

УДК 677.633

ЗАЩИТНЫЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПОКРЫТИЯ С ГИДРОФОБНЫМИ СВОЙСТВАМИ

В.В. Васькевич, В.Е. Гайшун, Д.Л. Коваленко, В.В. Сидский

Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины, Гомель

PROTECTIVE SOL-GEL COATING WITH HYDROPHOBIC PROPERTIES

V.V. Vaskevich, V.E. Gaishun, D.L. Kovalenko, V.V. Sidsky

F. Scorina Gomel State University, Gomel

В работе рассматривается возможность создания защитных SiO₂ покрытий на основе золь-гель метода путем гидролиза металлоорганических соединений кремния в водно-спиртовой смеси. Исследуется реология приготовленных пленкообразующих растворов в зависимости от времени и условий хранения раствора. Описаны оптимальные параметры нанесения и термообработки для получения однородных покрытий. Исследуется механическая стойкость к истиранию как основной вид испытания покрытий на прочность и адгезию к поверхности подложки. Анализируются свойства гидрофобности полученных покрытий в зависимости от состава и температуры обработки.

Ключевые слова: золь-гель технология, реология, термообработка, защитные покрытия, гидрофобные свойства.

In the paper the authors consider the possibility of protective SiO₂ coatings based on sol-gel method by hydrolysis of organometallic compounds of silicon in water-alcohol mixture. We study the rheology of film-forming solutions prepared according to the time and storage conditions of the solution. We describe the optimal parameters of application and heat treatment to obtain homogeneous coatings. The mechanical resistance to abrasion as the main type of coatings tested for strength and adhesion to the substrate surface is investigated. The authors give analysis of the properties of water repellency of coatings obtained depending on the composition and treatment temperature.

Keywords: sol-gel technology, rheology, heat treatment, protective coatings, hydrophobic properties.

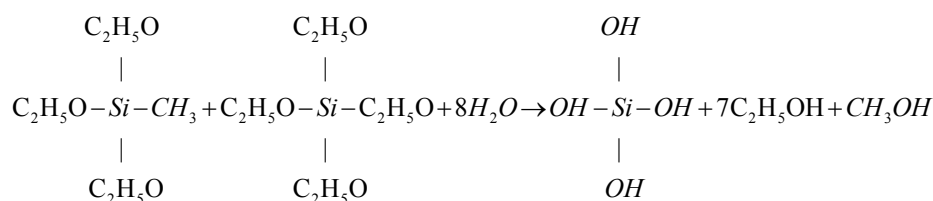
Введение

Защитные покрытия являются самыми востребованными покрытиями. В настоящее время существует широчайший выбор таких покрытий, получаемых вакуумными либо химическими методами [1]–[5]. Золь-гель метод имеет преимущества, так как он не требует энергоемкого, дорого оборудования, является гораздо более экономичным и экологически чистым и позволяет получать материалы сложного химического состава и структуры, а также покрытия особой чистоты с необходимыми свойствами. К основным характеристикам защитных покрытий можно отнести: адгезию, прочность, стойкость к агрессивным средам, а также гидрофобность. Защитные пленки, обладающие гидрофобными свойствами, могут выступать в качестве антикоррозионных покрытий [6]–[8].

В данной работе рассматривается методика синтеза защитных SiO₂ покрытий золь-гель методом, исследуются механические и гидрофобные свойства полученных покрытий.

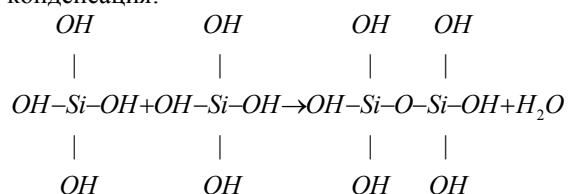
1 Методика эксперимента

Получение коллоидного раствора кремневой кислоты основано на реакции гидролиза эфиров ортокремневой кислоты. Добавление к кремневым эфирам небольших количеств воды приводит к образованию поликремневых эфиров. В работе рассматривается синтез пленкообразующих растворов из тетраэтилортосиликата (ТЭОС, Si(OC₂H₅)₄) и метилтриэтоксисилана (МТЭС, CH₃Si(C₂H₅O)₃). В исходном состоянии, а также в органических растворителях указанные соединения полимерных цепочек не образуют. Для золь-гель превращений необходимы молекулы воды или неорганические соединения с ОН-группами, которые инициируют реакции гидролиза и поликонденсации. В работе для проведения реакции гидролиза перечисленных выше кремниевых соединений использовали воду. Таким образом при гидролизе происходит замещение алкильной группы ОН-группой:



