

УДК 539.23:67.017

DOI: https://doi.org/10.54341/20778708_2024_4_61_13

EDN: YFRDBX

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ЗАЩИТНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПОКРЫТИЙ, СОДЕРЖАЩИХ ГРАФЕН

В.В. Васьевич¹, Д.Л. Коваленко¹, Туан Ань Нгуен², В.Е. Гайшун¹, Тиен Вонг Нгуен²

¹Гомельский государственный университет имени Франциска Скорины

²Институт тропических технологий Вьетнамской академии наук и технологии, Ханой

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF PROTECTIVE COMPOSITIONAL SOL-GEL COATINGS CONTAINING GRAPHENE

V.V. Vaskevich¹, D.L. Kovalenko¹, Tuan Anh Nguyen², V.E. Gaishun¹, Thien Vuong Nguyen²

¹Francisk Skorina Gomel State University

²Institute for Tropical Technology of Vietnam Academy of Science and Technology, Hanoi

Аннотация. Определены оптимальные условия синтеза и методика получения композиционных защитных золь-гель покрытий, содержащих мелкодисперсные порошки оксида титана (углерода) и наноразмерный порошок графена. Представлены результаты исследования толщины, адгезии и морфологии поверхности полученных покрытий. Установлено влияние состава и концентрации графена на твердость, ударопрочность, стойкость к истиранию и гидрофобные свойства. Проведены исследования влагостойкости, стойкости к воздействию солевого тумана и стойкости к температурным колебаниям полученных золь-гель покрытий.

Ключевые слова: золь-гель, пленкообразующий раствор, композиционные покрытия, толщина, адгезия, механическая прочность, стойкость к термоциклированию.

Для цитирования: Синтез и свойства защитных композиционных золь-гель покрытий, содержащих графен / В.В. Васьевич, Д.Л. Коваленко, Туан Ань Нгуен, В.Е. Гайшун, Тиен Вонг Нгуен // Проблемы физики, математики и техники. – 2024. – № 4 (61). – С. 13–18. – DOI: https://doi.org/10.54341/20778708_2024_4_61_13. – EDN: YFRDBX

Abstract. The optimal conditions for synthesis are determined. The technology for obtaining composite protective sol-gel coatings that contain finely dispersed powders of titanium oxide (carbon) and nanosized graphene powder is described. The results of analyzing the thickness, adhesion, and surface morphology of the resulting coatings are presented. The influence of the composition and concentration of graphene on the hardness, impact resistance, abrasion resistance and hydrophobic properties is established. The moisture resistance, resistance to salt fog and resistance to temperature fluctuations of the resulting sol-gel coatings are investigated.

Keywords: sol-gel, film-forming solution, compositional coatings, thickness, adhesion, mechanical strength, resistance to thermal cycling.

For citation: Synthesis and properties of protective compositional sol-gel coatings containing graphene / V.V. Vaskevich, D.L. Kovalenko, Tuan Anh Nguyen, V.E. Gaishun, Thien Vuong Nguyen // Problems of Physics, Mathematics and Technics. – 2024. – № 4 (61). – P. 13–18. – DOI: https://doi.org/10.54341/20778708_2024_4_61_13 (in Russian). – EDN: YFRDBX

Введение

Современные защитные покрытия должны соответствовать нескольким общим требованиям: они обязаны быть экологически чистыми, долговечными, удобными для нанесения и легко поддаваться как сухой, так и влажной уборке. Защитные покрытия обязаны обладать хорошей адгезией к поверхности и быть стойкими к коррозии, механическим повреждениям и воздействию ультрафиолетового излучения. Кроме того, ко многим видам покрытий предъявляются специальные требования, такие как повышенная износостойкость, стойкость к растрескиванию, ударопрочность и они должны обладать стойкостью к воздействию морского тумана и температурным колебаниям.

