

УДК 539.23, 535-92, 661.682

DOI: https://doi.org/10.54341/20778708_2022_4_53_10
EDN: CMVFFF**СВЕТОПОГЛОЩАЮЩИЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПОКРЫТИЯ
ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ОПТИЧЕСКОЙ ТЕХНИКЕ****В.В. Васькевич¹, В.Е. Гайшун¹, Д.Л. Коваленко¹, В.В. Сидский¹, А.В. Семченко¹,
Я.А. Косенок¹, Н.В. Насонова²**¹*Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины*²*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, Минск***LIGHT-ABSORBING SOL-GEL COATINGS
FOR APPLICATIONS IN OPTICAL TECHNOLOGY****V.V. Vaskevich¹, V.E. Gaishun¹, D.L. Kovalenko¹, V.V. Sidsky¹, A.V. Semchenko¹,
Y.A. Kosenok¹, N.V. Nasonova²**¹*Francisk Skorina Gomel State University*²*Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics, Minsk*

Аннотация. Представлена методика получения композиционных золь-гель покрытий, содержащих мелкодисперсные формы порошков углерода. Разработаны оптимальные составы и подобраны режимы нанесения и термообработки формируемых покрытий на подложках из алюминия. Приведены результаты исследования толщины, адгезии к подложке, твердости и стойкости к циклическому воздействию смены температур (от минус 30° С до плюс 100° С). Установлено влияние концентрации вводимых порошков углерода на коэффициент отражения сформированных золь-гель покрытий.

Ключевые слова: пленкообразующий раствор, золь-гель, термообработка, толщина покрытия, адгезия, твердость, коэффициент отражения.

Для цитирования: Светопоглощающие золь-гель покрытия для применения в оптической технике / В.В. Васькевич, В.Е. Гайшун, Д.Л. Коваленко, В.В. Сидский, А.В. Семченко, Я.А. Косенок, Н.В. Насонова // Проблемы физики, математики и техники. – 2022. – № 4 (53). – С. 10–15. – DOI: https://doi.org/10.54341/20778708_2022_4_53_10. – EDN: CMVFFF

Abstract. A technique for obtaining composite sol-gel coatings containing finely dispersed forms of carbon powders is presented. Optimal compositions have been developed and modes of deposition and heat treatment of formed coatings on aluminum substrates have been selected. The results of the study of thickness, adhesion to the substrate, hardness and resistance to cyclic effects of temperature changes (from minus 20° C to plus 150° C) are presented. The influence of the concentration of introduced carbon powders on the reflection coefficient of the formed sol-gel coatings has been established.

Keywords: film-forming solution, sol-gel, heat treatment, coating thickness, adhesion, hardness, reflection coefficient.

For citation: Light-absorbing sol-gel coatings for applications in optical technology / V.V. Vaskevich, V.E. Gaishun, D.L. Kovalenko, V.V. Sidsky, A.V. Semchenko, Y.A. Kosenok, N.V. Nasonova // Problems of Physics, Mathematics and Technics. – 2022. – № 4 (53). – P. 10–15. – DOI: https://doi.org/10.54341/20778708_2022_4_53_10 (in Russian). – EDN: CMVFFF

Введение

Решение проблемы снижения рассеянного светового фона, а также создание эффективных светопоглощающих покрытий для применения в оптических приборах является актуальной задачей. В настоящее время использование различных технологий требует устранения нежелательного отражения от поверхностей в оптических системах и приборостроении, в частности, при производстве фоточувствительных и пироэлектрических датчиков, солнечных тепловых коллекторов, корпусов приборов для оптики и др. [1].

Снижение отражения становится возможным при использовании оптических покрытий, принцип действия которых схож с поведением абсолютного черного тела, то есть, максимально

возможное поглощение падающего излучения и минимизация потерь энергии через инфракрасное излучение. Таким образом, поверхность покрытия должна характеризоваться минимально возможным отражением в спектральном диапазоне видимого излучения [2].