Образовавшиеся молекулы гидроксила кремния (Si(OH)₄) взаимодействуют между собой, образуя цепочки, а из них затем и трехмерную сетчатую структуру посредством ≡Si-O-Si≡ связей. Гидролиз ведут в присутствии спирта. Следует, однако, учитывать то обстоятельство, что при длительном хранении таких растворов происходит полимеризация кремневой кислоты.

Во время созревания золя происходит поликонденсация:



Эти превращения происходят при относительно низких температурах – около 20–25⁰С. Структура образующегося коллоидного раствора определяется типом и концентрацией катализатора, органическим растворителем и температурой проведения золь-гель перехода.

В данной работе защитные покрытия были синтезированы по следующей схеме (рисунок 1).

Пленкообразующий раствор был приготовлен следующим образом. Требуемое количество ТЭОСа смешивали с требуемым количеством МТЭСа, заливали этиловым спиртом и перемешивали. Затем добавляли дистиллированную воду и азотную кислоту. Известно, что непосредственно после растворения ТЭОСа и МТЭСа в водно-спиртовой смеси раствор еще не является пленкообразующим. Свежеприготовленный раствор, совершенно свободный от следов кислоты, при нанесении его на поверхность стекла испаряется без всякого осадка. При смешивании всех исходных компонент происходило нагревание раствора до температуры ~ 40⁰С. После завершения процесса гидролиза температура золя опускалась до комнатной. Для созревания раствора

его выдерживали при температуре окружающей среды (22 ± 2)⁰С в течение 2–3 дней. Время созревания раствора может быть сокращено введением в растворы катализаторов – незначительных добавок кислот. Наличие кислоты в растворе определяет не только скорость процесса созревания, но и качество получаемых пленок. В работе использовалось соотношение 65 моль МТЭС к 28 молям ТЭОС. Именно такое соотношение позволяет добиться необходимых гидрофобных свойств получаемых покрытий. В работе в качестве катализатора была выбрана азотная кислота. Это обосновано тем, что срок созревания растворов составляет 2–3 дня, а срок его хранения увеличивается до 8–10 месяцев.

Нанесение золя на подложку возможно различными методами, такими как: метод окунания, метод аэрозольного распыления и метод центробежного ускорения. Основными параметрами, по которым производится выбор метода нанесения, являются форма и размер подложки, на которой необходимо получить покрытие. Так как в данной работе образцы представляют собой металлические квадратные подложки с длинной стороны от 40 до 60 мм, был выбран центробежный метод нанесения покрытий. Этот метод является оптимальным при получении покрытий на небольших подложках, так как обеспечивает минимальный расход пленкообразующего раствора и обеспечивает равномерную толщину покрытий.

После нанесения золя на поверхность подложек образцы были помещены в печь, где были нагреты до температуры от 100 до 800⁰С, затем извлекались и остывали на воздухе. Высокотемпературная обработка, после которой происходит полное уплотнение пленок, оказывает существенное влияние на структуру золь-гель пленок и их гидрофобные свойства.

