

Д.Л. Коваленко¹, В.Е. Гайшун¹, В.В. Васькевич¹, А.С. Русыкин¹,
М.И. Москвичёв¹, Mhin S.²

¹УО «Гомельский государственный университет
имени Франциска Скорины», Гомель, Беларусь

²Korea Institute of Industrial Technology, Siheung, Republic of Korea

ВЛИЯНИЕ АРМИРУЮЩИХ ДОБАВОК В ВИДЕ ПОРОШКОВ ОКСИДА ТИТАНА И УГЛЕРОДА НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЗАЩИТНЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПОКРЫТИЙ

Введение

Проблема повышения коррозионной и термостойкости деталей из металлов и сплавов, является весьма актуальной и ее решение традиционными методами, использующимися в машиностроении, как показывает практика, не всегда эффективно и зачастую связано с большими материальными затратами. В последние годы значительно возрос интерес к разработке новых методов обработки рабочих поверхностей узлов изделий, в числе которых важное место занимают методы вакуумного осаждения функциональных покрытий, приводящие к изменению структуры и состава поверхностных слоев и, в конечном счете, к повышению эксплуатационных характеристик изделий использующихся в условиях агрессивных сред. Большое распространение среди методов защиты имеют покрытия, а одной из прогрессивных и быстроразвивающихся методов получения покрытий с заданными свойствами является золь-гель метод. С использованием этого метода становится возможным создавать многослойные покрытия, состоящие из слоев разного состава для улучшения не только адгезионных свойств, но и для придания получаемым материалам улучшенных физико-химических и структурно-прочностных характеристик по сравнению с существующими методами защиты поверхности [1].

1. Синтез золь-гель покрытий

Для синтеза защитных композиционных покрытий использовали пленкообразующие растворы на основе металлоорганических соединений кремния и титана. Гидролиз в растворах проводили с использованием воды в присутствии растворителя. После созревания, в приготовленные растворы вводили армирующие добавки: мелкодисперсный порошок углерода (20–30 масс. %) и оксид титана (10–20 масс. %), для придания получаемым покрытиям дополнительных защитных свойств.

Нанесение защитных золь-гель покрытий на подложки может осуществляться несколькими способами. В зависимости от необходимого эффекта выбирается определенный материал покрытия (прекурсор) и технология нанесения золь-гель пленки. Композиционные покрытия на металлических подложках 100x50 мм сформировали методом распыления с последующей сушкой потоком горячего воздуха с температурой 200–250 °С в течении 10-15 минут.

2. Исследование структурно-механических свойств полученных покрытий

2.1 Исследование адгезии к подложке

Испытание адгезии может выполняться в целях контроля качества, но, как правило, более предпринимается для соблюдения промышленных стандартов и технических условий заказчика. Для определения адгезии используют метод решетчатого надреза и метод параллельных надрезов [2].

Результаты испытания показали, что все полученные покрытия имеют самый высокий класс адгезии согласно ISO 2409:2013 – Класс 0 (края надрезов полностью гладкие; ни один из квадратов в решетке не отслоился).

2.2 Измерение толщины полученных покрытий

Так как получаемые композиционные покрытия по толщине близки к лакокрасочным покрытиям контроль толщины проводили с использованием толщиномера САЕdt-156.

Таблица 1 – Результаты исследования толщины силикатных покрытий

Образец		Толщина, мкм
TiO ₂ покрытие		12,3
SiO ₂ покрытие		20,5
TiO ₂ покрытие	+ порошок TiO 10 масс.%	21,7
	+ порошок TiO 20 масс.%	21,4
	+ порошок углерода 20 масс.%	29,5
	+ порошок углерода 30 масс.%	30,2
SiO ₂ покрытие	+ порошок TiO 10 масс.%	45,2
	+ порошок TiO 20 масс.%	47,8
	+ порошок углерода 20 масс.%	35,0
	+ порошок углерода 30 масс.%	34,6

Результаты исследований показали, что наибольшей толщиной обладают силикатные покрытия на основе диоксида кремния с добавлением оксида титана. Однако использование тех же добавок при легировании покрытий на основе диоксида титана уже не вносит существенный вклад в толщину покрытий. Увеличение концентрации порошка в обоих случаях несущественно влияет на толщины исследуемых силикатных покрытий.

2.3 Исследование твердости полученных покрытий

Из многочисленных методов испытаний твердости были выбраны два метода. Первый метод определения твердости методом Виккерса.

Исследование проводили на покрытиях, сформированных на алюминиевых подложках. Результаты измерения твердости по Виккерсу полученных композиционных покрытий представлены в таблице 2, оказываемая нагрузка на поверхность равна 100 г.

