



(19) **RU** (11) **2 028 193** (13) **C1**
(51) МПК⁶ **B 05 D 1/02**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: **4950093/05**, 20.05.1991

(46) Опубликовано: **09.02.1995**

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: Горяинова А.В., Божкова Г.К., Тихонов М.С. Фторопласты в машиностроении. М.: Машиностроение, 1971. Задорожный В.Г. Получение тонких пленок и покрытий из фторопластов в вакууме и исследование их свойств. - Автор. дисс. к.т.н., Л., 1978.

(71) Заявитель(и):

Белорусский государственный университет транспорта

(72) Автор(ы):

**Рогачев А.В.,
Казаченко В.П.,
Корецкий Г.В.,
Серенков А.Г.**

(73) Патентообладатель(ли):

Белорусский государственный университет транспорта

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНОГО ПОКРЫТИЯ

(57) Реферат:

Использование: в приборостроении, электронике, радиотехнике и других отраслях промышленности при создании изделий с антикоррозионными, антифрикционными, электроизоляционными свойствами. Сущность изобретения: на подложку вначале электронно-лучевым путем распыляют уретановый

термоэластопласт до образования слоя на подложке 0,8 - 2,5 мкм, а затем - политетрафторэтилен, после чего проводят термообработку при 80 - 120°C в течение 5 - 30 мин, причем распыление осуществляют электронами с энергией 0,8 - 2,5 кэВ и потоком в луче 10 - 50 мА. 3 табл.



RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 028 193** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) Int. Cl.⁶ **B 05 D 1/02**

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: **4950093/05, 20.05.1991**

(46) Date of publication: **09.02.1995**

(71) Applicant(s):

Belorusskij gosudarstvennyj universitet transporta

(72) Inventor(s):

**Rogachev Aleksandr Vladimirovich,
Kazachenko Viktor Pavlovich,
Koretskij Gennadij Viktorovich,
Serenkov Anatolij Grigor'evich**

(73) Proprietor(s):

Belorusskij gosudarstvennyj universitet transporta

(54) **METHOD FOR APPLYING POLYMERIC COATINGS**

(57) Abstract:

FIELD: instrument making. SUBSTANCE: substrate has urethan thermoelastoplast electron-beam sprayed on it for forming a layer of 0.8-2.5 mcm which is covered with polytetrafluorethylen applied in the same way followed by heat

treatment at 80-120 C for 5-30 min. The coating is obtained through the 0.8-2.5 keV electron beam-induced current of 10-50 mA. EFFECT: improved corrosion and friction-resisting and insulating properties of articles. 3 tbl

Изобретение относится к получению полимерных покрытий, в частности покрытий, содержащих политетрафторэтилен (ПТФЭ), и может быть широко использовано в приборостроении, электронике, радиотехнике и других отраслях промышленности при создании изделий с антикоррозионными, антифрикционными, электроизоляционными свойствами.

Известно покрытие из ПТФЭ и способ его получения, заключающийся в нанесении на поверхность изделия слоя порошка, полимера, его уплотнении и термообработке (1). В результате на поверхности изделия образуется слой ПТФЭ, сплошность которого достигается только при толщинах 50-100 мкм (в зависимости от дисперсности порошка), что ограничивает области применения данных покрытий. Данный способ предполагает нагрев изделия с покрытием до $\approx 300-350^\circ\text{C}$ и вследствие этого к материалу изделия предъявляется требование термостойкости. Поэтому данный способ нельзя использовать, например, при нанесении покрытий на материал с низкой температурой плавления, имеющие высокое газовыделение при нагревании и т.д. Кроме этого покрытия ПТФЭ, получаемые данным способом, имеют высокую шероховатость, значительные по величине внутренние напряжения, что также сужает область их практического использования.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому эффекту является способ получения покрытия из ПТФЭ толщиной 1-10 мкм (2), имеющее достаточно гладкую поверхность, заключающийся в распылении в вакууме исходного ПТФЭ потоком электронов и осаждении продуктов распыления на поверхности изделия. Данные покрытия имеют низкий коэффициент трения, высокие оптические и электрофизические параметры. Однако их защитные свойства низки, т. к. они имеют относительно высокую пористость, сплошность покрытий достигается только при минимальной толщине 5 мкм. При этом адгезия покрытий недостаточна и при трении имеет место интенсивное разрушение поверхности (наблюдается изнашивание покрытия). Указанные недостатки являются следствием проявления особенностей используемого способа нанесения покрытий и обуславливают ограниченную практическую применимость данных покрытий.

Цель достигаемого технического решения - уменьшение пористости при малых толщинах покрытия, улучшение антифрикционных свойств.