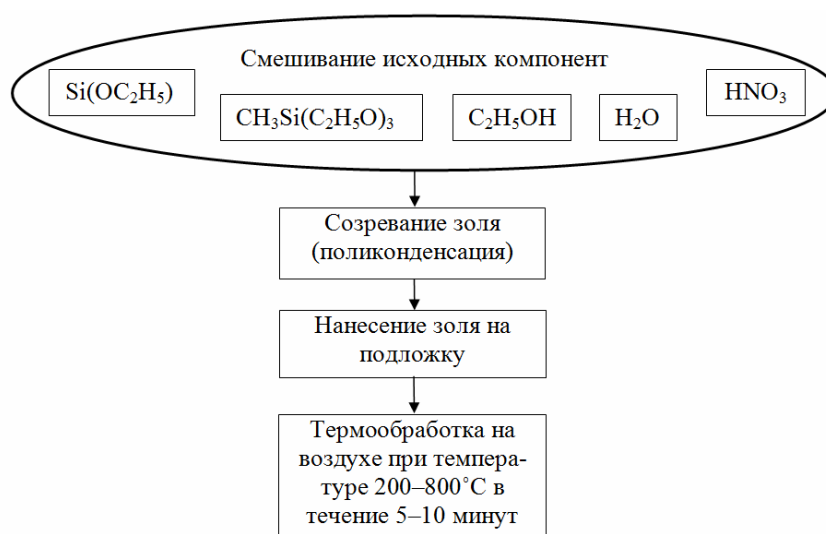


Рисунок 1 – Блок-схема синтеза защитных золь-гель покрытий

2 Исследование вязкости пленкообразующих растворов

Важной характеристикой, влияющей на качество получаемых золь-гель методом покрытий, является вязкость исходного пленкообразующего раствора. Большинство пленкообразующих растворов с увеличением времени хранения становятся более вязкими, вследствие чего синтезированные из них покрытия получают более толстыми и в процессе термообработки разрушаются на поверхности подложки. Очень важной задачей является синтез пленкообразующих растворов, которые могли бы быть пригодными для получения покрытий в течение длительного времени.

В данной работе проведены исследования динамической вязкости с помощью ротационного вискозиметра «REOTEST 2.1» с использованием цилиндрической системы в диапазоне скоростей сдвига от 46,8 до 1312 с⁻¹. Измерения проводили при температуре 20⁰С.

По результатам измерений динамической вязкости построили график зависимости эффективной динамической вязкости от времени хранения золя (рисунок 2).

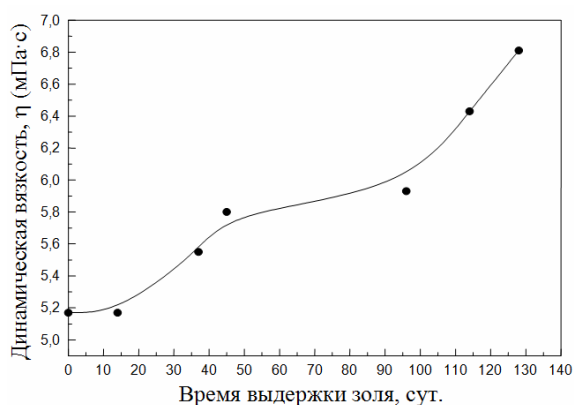


Рисунок 2 – График зависимости эффективной динамической вязкости от времени хранения золя

Проанализировав данный график, можно сделать вывод, что динамическая вязкость пленкообразующих растворов незначительно увеличивается с течением времени: от 5,2 мПа·с для свежего золя до 6,8 мПа·с для золя, хранившегося более 130 суток. Притом это увеличение происходит неравномерно. Стоит отметить, что новый золь не изменяет своей вязкости в первые 10 суток.

Как известно, пленкообразующий раствор обладает способностью формировать прочные и однородные покрытия только после определенного времени выдержки. Это время зависит непосредственно от состава и соотношения компонент. Оптимальным временем для синтеза покрытий можно считать 10 сутки после приготовления нового золя.

3 Исследование механической стойкости к истиранию

Для определения механической прочности тонких защитных пленок чаще всего применяют склерометрический метод и метод истирания. Наиболее подходящим методом определения механической прочности защитных пленок является метод, основанный на определении стойкости пленок к истиранию. Это ближе к реальным условиям как изготовления разнообразных изделий с тонкими покрытиями, так и их эксплуатации.

В данной работе механическая прочность полученных защитных покрытий может быть охарактеризована сопротивляемостью к истиранию. При этом пленка постепенно стирается, утончается и, наконец, снимается совсем. Если адгезия незначительная и плотность небольшая, то пленка снимается при малейшем прикосновении истирающего материала.

