

УДК 661.8

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЗАЩИТНЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ Si, Ti, Zr И ИХ КОМПЛЕКСОВ

Д.Л. Коваленко¹, В.Е. Гайшун¹, В.В. Васькевич¹, А.С. Русыкин¹,
М.И. Москвичёв¹, В.А. Черчук¹, С. Мхин²

¹Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины

²Корейский институт промышленных технологий, Сеул

RESEARCH OF STRUCTURAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF PROTECTIVE SOL-GEL COATINGS BASED ON OXIDES Si, Ti, Zr AND THEIR COMPLEXES

D.L. Kovalenko¹, V.E. Gaishun¹, V.V. Vaskevich¹, A.S. Rusykin¹,
M.I. Moskvichev¹, V.A. Cherchuk¹, S. Mhin²

¹F. Scorina Gomel State University

²Korea Institute of Industrial Technology, Seoul

Описан золь-гель-метод получения защитных покрытий на основе оксидов кремния, титана и циркония, содержащих армирующие добавки: мелкодисперсный порошок углерода и оксид титана. Определены оптимальные условия синтеза и описан способ формирования получаемых материалов. Представлены исследования адгезии полученных покрытий и влияние армирующих добавок на твердость и прочность при ударе сформированных защитных золь-гель покрытий.

Ключевые слова: золь-гель технология, защитные покрытия, адгезия, твердость, гидрофобные свойства.

A sol-gel method for producing protective coatings based on silicon, titanium and zirconium oxides containing reinforcing additives: carbon powder and titanium oxide is presented. The optimal synthesis conditions are determined and the main regime of formation of the obtained materials is described. The investigation of the adhesion of the obtained coatings and studying the effect of adding reinforcing additives on the hardness and impact strength of the formed protective sol-gel coatings are presented.

Keywords: sol-gel technology, protective coatings, adhesion, hardness, hydrophobic properties.

Введение

Проблема повышения коррозионной и термической стойкости деталей из металлов и сплавов является весьма актуальной и ее решение зачастую, не всегда эффективно и 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. Одним из прогрессивных и быстроразвивающихся методов получения покрытий с заданными свойствами является золь-гель метод. С использованием этого метода возможно получать 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 [2]–[4].

1 Экспериментальная часть

Для синтеза защитных композиционных покрытий использовали пленкообразующие растворы на основе: тетраэтилортосиликата, метилтриэтоксисилана, этоксида титана, пропоксидов титана, пропоксидов циркония и их композиций. Указанные пленкообразующие алкоксисоединения и неорганические вещества используют в виде растворов в полярных органических жидкостях, спиртоводных или ацетоноводных смесях. При этом содержание воды в зависимости от природы пленкообразующего вещества колеблется от 0,1 об. % до (10–20) об. %. В некоторых случаях при получении пленок из смесей нескольких соединений возможно применение и смешанных полярных и неполярных растворителей [1], [4].

В растворах пленкообразующих веществ должно осуществляться оптимальное соотношение исходного основного пленкообразующего вещества, растворителя и катализатора. Это должно одновременно обеспечить, с одной стороны, быстрый частичный или полный гидролиз в растворе с сохранением образующихся продуктов гидролиза соответствующих кислот или гидроокисей элементов в виде золя и, с другой

стороны, мгновенный окончательный гидролиз в тонком слое на обрабатываемой поверхности. Кроме того, только при оптимальных соотношениях компонентов в растворе образующиеся пленки сцепляются достаточно прочно с поверхностью обрабатываемого материала [1].

Гидролиз в получаемых растворах проводили с использованием воды в присутствии растворителя. В качестве катализатора выступали азотная и соляная кислота. В растворах на основе диоксида титана, пропексида титана и пропексида циркония гидролиз походил при минимальном содержании воды в течении 10–12 суток. В растворах на основе тетраэтилокси-силката, метилтриэтоксисилана реакция гидролиза протекала в присутствии воды (до 15 об. %) в течении 2–3 суток. 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 100×50 мм были сформированы методом распыления. Метод распыления достаточно распространен, готовый раствор наносят краскопультом, распыляя золь по всей поверхности ровным слоем. Универсальность метода заключается в возможности его применения с разной производительностью практически в любых производственных условиях как при получении защитных покрытий вручную на отдельных изделиях, так и при нанесении раствора на полностью автоматизированных поточных линиях. Преимуществом аэрозольного распыления пленкообразующего раствора является возможность покрытия поверхности произвольного размера и формы.

После нанесения на поверхности подложки формируется однородный по толщине слой соединений того или иного элемента. Последующая термическая обработка приводит к завершению реакций разложения промежуточных продуктов гидролиза и к полному удалению растворителя и органических остатков. Образующаяся сверху твердая пленка препятствует свободному удалению паров растворителей, находящихся в нижележащих слоях. Поэтому сушка ведется ступенчато: в начальный период (при интенсивном испарении растворителя), при температуре (60–100)°С в течении 10–15 минут, затем при температуре (200–250)°С в течении 30–60 минут. Скорость отверждения покрытий зависит от вида пленкообразующего раствора и толщины покрытия.