Поставленная цель достигается тем, что в известном способе получения покрытий, включающем электронно-лучевое распыление в вакууме исходного полимера и осаждение продуктов распыления на поверхности подложки, в соответствии с предлагаемым техническим решением, непосредственно перед распылением ПТФЭ электронами с энергией 0,8-2,5 кэВ и потоком в луче 10-50 мА распыляют и осаждают на поверхности подложки покрытие толщиной 0,8-1,2 мкм из продуктов электронно-лучевого распыления полиуретановых термоэластопластов, а после нанесения слоя политетрафторэтилена полученное покрытие термообработывают при $80-120^\circ\text{C}$ в течение 5-30 мин.

Тонкий слой полиуретана, нанесенный на поверхность подложки, как показали эксперименты, позволяет прежде всего увеличить адгезию ПТФЭ к основе, по-видимому, за счет образования химических связей с материалом подложки (стеклом, металлом) и макромолекулами ПТФЭ. Это возможно, т.к. продукты электронно-лучевого распыления полиуретанового термоэластопласта являются активными и способны к последующему химическому взаимодействию. Толщина покрытия $d \approx 0,8-1,2$ мкм является оптимальной, при этой толщине обеспечиваются наилучшие защитные свойства покрытий. При $d < 0,8$ мкм покрытие полиуретана содержит высокую плотность сквозных пор. При $d > 1,2$ мкм в слое протекают процессы кристаллизации, сопровождающиеся появлением значительных внутренних напряжений, под действием которых интенсифицируются процессы трещинообразования и, как следствие этого, происходит возрастание пористости покрытия.

Как показали проведенные исследования положительный эффект достигается при использовании из всех видов уретановых эластопластов мы ограничиваемся линейным и слабосшитым уретановым термоэластопластом (полиуретаны типа УК 1, десмопан 285 и их аналоги) имеющие следующую химическую структуру:





$R'' = [R'-NHOCO-RO-CO-CONH]_x-R'$ где R''' - цепочка полиэфирамида;

R' - цепочка изоцианата.

Предложенный технологический режим формирования покрытия (параметры электронно-лучевого распыления и осаждение промежуточного слоя полиуретана, термообработка при 80-120°C в течение 5-30 мин) позволяет достичь высокую скорость осаждения покрытия, обеспечить высокую износостойкость полимерного слоя, практически исключить образование сплошных пор. При такой термообработке в слое полиуретана завершаются процессы полимеризации, создаются оптимальные условия для протекания межфазного взаимодействия полиуретан-подложка, полиуретан-ПТФЭ. Термообработка при $T > 120^\circ\text{C}$ и $t > 30$ мин приводит к протеканию процессов окисления продуктов распыления полиуретана, что затрудняет их вторичную полимеризацию. Образовавшийся слой имеет низкую эластичность, высокую пористость. Низкая температура обработки ($T < 80^\circ\text{C}$), как показали эксперименты, не позволяет в полной мере реализовать оптимальную диффузионную структуру межфазных слоев, необходимую степень вторичной полимеризации. В результате износостойкость таких покрытий уменьшается, а пористость из-за большой концентрации олигомерных включений возрастает.

Пример. Получали покрытие ПТФЭ на меди, стали. Подложки из металлов помещали в вакуумную камеру (установка УРМ 3.279.048), в которой создавался вакуум $(1-3) \cdot 10^{-3}$ Па. В камере предварительно устанавливалось устройство для электронно-лучевого диспергирования полимера, включающее источник электронов, заземленный анод, на котором размещается порошок полимера (полиуретана, ПТФЭ), систему управления потоком электронов. Режимы распыления: ускоряющее напряжение источника электронов и плотность потока электронов изменялись в широких пределах. Расстояние от зоны распыления полимера до подложки - 15 см. Скорость нанесения покрытий 0,1-0,5 мкм/мин. Пористость полученных покрытий определяли электрохимическим методом по методике, изложенной в статье Богданова В.П., Корецкого Г.В., Родченко Д.А. Электрохимический метод определения суммарной площади сквозных дефектов в диэлектрических покрытиях. Заводская лаборатория, 1986 г., N 1, с. 17-19, в соответствии с которой интегральная площадь сквозных пор вычислялась по величине предельного тока, протекающего в цепи электролит-подложка.

Данные о влиянии режимов осаждения на скорость их роста и качество полученных покрытий представлены в табл. 1.

Отметим, что осаждение покрытий толщиной 1-2 мкм со скоростью меньшей 0,1 нм/с требует большего времени, что определяет низкую производительность процесса и больше энергозатрат. При высоких скоростях, как уже отмечалось происходит образование капельной фазы, увеличивается содержание в покрытии низкомолекулярных частиц, что резко ухудшает эксплуатационные свойства систем.

В табл. 2 представлены экспериментальные данные измерений пористости покрытий ПТФЭ (толщиной 1,01 мкм) при различной толщине промежуточного слоя полиуретана, полученные при оптимальных режимах распыления. Термообработка покрытия проводилась в течение 15 мин при $T = 80^\circ\text{C}$.

При изменении толщины покрытия ПТФЭ в пределах 0,5-3 мкм характер зависимости пористости покрытия от толщины промежуточного слоя сохраняется.

