1, с изменением внешних условий (температура, влажность) свидетельствуют о вероятности образования оксидных пленок на поверхности и влиянии на процесс их изнашивания. Установлено, что для всех образцов вне зависимости от вида покрытия коэффициент трения практически не изменяется на протяжении всего времени фрикционного взаимодействия. По-видимому, разогрев поверхности вследствие деформационного тепловыделения в течение времени испытаний оказывается недостаточным для десорбции поверхностных оксидных пленок и изменения кристаллической структуры покрытий. Это свидетельствует о способности противостоять механическим напряжениям, возникающим на пятнах фактического контакта при трении.

Изучение дорожек трения после трибологических испытаний показало, что покрытия из алюминия отличаются более низкими значениями ширины дорожек трения, что может быть обусловлено формированием прочных и твердых оксидных пленок на поверхности алюминиевого покрытия в процессе фрикционного взаимодействия. Согласно диаграмме Эллингема энергия образования оксида алюминия ниже, чем энергия образования меди [7]. Соответственно, толщина оксидного слоя на алюминии будет существенно больше, причем пленка оксида алюминия отличается более высокой твердостью, чем оксида меди.

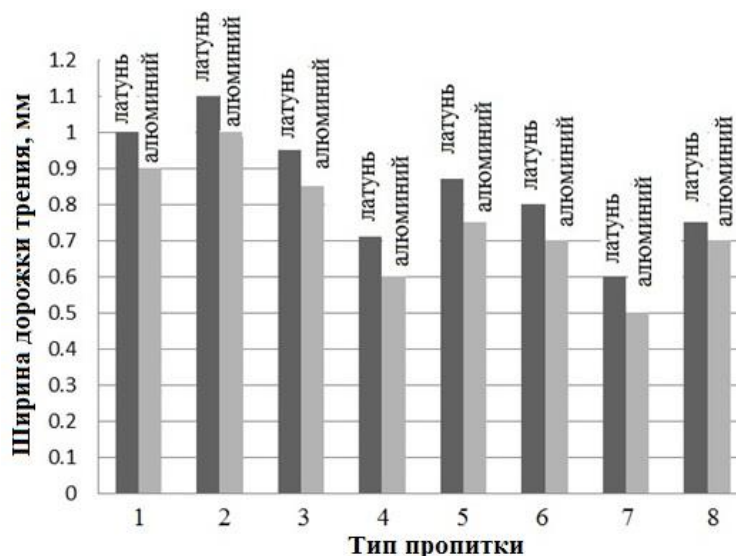


Рисунок 3. – Ширина дорожек трения металлических покрытий, сформированных на арселоне, обработанном различными пропитками

По результатам проведенных исследований установлено, что наилучшими трибологическими характеристиками обладают образцы из арселона с пропиткой 4, 7 и алюминиевым покрытием.

Заключение

Проведены трибологические испытания алюминиевых и латунных покрытий, сформированных методом магнетронного распыления на огнезащищенном тканевом материале. Проведенные исследования позволили установить влияние как состава химической пропитки, так и материала покрытия на трибологические характеристики образцов. Установлено, что для алюминиевых покрытий характерны меньшие значения коэффициента трения и ширины дорожек трения, чем для латунных, что свидетельствует об их более высокой износостойкости. Определено, что улучшенную износостойкость могут показать образцы из арселона с алюминиевым покрытием и предварительной пропиткой из состава КБ-mix и 2 %-й раствор Silres BS 45 или совмещенного состава из ЭГ-mix (смесь составов из связок с Ca, Mg, Sn и этиленгликоля) и 2 %-го Silres BS 45.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сабирзянова, Р.Н. Ассортимент и область применения огнестойких текстильных материалов / Р.Н. Сабирзянова, И.В. Красина // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17, № 22. – С. 101–105. – EDN: TALMOX.
2. Кутепов, А.М. Вакуумно-плазменное и плазменно-растворное модифицирование полимерных материалов / А.М. Кутепов, А.Г. Захаров, А.И. Максимов. – М.: Наука, 2004. – 496 с.
3. Горберг, Б.Л. Модифицирование текстильных материалов нанесением нанопокрывтий методом магнетронного ионно-плазменного распыления / Б.Л. Горберг [и др.] // Российский химический журнал. – 2011. – Т. 55 – № 3. – С. 7–13.
4. Kelly, P.J. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications / P.J. Kelly, R.D. Amell // Vacuum. – 2000. – Vol. 56, Iss. 3. – P. 159–172. – DOI: 10.1016/S0042-207X(99)00189-X.
5. Берлин, Е.В. Вакуумная технология и оборудование для нанесения и травления тонких пленок / Е.В. Берлин, С.А. Двинин, Л.А. Сейдман. – М.: Техносфера, 2007. – 176 с.
6. Плазменные процессы в производстве изделий электронной техники: в 3 т. / А.П. Достанко [и др.]; под общ. ред. А.П. Достанко. – Минск: ФУАинформ, 2001. – Т. 2. – 244 с.
7. Неорганическая химия: учебник для высших учебных заведений: в 3 т. / под ред. Ю.Д. Третьякова. – М.: Академия, 2004. – Т. 1: Физико-химические основы неорганической химии. – 240 с.