2 Результаты и их обсуждение

2.1 Измерение толщины полученных покрытий. Так как получаемые композиционные покрытия по толщине близки к лакокрасочным покрытиям контроль толщины проводили с использованием толщиномера CAEdt-156.

Таблица 2.1 – Результаты исследования толщины силикатных покрытий

Образец		Толщина, мкм
TiO ₂ покрытие		12,3
ZrO ₂ покрытие		13,0
SiO ₂ покрытие		20,5
TiO ₂	+ порошок TiO 20 масс.%	21,4
	+ порошок углерода 30 масс.%	30,2
ZrO ₂	+ порошок TiO 20 масс.%	20,7
	+ порошок углерода 30 масс.%	28,7
SiO ₂	+ порошок TiO 20 масс.%	47,8
	+ 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 покрытий.

2.2 Исследование адгезии к подложке. Испытание адгезии может выполняться в целях контроля качества, но, как правило, применяется для соблюдения промышленных стандартов и технических условий. Испытание адгезии во время нанесения покрытия квалифицирует прочность связи подложки и покрытия. Даже в установленных процессах нанесения покрытий многие факторы могут влиять на адгезию. Для определения адгезии используют метод решетчатого надреза и метод параллельных надрезов [3].

Таблица 2.2 – Результаты исследования адгезии методом решетчатого надреза

Образец		Адгезия, %	Класс (ISO 2409: 2013)
TiO ₂ покрытие		100	0
ZrO ₂ покрытие		99	0
SiO ₂ покрытие		100	0
TiO ₂	+ порошок TiO 20 масс.%	99	0
	+ порошок углерода 30 масс.%	99	0
ZrO ₂	+ порошок TiO 20 масс.%	92	1
	+ порошок углерода 30 масс.%	94	1
SiO ₂	+ порошок TiO 20 масс.%	100	0
	+ порошок углерода 30 масс.%	100	0

Результаты испытания показали, что все покрытия на основе SiO₂ и TiO₂ имеют самый высокий класс адгезии согласно ISO 2409:2013 –

Класс 0 (края надрезов полностью гладкие; сегменты нарезанной решетки не отслоились). Покрытия на основе ZrO_2 армированные порошками имеют класс адгезии – 1 (отслоение мелких чешуек покрытия на пересечении надрезов; площадь отслоений немного превышает 5% площади решетки). Стоит отметить, что введение армирующих порошков в покрытие на основе ZrO_2 приводит к ухудшению адгезии к подложке по сравнению с чистым ZrO_2 покрытием.

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 2.3, оказываемая нагрузка на поверхность равна 100 г.

Таблица 2.3 – Результаты измерения твердости по Виккерсу

Образец		Твердость по Виккерсу, МПа
Без покрытия		332
TiO_2 покрытие		405
ZrO_2 покрытие		388
SiO_2 покрытие		577
TiO_2	+ порошок TiO 20 масс.%	441
	+ порошок углерода 30 масс.%	407
ZrO_2	+ порошок TiO 20 масс.%	402
	+ порошок углерода 30 масс.%	399
SiO_2	+ порошок TiO 20 масс.%	671
	+ порошок углерода 30 масс.%	711

Результаты исследования твердости по Виккерсу показывают, что использование в качестве армирующих добавок порошков оксида титана и углерода в покрытиях на основе SiO_2 приводит к увеличению твердости с 577 МПа до 711 МПа (при использовании порошка углерода), и до 671 МПа (при использовании порошка оксида титана). Введение порошка оксида титана позволяет увеличить твердость SiO_2 покрытий на 16%, а введение порошка углерода увеличить твердость на 23%. Введение армирующих порошков в покрытия на основе TiO_2 и ZrO_2 не оказывает существенного влияния на твердость получаемых покрытий. Твердость покрытий увеличивается на 1–3%.

Второй метод Вольфа – Виборна, распространен в лакокрасочной промышленности, основан на скробировании поверхности графитовым карандашом. Твердость покрытия соответствует максимальной твердости карандаша, который не повреждает покрытие [4].

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. Результаты измерения твердости с помощью карандаша представлены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Результаты измерения твердости методом Вольфа – Виборна

Образец		Твердость
TiO_2 покрытие		3Н
ZrO_2 покрытие		3Н
SiO_2 покрытие		5Н
TiO_2	+ порошок TiO 20 масс.%	4Н
	+ порошок углерода 30 масс.%	4Н
ZrO_2	+ порошок TiO 20 масс.%	3Н
	+ порошок углерода 30 масс.%	3Н
SiO_2	+ порошок TiO 20 масс.%	6Н
	+ порошок углерода 30 масс.%	7Н

Результаты испытания твердости по методу Вольфа – Виборна показали, что покрытие на основе SiO_2 без введения армирующих добавок имеет твердость – 5Н, при этом введение порошка углерода позволяет увеличить твердость до 7Н. Покрытия на основе TiO_2 и ZrO_2 имеют меньшую твердость – 4Н, а введение армирующих добавок не оказывает влияния на увеличение их твердости. Полученные данные согласуются с результатами измерения твердости по Виккерсу.