Прочность покрытий определялась методом истирания резиновым наконечником, изготовленным из пищевой резины средней плотности, через батистовую прокладку при следующих параметрах:

- частота вращения, мин⁻¹ – 100,
- нагрузка на наконечник, г – 200,
- расстояние от оси вращения, мм – 5.

Ниже приводятся данные по механической стойкости покрытий к истиранию по описанной выше методике (таблица 1). Механическая стойкость определялась количеством циклов истирания до момента полного удаления пленки с поверхности подложки, либо до 5000 циклов истирания, что свидетельствует о высокой прочности полученного покрытия.

Таблица 1 – Механическая стойкость пленок к истиранию в зависимости от температуры обработки пленок

№ образца	Температура обработки, ⁰ С	Время термообработки, мин	Механическая стойкость, циклы стирания
1	100	5	570
2	200	5	1400
2	300	5	2700
4	400	5	5000
5	500	5	5000
6	600	5	5000
7	700	5	5000
8	800	5	5000

По полученным результатам можно сделать вывод, что на прочность и адгезионные свойства покрытий существенное влияние оказывает температура термообработки. При температуре обработки до 200⁰С из покрытия происходит полное удаление адсорбированной воды, однако данной температуры недостаточно для полного

удаления органических остатков и растворителя, вследствие чего покрытие менее стойкое. При температуре обработки 300⁰С происходит окончательный гидролиз и разложение промежуточных продуктов гидролиза и органических остатков. При обработке выше 400⁰С происходит полная дегидратация и окончательное формирование оксида. Все покрытия, подвергнутые такой термообработке, прошли испытание и показали прочность выше 5000 циклов истирания.

4 Исследование гидрофобных свойств

Гидрофобные свойства покрытий характеризуются энергией взаимодействия молекулы жидкости с приповерхностным слоем молекул твердого тела U_{12} , которая рассчитывается по формуле:

$$U_{12} = \frac{q_2 \mu_2}{2N_A} \cdot (1 + \cos \theta),$$

где q_2 – удельная теплота парообразования жидкости капли, μ_2 – молярная масса жидкости капли, N_A – постоянная Авогадро, θ – краевой угол.

Так как q_2, μ_2 – это постоянные, зависящие только от рода жидкости, а N_A – постоянная величина, то энергия взаимодействия U_{12} зависит от изменения краевого (контактного) угла расположенной на этом покрытии капли на границе раздела трех сред [9]–[10].

Краевой угол можно также непосредственно определить по методу «сидячей капли». То есть капля имеет сферическую форму, и краевой угол рассчитывается по формуле:

$$\operatorname{tg} \frac{\theta}{2} = \frac{h}{r}, \quad (4.1)$$

где θ – краевой угол, h – высота капли, r – радиус капли.

Выразим из формулы (4.1) краевой угол через высоту и радиус капли:

$$\theta = \left(\operatorname{arctg} \frac{h}{r} \right) \cdot 2. \quad (4.2)$$

Таким образом, для определения гидрофобных свойств на поверхности полученных покрытий с помощью дозатора осаждали каплю размером 0,5 мкл и делали снимок (рисунок 3).

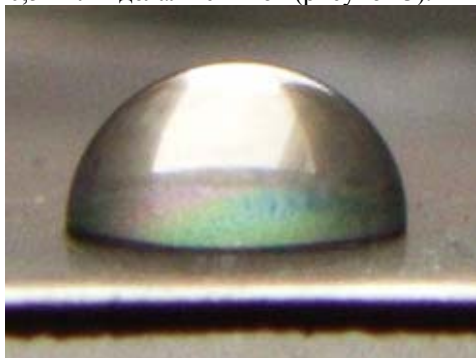


Рисунок 3 – Фотография капли воды на поверхности защитного покрытия, отожженного при температуре 500⁰С

Полученную фотографию обрабатывали, рассчитывая отношение высоты капли к её радиусу по формуле (4.2), находя краевой угол. Результаты расчета краевого угла представлены на графике (рисунок 4).