Существует много различных методов получения антиотражающих покрытий, но их применение зачастую невозможно из-за низкой стойкости к химическому воздействию. В настоящее время наиболее распространёнными являются оксидные покрытия (анодное оксидирование, микродуговое оксидирование) [3], фосфатные покрытия (фосфатирование) и покрытия, полученные гальваническими методами (черный никель, черный хром и т. д.) [4], [5].

Современные светопоглощающие антибликовые покрытия характеризуются низким коэффициентом светопоглощения (1–2% в среднем) и низким тепловым излучением (< 40%). Однако довольно часто черные покрытия, получаемые гальваническим методом, имеют ряд недостатков: неравномерный цвет (краситель может частично смываться с поверхности детали), низкая пластичность и адгезия к поверхности металла, низкая устойчивость к воздействию ультрафиолета, низкие показатели коррозионной и износостойкости.

Одним из альтернативных и перспективных методов создания функциональных композиционных покрытий с низким отражением является золь-гель метод, позволяющий решить вышеуказанные проблемы.

Важными свойствами при получении композиционных золь-гель покрытий с низким отражением в видимой области является их адгезия, стойкость к износу и коррозионная стойкость. Для использования таких покрытий в области оптических приборов аэрокосмической техники они должны обладать стойкостью к циклическому воздействию смены температур.

1 Синтез, материалы и методы исследования

Для получения композиционных покрытий с низким отражением были разработаны составы

плёнообразующих растворов на основе соединений кремния, так как такие составы отлично подходят в качестве основы под различные наполнители, а готовые покрытия обладают необходимой адгезией, твердостью, прочностью и термостойкостью [6].

Так как поверхность алюминия даже после обработки быстро покрывается оксидным слоем, что ухудшает адгезию составов с большим содержанием наполнителя (более 20%), были разработаны плёнообразующие растворы на основе титанорганических соединений для формирования адгезионного подслоя на поверхности подложек.

Разработанные композиционные покрытия получали по схеме, представленной на рисунке 1.1.

Плёнообразующие растворы для композиционного покрытия получены из соединений метилтриэтоксисилана и тетраэтилортосиликата. В качестве растворителя использовали изопропиловый спирт. В качестве катализатора в золь добавляли водный раствор соляной кислоты. Золи для адгезионного подслоя приготовлены на основе изопропоксида титана (бутоксида титана) в изопропиловом спирте, стабилизированного этилацетатом.



Рисунок 1.1 – Схема получения композиционных светопоглощающих покрытий

После созревания в кремниевый золь вводили добавки: коллоидный графит марки С-1 (размер частиц 4 мкм), технический углерод марки N220 (размер частиц 20–50 нм), технический углерод марки П803 (размер частиц 10 мкм).

В качестве подложек использовали алюминиевый лист марки 1105А толщиной 2 мм двух размеров: круглые подложки диаметром 30 мм (для исследования коэффициента отражения), и прямоугольные подложки 100×50 мм (для исследования структурно-механических свойств).

Нанесение промежуточного адгезионного и финишного композиционного слоя осуществляли методом распыления. Преимуществом аэрозольного распыления пленкообразующего раствора является возможность покрытия поверхности произвольного размера и формы, а также возможность варьировать толщину напыляемого слоя от нескольких микрометров до 60–80 микрометров [7].

Термообработку адгезионного слоя проводили на воздухе при температуре (120–150)°С в течении 30 минут. Образующийся после формирования тонкий адгезионный TiO₂ слой, благодаря своей относительно малой толщине и образованной ковалентной связи, способствует улучшению адгезии формируемого на поверхности композиционного покрытия.

После остывания на подложки с адгезионным слоем наносили составы кремнийорганических золь, содержащих различные концентрации углерода.