2.4 *Исследование прочности покрытий при ударе.* Основной из характеристик, определяющей гарантированный производителем покрытий срок эксплуатации и антикоррозионную защиту любого промышленного изделия, является прочность покрытий при ударе.

Любое покрытие за период всего срока эксплуатации изделия, включая процесс транспортировки и монтажа и кончая его эксплуатацией в различных климатических условиях окружающей среды, испытывает динамические и статические нагрузки, среди которых периодические удары.

Международный стандарт ISO 6272, ГОСТ Р 53007-2008 и ГОСТ 4765 определяют метод измерения прочности покрытий при ударе. Для исследования ударопрочности использовался прибор Удар-Тестер фирмы Градиент-Техно. Главным требованием ГОСТ Р 53007-2008 и ISO 6272 является наличие в составе прибора механизма прижима и фиксации образца с покрытием при проведении испытания. Метод измерения прочности покрытий при ударе относится к одним из методов оценки адгезии и твердости однослойных и многослойных покрытий, особенно в процессе производства изделий. Он заключается в нанесении с определенной высоты ударного воздействия по покрытию бойком с наконечником сферической формы с диаметром 8 мм и тарированной массы величиной 1 кг. При испытании образец с покрытием жестко фиксируется на матрице с отверстием диаметра 15 мм для защиты от явлений деформации (рисунок 2.1). Испытание проводят, сбрасывая груз с высоты 0,5–1 м.

Высота нанесения ударного воздействия, при которой на покрытии появляются первые признаки начала разрушения, определяется как величина ударопрочности покрытия.



Рисунок 2.1 – Результат испытания на прочность SiO_2 покрытия армированного 30 масс.% порошка углерода при ударе

Результаты испытания показали, что покрытия на основе SiO_2 , содержащие углерод и оксид титана, выдерживают удар груза массой 1 кг с высоты 1 м. Покрытия на основе ZrO_2 и TiO_2 , армированные углеродом и оксидом титана, менее стойкие и имеют незначительные отслоения при ударе груза массой 1 кг с высоты 1 м.

2.5 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.

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.

Таблица 2.5 – Механическая стойкость покрытий

Образец	Механическая стойкость, количество циклов стирания
ZrO_2 покрытие	>6000
TiO_2 покрытие	>6000
SiO_2 покрытие	>6000

По результатам исследования механической прочности установлено, что полученные покрытия обладают высокой механической стойкостью к истиранию.

Заключение

Установлено, что толщина покрытий варьируется от 21 до 45 мкм и зависит от состава покрытия и наполнителя. Покрытия обладают высокой адгезией к материалам на основе металлов и сплавов. Использование в качестве армирующей добавки порошка оксида титана позволяет увеличить твердость SiO_2 покрытий на 16%, а введение порошка углерода увеличить твердость на 23%. Введение армирующих порошков в покрытия на основе TiO_2 и ZrO_2 не оказывает существенного влияния на твердость получаемых покрытий (твердость покрытий увеличивается на 1–3%). Покрытия на основе SiO_2 , содержащие углерод и оксид титана, выдерживают удар груза массой 1 кг с высоты 1 м. Покрытия на основе ZrO_2 и TiO_2 , армированные углеродом и оксидом титана, менее стойкие и имеют незначительные отслоения при ударе груза массой 1 кг с высоты 1 м.

По результатам исследования механической прочности можно сделать вывод, что полученные покрытия обладают высокой механической стойкостью к истиранию (более 6000 циклов).

Представленные в работе защитные покрытия найдут свое применение в машиностроительной и приборостроительной индустрии в качестве коррозионно-стойких и декоративных покрытий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Основы золь-гель технологии нанокмпо-зитов / А.И. Максимов [и др.]. – СПб.: ООО «Тех-номедиа»; Издательство «Элмор», 2007. – 255 с.
2. 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.
3. Защитные золь-гель покрытия с гидро-фобными свойствами / В.Е. Гайшун [и др.] // Проблемы физики, математики и техники. – 2011. – №3 (8). – С. 15–19.
4. Получение и свойства защитных золь-гель покрытий на поверхности металлов / В.Е. Гайшун [и др.] // Международный научно-практический журнал «Чрезвычайные ситуации: образование и наука». – Гомель, ГИИ МЧС РБ. – 2012. – Т. 7, № 2. – С. 17–21.
5. ГОСТ 31149-2014 (ISO 2409:2013). Мате-риалы лакокрасочные. Определение адгезии методом решетчатого надреза. – Введ. 01.09.2015. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2015. – 12 с.
6. ГОСТ Р 54586-2011 (ISO 15184:1998) Мате-риалы лакокрасочные. Метод определения твер-дости покрытия по карандашу. – Введ. 01.09.2011.

Работа выполнена при поддержке Белорус-ского республиканского фонда фундаменталь-ных исследований (проект T16KOP-003).

Поступила в редакцию 01.11.18.