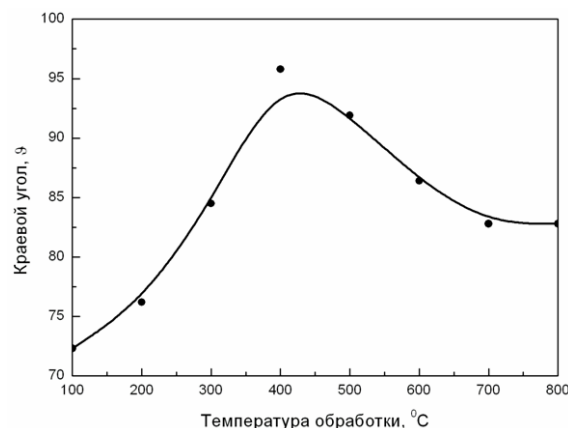


Рисунок 4 – График зависимости краевого угла от температуры отжига

Из графика видно, что краевой угол и, следовательно, энергия взаимодействия зависит от температуры обработки. Максимальные гидрофобные свойства проявляют покрытия, термообработанные при $T = 400^{\circ}\text{C}$. При малых температурах обработки гидрофобные свойства хуже из-за присутствия в пленке органических остатков и растворителя. А при больших температурах происходит разглаживание поверхности, в результате чего гидрофобные свойства проявляются в меньшей степени.

Заключение

Защитные покрытия, синтезированные золь-гель методом, характеризуются высокой стойкостью и хорошей адгезией к металлическим, стеклянным и керамическим поверхностям. Полученные в ходе выполнения работы покрытия, прошедшие термообработку выше 400⁰С, отличаются высокой стойкостью, более 5000 циклов истирания. Кроме того, установлено, что температура отжига влияет на гидрофобные свойства полученных покрытий. Отмечено, что максимальные гидрофобные свойства проявляются у покрытий, которые термообработаны при температуре 400⁰С.

ЛИТЕРАТУРА

1. *CVD diamond films as protective coatings on titanium alloys* / P. Gannon [et al.] // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 1998. – Vol. 16, № 3. – P. 217–222.
2. *Advanced PVD protective coatings for SOFC interconnects* / T. Grogler [et al.] // International Journal of Hydrogen Energy. – 2008. – Vol. 33, № 14. – P. 3991–4000.
3. *Protective Zr-containing SiO₂ coatings resistant to thermal cycling in air up to 1400°C* / J. Musil

[et al.] // Surface and Coatings Technology. – 2009. – Vol. 203, № 10/11. – P. 1502–1507.

4. Lasorsa, C.A. Protective $\text{Si}_x\text{O}_y\text{C}_z$ coatings on steel prepared by plasma activated chemical vapour deposition / C.A. Lasorsa, P.M. Perillo, P.J. Morando // Surface and Coatings Technology. – 2010. – Vol. 204, № 16/17. – P. 2813–2816.

5. Investigations on B-doped SiO_2 thermal protective coatings by hybrid sol-gel method / X. Zhao [et al.] // Thin Solid Films. – 2011. – Vol. 519, № 15. – P. 4849–4854.

6. Shi-Ing Huang. Study on the hydrophobic surfaces prepared by two-step sol-gel process / Shi-Ing Huang, Yi-Ju Shen, Hui Chen // Applied Surface Science. – 2009. – Vol. 255, № 15. – P. 7040–7046.

7. Facile preparation of super-hydrophobic and super-oleophilic silica film on stainless steel mesh via sol-gel process / H. Yang [et al.] // Applied Surface Science. – 2010. – Vol. 256, № 13. – P. 4095–4102.

8. Design and investigation of photo-induced super-hydrophilic materials for car mirrors / P. Eiamchai [et al.] // Materials & Design. – 2009. – Vol. 30, № 9. – P. 3428–3435.

9. Адамсон, А. Физическая химия поверхностей / А. Адамсон. – М. : Мир, 1979. – 568 с.

10. Моррисон, С. Химическая физика поверхности твердого тела / С. Моррисон. – М. : Мир, 1980. – 488 с.

Поступила в редакцию 08.09.11.