Так как толщина композиционного покрытия порядка 20–30 мкм, для равномерного удаления остатков растворителя необходимо проводить поэтапную сушку: в начальный период (при интенсивном испарении растворителя), при температуре (60–100)°С в течении 20–30 минут (скорость нагрева ≈ 5°С в мин.), затем при температуре (200–250)°С в течении 30–60 минут (скорость нагрева ≈ 10°С в мин.). Скорость отверждения покрытий зависит от толщины покрытия, вида пленкообразующего раствора и концентрации наполнителя.

Полученные композиционные покрытия имеют матовую поверхность. Образец №1 с содержанием 20 масс.% углерода N220 характеризуется небольшим блеском. Покрытия с графитом имеют сероватый оттенок.

2 Результаты исследования и их обсуждение

Толщину полученных покрытий контролировали с использованием толщиномера САЕdt-156.

Так как толщина адгезионного TiO₂ слоя одинакова для всех образцов и составляет 1,8 мкм, при описании результатов толщины формируемых композиционных покрытий от результата отнимали толщину адгезионного подслоя. Результаты измерения толщины полученных композиционных покрытий, содержащих различные

виды и концентрации технического углерода представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Результаты определения толщины композиционных покрытий

Вид и концентрация наполнителя	Толщина, мкм
Углерод N220 – 20 масс.%	19,8
Углерод N220 – 30 масс.%	21,2
Углерод N220 – 40 масс.%	23,5
Графит – 10 масс.%	30,7
Графит – 20 масс.%	29,9
Углерод П803 – 20 масс.%	54,2

Так как все образцы покрытия получены из одного и того же золь и отличаются только видом и концентрацией наполнителя, можно сделать вывод, что существенный вклад в толщину оказывает вид наполнителя. Частицы углерода П803 характеризуются большим размером (размер частиц 10 мкм), как следствие, полученные покрытия с наполнителем из этих частиц имеют толщину более 50 мкм. Композиционные покрытия с коллоидным графитом марки С-1 (размер частиц 4 мкм) имеют толщину 30 мкм. Самые тонкие покрытия, содержащие углерод марки N220 (размер частиц 20–50 нм), имеют толщину 20–24 мкм, которая меняется с увеличением концентрации наполнителя.

Испытание адгезионных свойств выполняется в целях контроля качества и применяется для соблюдения промышленных стандартов и технических условий. Исследование адгезионных свойств проводили согласно ГОСТ 31149-2014 методом решетчатого надреза [8]. Результаты представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Результаты исследования адгезии методом решетчатого надреза

Вид и концентрация наполнителя	Адгезия, %	Класс (ISO 2409:2013)
Углерод N220 – 20 масс.%	100	0
Углерод N220 – 30 масс.%	99	0
Углерод N220 – 40 масс.%	100	0
Графит – 10 масс.%	99	0
Графит – 20 масс.%	98	0
Углерод П803 – 20 масс.%	92	1

Результаты испытания показали, что покрытия на основе SiO₂, содержащие углерод N220 и графит, имеют самый высокий класс адгезии согласно ISO 2409:2013 – Класс 0 (края надрезов полностью гладкие; сегменты нарезанной решетки не отслоились). Покрытия, содержащие

углерод П803, имеют класс адгезии – 1 (отслоение мелких чешуек покрытия на пересечении надрезов; площадь отслоений превышает 5% площади решетки). Стоит отметить, что использование в качестве добавки углерода П803 приводит к ухудшению адгезионных свойств и росту хрупкости покрытия.

Твердость покрытий определяли методом Вольфа – Виборна, основанным на скрабировании поверхности графитовым карандашом. Карандаши имеют твердость в диапазоне от 6В до 9Н (ГОСТ Р 54586-2011), где твердость покрытия соответствует максимальной твердости карандаша, который не повреждает покрытие [9]. На твердость могут повлиять атмосферные условия (температура и влажность), поэтому все пленки должны подготавливаться, испытываться в одинаковых условиях. Результаты измерения твердости методом Вольфа – Виборна представлены в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Результаты измерения твердости методом Вольфа – Виборна