Таблица 2 – Результаты измерения твердости по Виккерсу

Образец		Твердость по Виккерсу, МПа
Без покрытия		332
TiO ₂ покрытие		405
SiO ₂ покрытие		577
TiO ₂ покрытие	+ порошок TiO 10 масс.%	425
	+ порошок TiO 20 масс.%	441
	+ порошок углерода 20 масс.%	403
	+ порошок углерода 30 масс.%	407
SiO ₂ покрытие	+ порошок TiO 10 масс.%	674
	+ порошок TiO 20 масс.%	671
	+ порошок углерода 20 масс.%	699
	+ порошок углерода 30 масс.%	711

Результаты исследования твердости по Виккерсу показывают, что использование в качестве армирующих добавок порошков оксида титана и углерода увеличивает твердость получаемых покрытий на основе SiO₂ на 100 - 130 МПа в зависимости от концентрации. Введение армирующих порошков в покрытия на основе TiO₂ не оказывает существенного влияния на твердость получаемых покрытий.

Второй метод, распространен в лакокрасочной промышленности,

твердость покрытия сравнивают с твердостью карандаша. При испытаниях используют набор карандашей с различной твердостью, как базис для сравнения. Твердость покрытия соответствует твердости карандаша, который еще не повреждает покрытие [3].

Карандаши используются с твердостями в диапазоне от 6В до 9Н. На твердость могут повлиять атмосферные условия (температура и влажность), поэтому все пленки должны подготавливаться, испытываться в одинаковых условиях.

Оригинальный метод Вольфа-Виборна, основанный на том же принципе, отличается только тем, что твердость определяется по самому мягкому карандашу, который уже оставляет след на поверхности. Результаты измерения твердости с помощью карандаша представлены в таблице 3.

Результаты испытания твердости по методу Вольфа-Виборна показали, что полученные покрытие на основе TiO_2 имеет твердость 4Н, а покрытие на основе SiO_2 – 6Н. Введение армирующих добавок в покрытие на основе TiO_2 и SiO_2 приводит к увеличению твердость на 1Н, при этом концентрация не оказывает влияния на итоговую твердость покрытий.

Таблица 3 – Результаты измерения твердости

Образец		Твердость
TiO ₂ покрытие		3Н
SiO ₂ покрытие		5Н
TiO ₂ покрытие	+ порошок TiO 10 масс.%	4Н
	+ порошок TiO 20 масс.%	4Н
	+ порошок углерода 20 масс.%	4Н
	+ порошок углерода 30 масс.%	4Н
SiO ₂ покрытие	+ порошок TiO 10 масс.%	6Н
	+ порошок TiO 20 масс.%	6Н
	+ порошок углерода 20 масс.%	6Н
	+ порошок углерода 30 масс.%	6Н

2.4 Исследование механической прочности покрытий методом истирания

Для определения механической прочности защитных покрытий применяют склерометрический метод и (или) метод истирания. Наиболее подходящими методами определения механической прочности покрытий являются те, которые основаны на определении прочности покрытий к истиранию. Это ближе к реальным условиям

как изготовления разнообразных изделий с покрытиями, так и их эксплуатации.

Прочность полученных в работе защитных золь-гель покрытий определялась методом истирания резиновым наконечником, изготовленным из пищевой резины средней плотности, через батистовую прокладку при следующих параметрах: частота вращения, 300 об/мин, общее число оборотов – 6000, нагрузка на наконечник, 200 г, расстояние от оси вращения, 5 мм.

По результатам исследования механической прочности можно сделать вывод, что полученные покрытия обладают высокой механической стойкостью к истиранию.

Заключение

Исследование адгезии показало, что все полученные покрытия имеют самый высокий класс адгезии согласно ISO 2409:2013 – Класс 0 (края надрезов полностью гладкие; ни один из квадратов в решетке не отслоился). Установлено, что толщина покрытий варьируется от 21 до 45 мкм и зависит от состава покрытия и наполнителя. Использование в качестве армирующих добавок порошков оксида титана и углерода увеличивает твердость получаемых покрытий на основе SiO_2 на 100 - 130 МПа в зависимости от концентрации. Результаты испытания показали, что полученные покрытия на основе TiO_2 имеют твердость 4Н, покрытие на основе SiO_2 – 6Н. Исследование механической прочности показало, что полученные покрытия обладают высокой механической стойкостью к истиранию более 6000 циклов.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект Т16КОР-003).

Литература

1. Антикоррозионные золь-гель SiO_2 покрытия для защиты металлических поверхностей / Д.Л. Коваленко [и др.] // Известия Гомельского государственного университета имени Ф. Скорины. – 2011. – №6 (69). – С. 94–97.
2. ГОСТ 31149-2014 (ISO 2409:2013). Материалы лакокрасочные. Определение адгезии методом решетчатого надреза. – Введ. 01.09.2015. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2015. – 12 с.
3. ГОСТ Р 54586-2011 (ISO 15184:1998) Материалы лакокрасочные. Метод определения твердости покрытия по карандашу. – Введ. 01.09.2011.