В последнее время композитные покрытия стали неотъемлемой частью инновационного прогресса, открывая новые возможности по сравнению с традиционными защитными материалами. Благодаря сочетанию уникальных свойств разных компонентов, можно создавать защитные покрытия для различных поверхностей, выделяющихся высокими эксплуатационными характеристиками при относительно небольшой стоимости.

Одним из прогрессивных и быстроразвивающихся методов получения композиционных покрытий с заданными свойствами является золь-гель метод. Использование композиционных наноструктурированных золь-гель покрытий, в отличие от существующих аналогов, позволяет объединить лучшие свойства стекловидной

матрицы и мелкодисперсного наполнителя для придания получаемым материалам улучшенных физико-химических и прочностных характеристик по сравнению с существующими аналогами защитных покрытий [1]–[3].

В работе представлена методика формирования и свойства композиционных золь-гель покрытий на основе кремнийорганической матрицы, содержащей армирующие порошки оксида титана или углерода, модифицированные наноразмерным порошком графена.

1 Синтез материалов

Для получения композиционных покрытий с хорошей пластичностью и адгезией к металлам необходимо использовать гибридные составы, в которых совместно с традиционными тетраэтилортосиликатом (ТЭОС) ($\geq 99,0\%$ (GC), Si (C₂H₅O)₄, производства Sigma-Aldrich, Германия) будет использоваться метилтриэтоксисилан (МТЭС) ($\geq 99\%$, CH₃Si(OC₂H₅)₃ производства Sigma-Aldrich, Германия).

Золь готовят следующим образом: смешивают необходимое количество метилтриэтоксисилана и тетраэтилортосиликата, полученную смесь заливают изопропиловым спиртом ($\geq 99,5\%$, C₃H₇OH производства EMPLURA, Германия) и перемешивают. После смешивания в эту смесь добавляют раствор азотной кислоты (HNO₃) в деминерализованной воде (H₂O) и перемешивают. Массовое соотношение исходных компонентов составило МТЭС : ТЭОС : C₃H₇OH : H₂O : HNO₃ = 2:1:2:0,75:0,02.

Для полного созревания раствора его необходимо выдержать при комнатной температуре в течение 2–3 дней.

Мелкодисперсные порошки оксида титана и углерода вводят в виде массовой навески при интенсивном перемешивании к свежеприготовленным растворам в концентрациях от 20–30 масс.%. Наноразмерный порошок графена вводят в виде массовой навески к уже перемешанным композиционным растворам в концентрациях от 0,1–0,5 масс.%.

Растворы наносят с помощью краскопульты на прямоугольные подложки (размером 10×5 см) и кружки (диаметром 3 см) из алюминиевого сплава 1105АМ, вырезанные из плоских листов толщиной 1,5 мм, поставляемые компанией «ПилотПро» (Россия). Раствор распыляют по всей поверхности равномерным слоем в 2–3 захода для обеспечения визуальной сплошности и однородности.

На завершающем этапе термическая обработка приводит к завершению реакций разложения промежуточных продуктов гидролиза и полному удалению остатков растворителя и органических веществ. Процесс сушки начинается на поверхности покрытия. Образующаяся сверху плотная пленка препятствует свободному отводу

паров растворителя, находящихся в нижележащих слоях. Это увеличивает время сушки и ухудшает качество пленки. Поэтому сушку проводят поэтапно: в начальный период (при интенсивном испарении растворителя) при температуре (60–100)°С в течение 20–30 минут (скорость нагрева $\approx 5^\circ\text{C}$ в минуту), затем при температуре (200–250)°С в течение 30–60 минут (скорость нагрева $\approx 10^\circ\text{C}$ в минуту). Скорость отверждения покрытий зависит от типа пленкообразующего раствора и толщины покрытия [1], [2]. Список полученных образцов представлен в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Составы полученных композиционных золь-гель покрытий, содержащих мелкодисперсные порошки и графен.