Износостойкие металлические покрытия, сформированные методом магнетронного распыления, на огнезащищенных тканевых материалах

Wear-resistant metal coatings formed by magnetron sputtering on fire-proof fabric materials

Латушкина Светлана Дмитриевна

кандидат технических наук, доцент
Государственное научное учреждение
«Физико-технический институт
Национальной академии наук Беларуси»,
лаборатория вакуумно-плазменных покрытий,
заведующий лабораторией

Адрес: ул. Купревича, 10,
220141, г. Минск, Беларусь

Email: latushkina@phti.by

ORCID: 0000-0001-9409-5749

Svetlana D. Latushkina

PhD in Technical Sciences, Associate Professor
State Scientific Institution «Physical-Technical
Institute of the National Academy of Sciences
of Belarus», Laboratory of Vacuum-plasma
Coatings, Head of the Laboratory

Address: Kuprevicha str., 10,
220141, Minsk, Belarus

Email: latushkina@phti.by

ORCID: 0000-0001-9409-5749

Посылкина Ольга Ивановна

кандидат технических наук
Государственное научное учреждение
«Физико-технический институт
Национальной академии наук Беларуси»,
лаборатория вакуумно-плазменных покрытий,
старший научный сотрудник

Адрес: ул. Купревича, 10,
220141, г. Минск, Беларусь

Email: ola-gapa@yandex.ru

ORCID: 0000-0002-9104-9883

Olga I. Posylkina

PhD in Technical Sciences
State Scientific Institution «Physical-Technical
Institute of the National Academy of Sciences
of Belarus», Laboratory of Vacuum-plasma
Coatings, Senior Researcher

Address: Kuprevicha str., 10,
220141, Minsk, Belarus

Email: ola-gapa@yandex.ru

ORCID: 0000-0002-9104-9883

Артемичик Александр Григорьевич

Государственное научное учреждение
«Физико-технический институт
Национальной академии наук Беларуси»,
лаборатория вакуумно-плазменных покрытий,
научный сотрудник

Адрес: ул. Купревича, 10,
220141, г. Минск, Беларусь

Email: aleksandr.artiomchik@gmail.com

Aleksandr G. Artemchik

State Scientific Institution «Physical-Technical
Institute of the National Academy of Sciences
of Belarus», Laboratory of Vacuum-plasma
Coatings, Researcher

Address: Kuprevicha str., 10,
220141, Minsk, Belarus

Email: aleksandr.artiomchik@gmail.com

Сечко Иван Андреевич

Государственное научное учреждение
«Физико-технический институт
Национальной академии наук Беларуси»,
лаборатория вакуумно-плазменных покрытий,
научный сотрудник

Адрес: ул. Купревича, 10,
220141, г. Минск, Беларусь

Email: zmey20017251@gmail.com

ORCID: 0000-0002-2648-1864

Ivan A. Sechko

State Scientific Institution «Physical-Technical
Institute of the National Academy of Sciences
of Belarus», Laboratory of Vacuum-plasma
Coatings, Researcher

Address: Kuprevicha str., 10,
220141, Minsk, Belarus

Email: zmey20017251@gmail.com

ORCID: 0000-0002-2648-1864

WEAR-RESISTANT METAL COATINGS FORMED BY MAGNETRON SPUTTERING ON FIRE-PROOF FABRIC MATERIALS

Latushkina S.D., Posylkina O.I., Artemchik A.G., Sechko I.A.