Вид и концентрация наполнителя	Твердость
Углерод N220 – 20 масс.%	6Н
Углерод N220 – 30 масс.%	6Н
Углерод N220 – 40 масс.%	5Н
Графит – 10 масс.%	3Н
Графит – 20 масс.%	3Н
Углерод П803 – 20 масс.%	1Н

По результатам испытаний наиболее твердыми являются покрытия, содержащие углерод N220. Их твердость соответствует – 6Н и снижается до 5Н при концентрации наполнителя 40 масс.%. Покрытия, содержащие коллоидный графит, имеют твердость – 3Н, это связано с низкой твердостью графитового наполнителя, а используемая матрица не может обеспечить необходимую твердость покрытия. Наименьшую твердость (1Н) имеют материалы, содержащие углерод П803, это может быть связано с большим размером частиц и как результат рыхлой структуры полученных покрытий.

Исследования механической прочности полученных покрытий проводили методом истирания резиновым наконечником, изготовленным из пищевой резины средней плотности, через батиновую прокладку при следующих параметрах: частота вращения, 300 об/мин, общее число оборотов – 6000, нагрузка на наконечник 200 г, расстояние от оси вращения 50 мм.

По результатам исследования механической прочности установлено, что все образцы, за исключением покрытия, содержащего углерод П803, имеют высокую механическую стойкость к истиранию более 6000 циклов.

Таблица 2.4 – Механическая стойкость покрытий

Вид и концентрация наполнителя	Механическая стойкость, количество циклов стирания
Углерод N220 – 20 масс.%	> 6000
Углерод N220 – 30 масс.%	> 6000
Углерод N220 – 40 масс.%	> 6000
Графит – 10 масс.%	> 6000
Графит – 20 масс.%	> 6000
Углерод П803 – 20 масс.%	5400

Испытание на стойкость к термоциклированию проводили для определения способности изделия противостоять негативному действию климатического фактора и продолжать работать по окончании действия негативного фактора. После проведения испытаний продили проверку внешнего вида и механических свойств.

Во время испытания полученные образцы помещали в холодильную камеру с температурой минус $(30 \pm 3)^\circ \text{C}$ и выдерживали в течении 1 часа. Затем образцы резко извлекали и помещали в муфельную, предварительно разогретую до температуры плюс $(100 \pm 5)^\circ \text{C}$, на 1 час. Затем снова перенесли в холодильную камеру и повторяли испытание 5 раз. По окончании последнего цикла образец оставляли в условиях восстановления при комнатной температуре.

По результатам испытаний установлено, что все полученные покрытия устойчивы к термоциклированию от минус $(30 \pm 3)^\circ \text{C}$ до плюс $(100 \pm 5)^\circ \text{C}$ (5 циклов без отслаивания и растрескивания покрытия).

Изменение коэффициента отражения исследовали на спектрофотометре УФ-видимой области Cary-50 компании Agilent Technologies с установленным модулем измерения отражения в видимой области (300–1000) нм. Из спектров следует, что полученные покрытия имеют значения коэффициентов отражения менее 10% в диапазоне длин волн 300–900 нм (рисунок 2.1, а).

Использование в качестве наполнителя порошков углерода и графита с концентрацией до 30 масс.% позволяет уменьшить коэффициент отражения в указанном диапазоне спектра в 3–10 раз (кривые 1–3, 5–6, рисунок 2.1, а) по сравнению с коэффициентом отражения чистой алюминиевой подложки.

Минимальный коэффициент отражения ($\approx 0,5\%$) достигается при концентрации углерода N220 = 40 масс.% (кривая 4, рисунок 2.1, б), что соответствует лучшим образцам, полученным в работе на подложках и алюминия.

Такие низкие значения коэффициентов отражения делают полученные композиционные покрытия перспективным в производстве изделий оптико-электронной техники.