Образец	Содержание, г			
	Золь SiO ₂	TiO ₂	Углерод	Графен
S1	70	30	–	0,1
S2	70	30	–	0,2
S3	70	30	–	0,5
S4	70	–	30	0,1
S5	70	–	30	0,2
S6	70	–	30	0,5

2 Исследование адгезии и толщины полученных композиционных покрытий

Так как композиционные золь-гель покрытия сформированы на подложках из алюминия и по толщине близки к значениям лакокрасочных материалов, контроль толщины проводили с использованием толщиномера СЕМ dt-156, который предназначен для неразрушающего измерения толщины покрытий.

Результаты исследования толщины полученных композиционных покрытий представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Результаты определения толщины композитных покрытий

Образец	Толщина, мкм	Внешний вид покрытия
S1	17,6 ± 0,5	
S2	18,3 ± 0,5	
S3	16,9 ± 0,5	
S4	31,7 ± 0,5	
S5	29,5 ± 0,5	
S6	32,2 ± 0,5	

Толщина полученных композиционных покрытий варьируется от 17 мкм до 32 мкм и зависит типа наполнителя. Большей толщиной обладают покрытия с углеродом, в среднем их толщина составляет ≈ 31 мкм, это связано с более повышенной вязкостью раствора, что позволяет формировать более толстые слои. Композиционные покрытия с оксидом титана имеют толщину 17–18 мкм, это связано с малым размером частиц (около 0,2–0,8 мкм) и его плотной упаковкой при распылении на подложку. Добавка наноразмерного порошка графена не оказывает влияния на толщину из-за его незначительной концентрации.

Проведение адгезионных испытаний позволяет установить степень прочности соединения покрытия с подложкой. В работе исследование адгезии проводили согласно ГОСТ 31149-2014 методом решетчатого надреза [4].

Результаты испытания показывают, что все покрытия, содержащие порошки, имеют самый высокий класс адгезии согласно ISO 2409:2013 – Класс 0 (края надрезов полностью гладкие;

сегменты решетки не отслоились). Стоит отметить, что увеличение концентрации наноразмерного порошка углерода не влияет на адгезионные свойства композиционных золь-гель покрытий.

3 Определение морфологии поверхности полученных композиционных покрытий

На рисунке 3.1 представлены СЭМ-изображения поверхности образцов алюминия с покрытием, полученных с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM 6510LV (JEOL, Япония).

На полученных СЭМ-изображениях поверхности образцов хорошо видны графеновые нанопластины (средний размер которых 150–200 нм), сформировавшиеся из наноразмерного порошка графена, размер которых увеличивается с увеличением концентрации графена (500–700 нм для образца S3). Эти данные подтверждают хорошее распределение графена в кремниевой золь-гель матрице на основе оксида кремния с наполнителем в виде оксида титана [5].