Purpose. Study of the adhesive strength and wear resistance of metal coatings formed by magnetron sputtering on fire-proof fabric materials.

Methods. Tribological tests were carried out on a JLTB-02 tribometer. The adhesive strength of the coatings was evaluated using a measurement technique using adhesive tape with a lattice notch. The wear tracks on the coatings were examined using a Hitachi S-900 scanning electron microscope.

Findings. The adhesive strength and tribological properties of aluminum and brass coatings deposited by magnetron sputtering on arcelon with various impregnations are investigated. It is determined that the use of impregnation, regardless of the composition, increases the adhesive strength of coatings formed by magnetron sputtering. The influence of both the composition of the chemical impregnation and the coating material on the tribological characteristics of the studied samples has been established. It is established that aluminum coatings are characterized by lower values of the coefficient of friction and the width of the friction tracks than for brass coatings, which indicates their higher wear resistance.

Application field of research. The presented research results can be used in the manufacture of fire-retardant overalls necessary for firefighters, rescuers, as well as for oil and gas industry workers, welders, metallurgists and the military.

Keywords: magnetron sputtering, metal coating, fabric material, adhesion, friction coefficient, friction track width.

(The date of submitting: September 20, 2022)

REFERENCES

1. Sabirzyanova R.N., Krasina I.V. Assortiment i oblast' primeneniya ognestoykikh tekstil'nykh materialov [The range and scope of fire-resistant textile materials]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*, 2014. Vol. 17, No. 22. Pp. 101–105. (rus). EDN: TALMOX.
2. Kutepov A.M., Zakharov A.G., Maksimov A.I. *Vakuumno-plazmennoe i plazmenno-rastvornoe modifitsirovanie polimernykh materialov [Vacuum-plasma and plasma-solution modification of polymer materials]*. Moscow: Nauka, 2004. 496 p. (rus)
3. Gorberg B.L., Ivanov A.A., Mamontov O.V., Stegnin V.A., Titov V.A. Modifitsirovanie tekstil'nykh materialov nanoseniem nanopokrytiy metodom magnetronnogo ionno-plazmennogo raspyleniya [Modification of textile materials by nanocoating by magnetron ion-plasma sputtering]. *Rossiyskiy khimicheskii zhurnal*, 2011. No 3. Pp. 7–13. (rus)
4. Kelly P.J., Amell R.D. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. *Vacuum*, 2000. Vol. 56, Iss. 3. Pp. 159–172. DOI: 10.1016/S0042-207X(99)00189-X.
5. Berlin E.V., Dvinin S.A., Seydman L.A. *Vakuumnaya tekhnologiya i oborudovanie dlya nanoseniya i travleniya tonkikh plenok [Vacuum technology and equipment for applying and etching thin films]*. Moscow: Tekhnosfera, 2007. 176 p. (rus)
6. Dostanko A.P., Bordusov S.V., Svadkovskiy I.V. [et al.]. *Plazmennye protsessy v proizvodstve izdeliy elektronnoy tekhniki [Plasma processes in the production of electronic products]*; in 3 volumes. Minsk: FUAinform, 2001. Vol. 2. 244 p. (rus)
7. *Neorganicheskaya khimiya [Inorganic Chemistry]*: a textbook for higher educational institutions: in 3 volumes. Edited by Yu.D. Tret'yakov. Moscow: Akademiya, 2004. Vol. 1: Fiziko-khimicheskiye osnovy neorganicheskoy khimii [Physico-chemical fundamentals of inorganic chemistry]. 240 p. (rus)