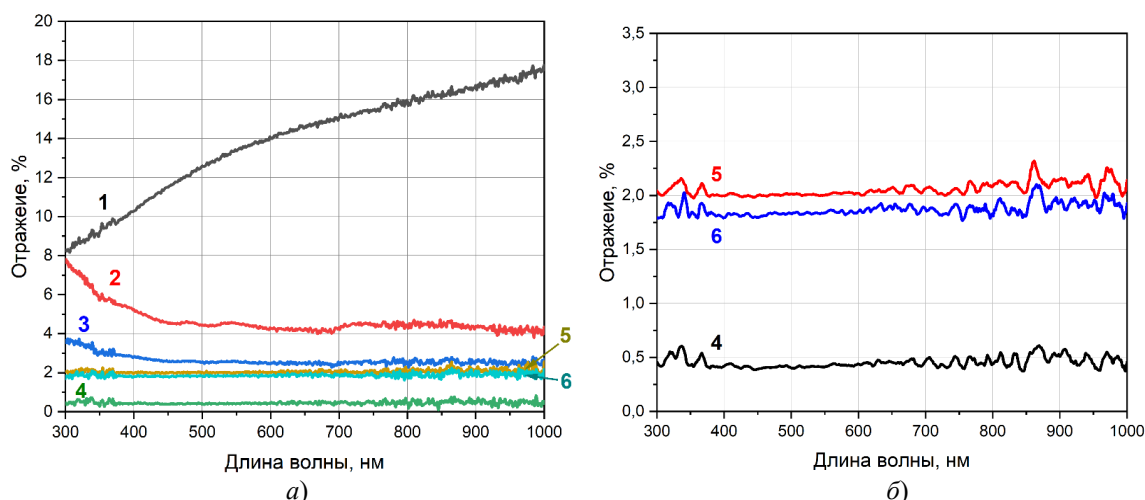


Рисунок 2.1 – Спектры отражения покрытий в видимой области:

1 – подложка из алюминия; 2 – углерод N220 20 масс.%;
 3 – углерод N220 30 масс.%; 4 – углерод N220 40 масс.%;
 5 – графит 10 масс.%; 6 – графит 20 масс.%

Заключение

Разработана методика получения светопоглощающих композиционных покрытий на основе кремния, содержащих графит и углерод. Экспериментальным путем определены оптимальные режимы нанесения пленкообразующих растворов, термообработки адгезионного слоя и композиционного покрытия. Так как композиционное покрытие имеет значительную толщину (порядка 20–50 мкм), то для формирования однородных покрытий и равномерного удаления остатков растворителя необходимо проводить поэтапную сушку.

Установлено, что толщина покрытий варьируется от 20 до 50 мкм и зависит от типа и концентрации наполнителя. Результаты испытания адгезии показали, что покрытия, содержащие углерод N220 и графит, имеют самый высокий класс адгезии согласно ISO 2409:2013 – Класс 0 (края надрезов полностью гладкие; сегменты нарезанной решетки не отслоились). Покрытия, содержащие углерод П803 имеют класс адгезии – 1 (отслоение мелких чешуек покрытия на пересечении надрезов; площадь отслоений превышает 5% площади решетки).

По результатам испытаний наиболее твердыми являются покрытия, содержащие углерод N220. Их твердость соответствует 6Н и снижается до 5Н при концентрации наполнителя 40 масс.%. Покрытия, содержащие коллоидный графит, имеют твердость 3Н, что связано с низкой твердостью графитового наполнителя, а используемая матрица не может обеспечить необходимой твердости покрытия. Наименьшую твердостью (1Н) имеют материалы, содержащие углерод П803, это может быть связано с большим размером частиц и как результат рыхлой структурой полученных покрытий.

По результатам испытаний стойкости к циклическому воздействию смены температур установлено, что все полученные покрытия устойчивы к термоциклированию от минус $(30 \pm 3)^\circ\text{C}$ до плюс $(100 \pm 5)^\circ\text{C}$ (5 циклов без отслаивания и растрескивания покрытия).