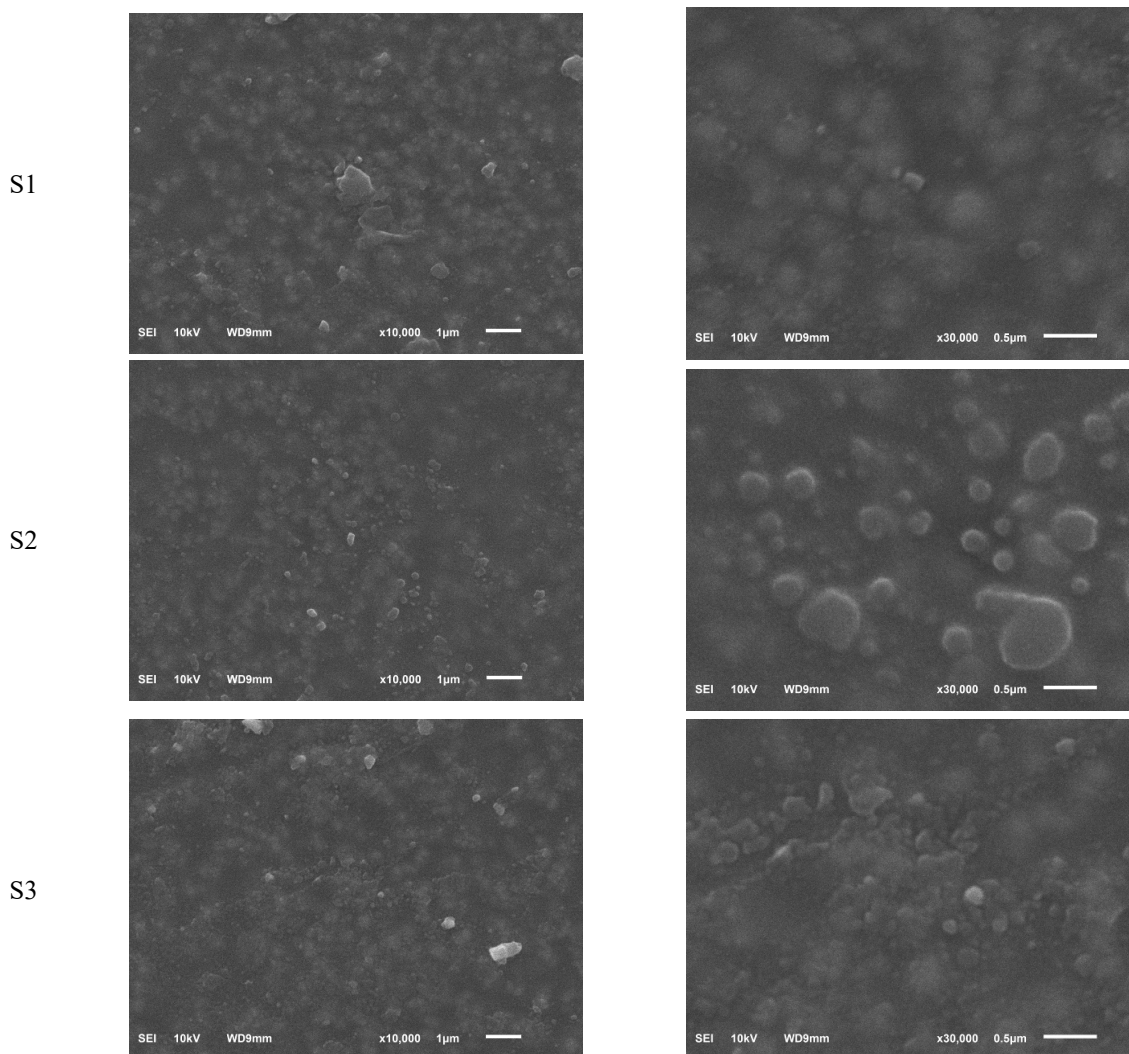


Рисунок 3.1 – СЭМ-изображения образцов с покрытием (слева: $\times 10\,000$; справа: $\times 30\,000$): S1, S2 и S3 составы покрытий из таблицы 1.1

4 Исследование механических и эксплуатационных характеристик получаемых композиционных покрытий

4.1 Исследование гидрофобных свойств.

Гидрофобными являются материалы и покрытия, угол смачивания которых водой и водными растворами превышает 90° . Гидрофобность – свойство, которое определяется не столько характеристиками материала в целом, сколько свойствами и структурой приповерхностного слоя толщиной в несколько десятков нанометров. Возможность восстановления гидрофобности является уникальной характеристикой кремнийорганических эластомеров. Именно эта характеристика обеспечивает им преимущество в условиях сильных загрязнений по сравнению с другими защитными материалами. Анализ гидрофобных свойств (краевого угла смачивания) поверхности полученных композиционных покрытий проводили с использованием анализатора краевого угла смачивания OCA-50 (Dataphysics, Германия). Результаты исследования представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Измеренные значения краевого угла смачивания