Отметим, что покрытие ПТФЭ без промежуточного слоя сохраняется.

Отметим, что покрытие ПТФЭ без промежуточного слоя имеет пористость $10^{-6} - 10^{-9} \%$ при $d \approx 4,5$ мкм, а при толщине слоя 2-2,5 мкм $10^{-5} - 10^{-3} \%$.

Определяли влияние режимов термообработки покрытия ПТФЭ, содержащего промежуточный слой из ПУ, на их пористость, коэффициент трения, износостойкость. Полученные экспериментальные данные при толщине промежуточного слоя $d = 1,1$ мкм и толщине слоя ПТФЭ $d = 1,0$ мкм приведены в табл. 3.

Антифрикционные испытания проводились с помощью машины трения, работающей по схеме диск-палец, при отсутствии смазки в зоне контакта. В качестве контртела

использовались сталь марки НХ, никель. За критерий износостойкости выбиралось время, за которое происходило изнашивание полимерного покрытия и коэффициент трения резко возрастал. Скорость скольжения 1,5 м/с, давление $5 \cdot 10^5$ Па.

5 Анализ экспериментальных данных свидетельствует о том, что распыление уретанового термоэластопласта электронами с энергией 0,8-2,5 кэВ и потом в луче 10-50 МА и нанесение промежуточного слоя, термообработка системы при 80-120°C в течении 5-30 мин существенно уменьшает (в 10^2 - 10^3 раз) пористость покрытия, увеличивает его износостойкость. Их использование в узлах машин и устройств, работающих в агрессивных
10 средах и подвергающихся истиранию, позволит повысить их надежность и долговечность, расширить функциональные возможности. По этой же причине уменьшаются затраты на восстановление и ремонт узлов, содержащих покрытия, достигается экономия материальных и трудовых ресурсов.

Формула изобретения

15 СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНОГО ПОКРЫТИЯ, включающий электронно-лучевое распыление политетрафторэтилена на подложку и термообработку, отличающийся тем, что, с целью уменьшения пористости покрытия при малых его толщинах, улучшения антифрикционных свойств, непосредственно перед распылением политетрафторэтилена распыляют уретановый термоэластопласт до образования слоя на подложке 0,8-2,5 мкм,
20 распыление политетрафторэтилена и термоэластопласта осуществляют электронами с энергией 0,8-2,5 кэВ и потоком в луче 10-50 мА, а термообработку осуществляют при 80-120°C в течение 5-30 мин.

25

30

35

40

45

50

Таблица 1

Исходный полимер	Параметры распыления		Средняя скорость роста покрытия, Нм/с	Качество покрытия ПУ-ПТФЭ
	Ускоряющее напряжение, В	Сила тока луча, А		
Уретановый термоэластопласт	700	8,0	0,05	Наличие капельной фазы, высокая пористость, низкая износостойкость
	800	20,0	1	
	2000	30,0	27	
	2500	50,0	50	
	2600	60	68	

Таблица 2

Пористость покрытия, ПТФЭ, содержащих промежуточное покрытие полиуретана различной толщины

Параметр	Показатель при толщине промежуточного слоя полиуретана, мкм				
	0,7	0,8	1,0	1,2	1,3
Площадь сквозных пор, %	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \cdot 10^{-8}$	$8,0 \cdot 10^{-7}$	$4,1 \cdot 10^{-5}$

Таблица 3

Пористость, коэффициент трения, износостойкость покрытий

Покрытие	Пористость, %	Коэффициент трения	Время изнашивания покрытия, мин
Покрытие ПТФЭ без промежуточного слоя ($d=22$ мкм)	$2 \cdot 10^{-4}$	0,42-0,45	8-12
Покрытие ПТФЭ, содержащего промежуточный слой, и термообработанный при режимах $t=4$ мин, $T=80^{\circ}\text{C}$	$5,2 \cdot 10^{-5}$	0,40-0,43	10-16
$t=5$ мин, $T=80^{\circ}\text{C}$	$7 \cdot 10^{-7}$	0,38-0,45	55-60

Покрытие	Пористость, %	Коэффициент трения	Время изнашивания покрытия, мин
t=30 мин, T=80°C	$8,1 \cdot 10^{-8}$	0,40-0,45	40-55
t=32 мин, T=80°C	$1 \cdot 10^{-5}$	0,41-0,47	18-22
t=15 мин, T=80°C	$2,6 \cdot 10^{-6}$	0,41-0,47	50-58
t= 4 мин, T= 120°C	$2 \cdot 10^{-5}$	0,40-0,45	25-30
t= 5 мин, T=120°C	$3 \cdot 10^{-8}$	0,41-0,44	56-62
t= 30 мин, T= 120°C	$9 \cdot 10^{-8}$	0,46-0,5	48-52
t= 32 мин, T=120°C	$2,5 \cdot 10^{-5}$	0,46-0,5	12-20