Использование композиционных покрытий, содержащих в качестве наполнителя порошков графита и углерода, позволяет уменьшить коэффициент отражения в диапазоне спектра ($\lambda = 300\text{--}1000\text{ нм}$) в 3–10 раз по сравнению с поверхностью алюминиевой подложки, при этом минимальным значением коэффициента отражения ($\approx 0,5\%$) обладают покрытия с концентрацией 40 масс.% углерода N220.

Разработанные светопоглощающие композиционные золь-гель покрытия, содержащие углерод и графит, являются перспективными материалами в оптических системах приборостроения и аэрокосмической техники.

ЛИТЕРАТУРА

1. Антиотражающие наноструктурированные массивы оксида цинка, изготовленные методом импульсного электроосаждения / Н.П. Ключко, Е.С. Клепикова, Г.С. Хрипунов, Н.Д. Волкова, В.Р. Копач, В.Н. Любовь, М.В. Кириченко, А.В. Копач // Физика и техника полупроводников. – 2015. – Т. 49, вып. 2 – С. 219–229.
2. Novel black selective coating for tubular solar absorbers based on a sol-gel method / M. Joly, Y. Antonetti, M. Python, M. Gonzalez, T. Gascou, J.-L. Scartezzini, A. Schüler // Solar Energy. – 2013. – № 94. – P. 233–239.
3. Структура и оптические свойства композиционного светопоглощающего покрытия, полученного методом микродугового оксидирования / А.И. Комаров, Л.С. Цыбульская, П.С. Золотая,

А.С. Романюк, С.С. Перевозников // Механика машин, механизмов и материалов. – 2019. – Т. 49, №4. – С. 79–83.

4. *Optical, structural and thermal performances of black nickel selective coatings for solar thermal collectors* / В.Р. Kafle, В. Basnet, В. Timal-sina, А. Deo, Т.Н. Malla, N. Acharya, А. Adhikari // Solar Energy. – 2022. – Vol. 234. – P. 262–274.

5. *Relative improvements in anti-reflection property of black coating produced on stainless steel 310 using conversion coating techniques* / А.Р. Re-ghuraj, К.К. Saju, А. Ritwik, N.S. Varrma // Materials today: Proceedings. – 2021. – Vol. 47, Part 15. – P. 5079–5085.

6. *Защитные золь-гель покрытия с гидрофобными свойствами* / В.Е. Гайшун, Д.Л. Коваленко, В.В. Сидский, В.В. Васькевич // Проблемы физики, математики и техники. – 2011. – № 3 (8). – С. 15–19.

7. *Исследование структурно-механических свойств защитных золь-гель покрытий на основе оксидов Si, Ti, Zr и их комплексов* / В.В. Васькевич, Д.Л. Коваленко, В.Е. Гайшун, А.С. Русыкин, М.И. Москвичёв, В.А. Черчук // Проблемы физики, математики и техники. – 2018. – № 4 (37). – С. 21–24.

8. ГОСТ 31149-2014 (ISO 2409:2013). *Материалы лакокрасочные. Определение адгезии методом решетчатого надреза*. – Введ. 01.09.2015. – Москва: ИПК Издательство стандартов, 2015. – 12 с.

9. ГОСТ Р 54586-2011 (ISO 15184:1998). *Материалы лакокрасочные. Метод определения твердости покрытия по карандашу*. – Введ. 01.09.2011. – Москва: Стандартинформ, 2012. – 12 с.

Работа выполнена при поддержке Государственной программы научных исследований Республики Беларусь «Материаловедение, новые материалы и технологии» 2021–2025 годы.

Поступила в редакцию 24.09.2022.

Информация об авторах

Васькевич Василий Васильевич – ст. преподаватель
Гайшун Владимир Евгеньевич – к.ф.-м. н., доцент
Коваленко Дмитрий Леонидович – к.ф.-м. н., доцент
Сидский Виталий Валерьевич – к.т. н., доцент
Семченко Алина Валентиновна – к.ф.-м.н., доцент
Косенок Янина Александровна – к.т. н., доцент
Насонова Наталья Викторовна – д.т.н., доцент