Образец	Краевой угол смачивания, $^\circ$
S0 (пластина алюминия)	$96,43 \pm 0,71$
S1	$102,1 \pm 0,27$
S2	$106,60 \pm 0,66$
S3	$121,27 \pm 1,12$
S4	$99,1 \pm 0,54$
S5	$104,34 \pm 0,65$
S6	$111,5 \pm 0,82$

Значение краевого угла смачивания для чистой алюминиевой подложки составляет 96° . Нанесение композиционных золь-гель покрытий позволяет повысить краевой угол смачивания до 121° для покрытий с оксидом титана и до 111° для покрытий, содержащих углерод. Это связано с наличием Si – CH₃ группы и увеличением концентрации наноразмерного порошка графена. Покрытия с наполнителем в виде оксида титана имеют больший угол смачивания по сравнению с покрытиями, содержащими углерод.

4.2 Исследование твердости и ударопрочности.

В лакокрасочной промышленности стандартным методом определения прочности покрытия является метод царапания карандашом. При испытаниях используют твердомер «Константа-ТК» (ООО НТЦ «Эксперт», Москва) набор карандашей с различной твердостью. Выступающая часть грифеля карандаша имеет длину примерно 6 мм. Последний имеет цилиндрическую форму, а его кончик сточен тонкой

абразивной бумагой. Угол нажима на поверхность – 45° , надавливают на поверхность покрытия с нагрузкой (750 ± 10) г. Твердость покрытия соответствует твердости карандаша, который еще не повреждает покрытие. Карандаши имеют твердость в диапазоне от 6В до 9Н, где твердость покрытия соответствует максимальной твердости карандаша, который не повреждает покрытие [6].

Основной из характеристик, определяющих срок эксплуатации и стойкость покрытия при деформации вместе с подложкой, 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 удар, изгиб, вибрация.

Для исследования ударопрочности используется прибор Удар-Тестер (ООО «Градиент-Техно», Москва) согласно условиям, описанным в ГОСТ 4765-73 [7]. Методика измерения прочности покрытий при ударе заключается в нанесении с определенной высоты ударного воздействия по покрытию бойком с наконечником сферической формы с диаметром 8 мм и тарированной массой величиной 1 кг.

Результаты исследования твердости и ударопрочности полученных покрытий представлены в таблице 4.2

Таблица 4.2 – Результаты исследования твердости и ударопрочности

Образец	Твёрдость	Результат испытания на ударопрочность
S1	6Н	незначительные растрескивания
S2	6Н	нет видимых дефектов
S3	7Н	нет видимых дефектов
S4	4Н	незначительные растрескивания
S5	5Н	незначительные растрескивания
S6	5Н	нет видимых дефектов

Увеличение содержания графена в обоих типах покрытий с 0,1 масс.% до 0,5 масс.% позволяет повысить их твердость и, как следствие, увеличивают их устойчивость к царапинам благодаря наличию жестких армирующих наночастиц графена внутри матрицы. С увеличением концентрации графена повышается твердость покрытий: для покрытий с оксидом титана с 6Н (при концентрациях графена 0,1–0,2 масс.%) до 7Н (при концентрациях графена 0,5 масс.%), для покрытий с наполнителем из оксида титана с 4Н (при концентрациях графена 0,1 масс.%) до 7Н (при концентрациях графена 0,2–0,5 масс.%).

Результаты испытания ударопрочности показывают, что образцы с большим содержанием графена не имеют видимых повреждений и трещин после испытания. Таким образом, увеличение концентрации графена в матрице позволяет улучшить ударопрочность получаемых защитных покрытий.

4.3 Исследование стойкости к истиранию.

Еще одним важным параметром при исследовании защитных покрытий является его стойкость к истиранию. В работе стойкость к истиранию определялась методом истирания резиновым наконечником, изготовленным из пищевой резины средней плотности (П-С), через батистовую прокладку при нагрузке на наконечник 200 г. При проведении испытаний образцы поочередно помещают в установку для трения, где происходит воздействие на них 10000 циклов непрерывного истирания. После извлечения образцов проводят визуальную оценку их внешнего вида и целостности исследуемого покрытия. По результатам испытаний установлено, что полученные покрытия не имеют следов износа на своей поверхности т.е. обладают высокой механической стойкостью к истиранию (более 10000 циклов).

4.4 Исследование влагостойкости и стойкости к воздействию солевого тумана.

Влага играет значимую роль в процессе разрушения поверхности защитных покрытий, применяемых в тропическом климате. Покрытия вне помещений подвержены влиянию влаги из-за росы, осадков в виде дождя, воздействия солевого тумана и т. д.

Исследования влагостойкости проводят с помощью «погружного» теста в воду на 5 суток, после чего образцы извлекают и сушат на воздухе. После высыхания оценивается внешний вид защитных покрытий. По результатам испытания можно сделать вывод, что вода не оказывает влияния на полученные образцы, которые не изменили своего внешнего вида.

Проведено тестирование устойчивости покрытий к водным аэрозолям (солевой туман) согласно ГОСТ Р 52763-2007 [8]. Методика тестирования представляет собой распыление концентрированного раствора хлорида натрия (5%, либо морской воды) в специальном изолированном боксе, куда помещен образец. Непрерывное или периодическое агрессивное воздействие на образец обеспечивается за счет взаимодействия солевого раствора с сжатым воздухом в форсунке, где образуется туман. Чем выше способность сопротивляться разъеданию, тем дольше образец может находиться в заданных условиях без следов коррозионного эффекта. Такие тесты позволяют имитировать ускоренный процесс старения объекта. Условия испытания можно варьировать, меняя длительность воздействия тумана и/или его температуру.

Во время испытания полученные образцы помещают в камеру с солевым туманом на 48 часов при температуре $27 \pm 2^\circ \text{C}$. После извлечения проводят оценку внешнего вида защитных покрытий на предмет появления дефектов, следов коррозии или отслоения. Все полученные покрытия отлично показали себя при проведении испытания (не имеют следов коррозии, отслоений или дефектов).

4.5 Испытание на стойкость к термоциклированию.

На завершающем этапе исследования эксплуатационных характеристик получаемые покрытия проверили на стойкость к резким температурным перепадам.

Термоциклирование проводится последовательно: изначально образцы размещают в камере холода, а после выдержки при пониженной температуре их переносят в камеру тепла. В каждой из этих камер заранее установлена требуемая температура. Одним из важных моментов при проведении испытаний является то, что время переноса из одной камеры в другую должно быть минимально. Для испытания применяют две отдельные камеры. В одной образцы выдерживают при низкой температуре, в другой – при высокой.

Методика испытания заключается в следующем: образцы помещают в первую камеру с температурой минус $(35 \pm 3)^\circ \text{C}$ и выдерживают там при данной температуре в течение 3 часов. Затем резко извлекают и помещают во вторую камеру, предварительно разогретую до температуры плюс $(100 \pm 5)^\circ \text{C}$, и выдерживают в течение 3 часов. Затем снова переносят образцы в первую камеру, и повторяют испытания.

По завершении испытания проводят внешний осмотр образцов, и повторно проводят исследование механических характеристик: адгезии, твердости и ударопрочности.

Установлено, что воздействие влаги и температурных колебаний не изменяет механические характеристик полученных покрытий.

Заключение

Толщина полученных композиционных покрытий варьируется от 17 мкм до 32 мкм и зависит от типа наполнителя, при этом добавка в малых концентрациях наноразмерного порошка графена не оказывает влияния на толщину покрытий.

Результаты испытания на адгезию показывают, что все покрытия, содержащие порошки, имеют самый высокий класс адгезии согласно ISO 2409:2013 – Класс 0 (края надрезов полностью гладкие; сегменты решетки не отслоились).

Анализ СЭМ-изображений поверхности образцов подтверждает хорошую дисперсность графена в кремниевой золь-гель матрице с наполнителем в виде оксида титана. Установлено, что на поверхности образуются графеновые

нанопластины, средний размер которых увеличивается с повышением концентрации частиц наноразмерного графена в исходном растворе.

Увеличение концентрации наноразмерного порошка графена в обоих типах покрытий с 0,1 масс.% до 0,5 масс.% позволяет повысить их твердость до 7Н и, как следствие, увеличивать их устойчивость к царапинам благодаря наличию жестких армирующих наночастиц графена внутри матрицы, а также улучшает гидрофобные свойства, позволяя повысить краевой угол смачивания до 121° для покрытий с оксидом титана и до 111° для покрытий, содержащих углерод.

Результаты испытания на ударопрочность показывают, что образцы с большим содержанием наночастиц графена улучшают ударопрочность получаемых защитных покрытий.

Полученные покрытия прошли испытания на влагостойкость с помощью «погружного» теста в воду на 5 суток и испытания устойчивости покрытий в солевом тумане в течении 48 часов при температуре $27 \pm 2^\circ \text{C}$ без изменения своих механических характеристик.

Установлено, что все полученные покрытия обладают термостойкостью от минус ($35 \pm 3^\circ \text{C}$) до плюс ($100 \pm 5^\circ \text{C}$), что дает возможность использовать их не только в условиях тропического климата, но и в более агрессивных средах.

Основываясь на результатах исследования можно сделать вывод, что присутствие наноразмерного графена в матрице улучшает гидрофобные, механические и эксплуатационные свойства полученных защитных композиционных золь-гель покрытий.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект № Т23В-009), фонда Вьетнамской академии наук и технологий (проект QTBY01.08/23-24) и государственной программы научных исследований Республики Беларусь «Материаловедение, новые материалы и технологии» задания 4.1.1 и 4.1.6.

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. *Защитные золь-гель покрытия с гидрофобными свойствами* / В.Е. Гайшун [и др.] // Проблемы физики, математики и техники. – 2011. – № 3 (8). – С. 15–19.

3. *Исследование структурно-механических свойств защитных золь-гель покрытий на основе оксидов Si, Ti, Zr и их комплексов* / Д.Л. Коваленко [и др.] // Проблемы физики, математики и техники. – 2018. – № 4 (37). – С. 21–24.

4. *ГОСТ 31149-2014* Материалы лакокрасочные. Определение адгезии методом решетчатого надреза. – Введ. 01.09.2015. – Москва: ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 2015. – 12 с.

5. *Effect of graphene on mechanical and anti-corrosion properties of $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ sol-gel coating* / D.L. Kovalenko, V. Uong Van, V.P. Mac, T.V. Nguyen, L. Pham Thi, T.A. Nguyen, V.E. Gaishun, V.V. Vaskevich, D.L. Tran // *Anti-Corrosion Methods and Materials*. – 2024. – Vol. 71, № 6. – P. 820–830.

6. *ГОСТ Р 54586-2011* Материалы лакокрасочные. Метод определения твердости покрытия по карандашу. – Введ. 01.09.2011. – Москва: ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 2012. – 12 с.

7. *ГОСТ 4765-73* Материалы лакокрасочные. Метод определения прочности при ударе (с изменениями). – Введ. 01.07.1974. – Москва: ИПК Издательство стандартов, 1973. – 7 с.

8. *ГОСТ Р 52763-2007* Методы испытаний на стойкость к климатическим внешним воздействующим факторам машин, приборов и других технических изделий. Испытания на воздействие соляного тумана. – Введ. 01.01.2008. – Москва: ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 2007. – 8 с.

Поступила в редакцию 09.09.2024.

Информация об авторах

Васильевич Василий Васильевич – старший преподаватель

Коваленко Дмитрий Леонидович – к.ф.-м.н., доцент

Туан Ань Нгуен – к.х.н.

Гайшун Владимир Евгеньевич – к.ф.-м.н., доцент

Тиен Вонг Нгуен – к.т.н.