

## Микротвердость и показатель преломления двухкомпонентных покрытий на основе диоксида титана

© А.Б. Аткарская,<sup>1</sup> В.В. Дьяченко,<sup>2</sup> В.М. Нарцев,<sup>1</sup> В.Г. Шеманин<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, 308012 Белгород, Россия

<sup>2</sup> Новороссийский политехнический институт Кубанского государственного технологического университета, 353000 Новороссийск, Россия  
e-mail: atkarsk06@mail.ru

(Поступило в Редакцию 6 апреля 2016 г.)

Изучены стеклянные композиты с двухкомпонентными оксидными золь-гель покрытиями системы  $TiO_2 - mMe_xO_y$ . Где  $Me_xO_y = ZnO, CdO, SnO, CuO, Fe_2O_3$ ;  $m$  равно 2 или 10 mass.%. Измерена микротвердость композитов и стеклянной подложки, на основании которых рассчитана микротвердость покрытий. Установлены зависимости между микротвердостью покрытий, их показателем преломления и плотностью упаковки частиц дисперсной фазы золя в слой покрытия.

DOI: 10.21883/JTF.2017.01.44023.1842

Оксидные покрытия, наносимые на поверхность стекла методом золь-гель технологии, сводящимся к нанесению на стеклянную подложку пленкообразующего раствора, используются для изменения оптических, механических и других свойств стекла, расширяя тем самым область его применения [1–3]. При этом значительное влияние на свойства стеклянных композитов оказывает не только оксидный состав пленок, но и вид прекурсоров, используемых для приготовления пленкообразующих растворов — золей [4].

Целью настоящей работы является установление зависимости микротвердости покрытий от плотности упаковки частиц дисперсной фазы золя в слой, показателя преломления покрытий и вида прекурсоров, используемых для приготовления золей.

### Изготовление композитов

Двухсторонние покрытия наносили окунанием в пленкообразующие растворы (золи) образцов флотат-стекла размером  $50 \times 50$  и толщиной 4 mm марки М1 по ГОСТ 111–2001, вырезанных из одного листа форматом  $3 \times 6$  m. В образцах различали 2 стороны, условно названные „оловянная“ и „газовая“. Наличие их предопределяется технологией производства листового термически полированного стекла, когда при выработке ленты одна ее сторона соприкасается с расплавом олова, а противоположная контактирует с защитной газовой атмосферой флотат-ванны.

Скорость извлечения подложки из растворов сохранялась в конкретном цикле нанесения строго постоянной и для разных образцов изменялась от 3.8 до 5.8 и 17.3 mm/s. После окунания образцы выдерживали на воздухе в течение 1–1.5 h для завершения процессов гидролиза и поликонденсации, испарения растворителя и подсушивания покрытия, после чего их помещали на 30 min в микроволновую печь для окончательного закрепления пленки.

Исходные материалы для приготовления золей: источник  $TiO_2$  — гидролизующееся соединение тетраэтоксититан  $Ti(OC_2H_5)_4$ , модифицировали золи оксидами  $ZnO, CuO, CdO, SnO, Fe_2O_3$  квалификаций ЧДА или ХЧ, вводимыми в золи в количестве 2 или 10 mass.%. Перечисленные оксиды предварительно растворяли в соляной или азотной кислотах квалификации ЧДА, гидролиз — кислый, катализатор гидролиза — соляная или азотная кислота ЧДА по ГОСТ 3118–77. Растворитель — изопропиловый спирт по ГОСТ 9805–84

Суммарное массовое содержание оксидов  $TiO_2 +$  модифицирующий оксид в растворах (алкозолях) сохранялось равным 5 mass.%. Длительность созревания золей изменялась от 2 до 20 days, растворы хранились при комнатной температуре.

### Контроль золей и композитов

Пропускание золями света в слое толщиной 20 mm на длинах волн 315, 364, 400, 540 и 670 nm измерялось фотокалориметром КФК-3. В предположении, что форма частиц сферическая, размер дисперсной фазы  $r$  рассчитывали по уравнению Геллера [5], исходя из измеренного пропускания золями оптического излучения. Учитывая ограниченность метода, позволяющего производить расчеты только для „белых“ золей, для окрашенных медь- и железосодержащих растворов выбирались длины волн, на которых поглощение комплексов меди и железа минимально.

Эмпирическое уравнение Геллера [5] применяется для определения размера коллоидных частиц, если их размер лежит в пределах от 1/10 до 1/3 длины волны падающего оптического излучения, в виде

$$D = k\lambda^{-a}, \quad (1)$$

где  $D$  — оптическая плотность золя,  $k$  — константа, не зависящая от длины волны,  $\lambda$  — длина волны,  $a$  —

Взаимосвязь коэффициентов  $a$  и  $Z$  в уравнении Геллера

$a$	$Z$	$a$	$Z$	$a$	$Z$
3.812	2.0	3.121	4.5	2.457	7.0
3.868	2.5	3.060	5.0	2.379	7.5
3.573	3.0	2.807	5.5	2.329	8.0
3.436	3.5	2.659	6.0	—	—
3.284	4.0	2.533	6.5	—	—

показатель степени, зависящий от соотношения между размером коллоидной частицы и длиной волны падающего света, и характеризуется параметром  $Z$ , равным

$$Z = 8r\pi/\lambda. \quad (2)$$

Оптическая плотность золей на различных длинах волн измерялась экспериментально и по результатам строился график в координатах:  $\lg D = f(\lg \lambda)$ . Значение  $a$  определяется как тангенс угла наклона полученной прямой. Значение  $Z$  определяется по таблице, радиус частицы — по выражению (2).

Плотность упаковки частиц дисперсной фазы  $\gamma$  в слой наноразмерного покрытия рассчитывали без учета взаимодействия между частицами, как и в [6], по выражению (3)

$$\gamma = 0.75 \cdot 2r \cdot \varphi, \quad (3)$$

где  $\varphi$  — объемная доля дисперсной фазы золя, %.

Следует отметить, что размер частицы дисперсной фазы в золе тем больше, чем больше размер частицы в высушенном и термообработанном покрытии, однако можно предположить, что результаты расчетов  $\gamma$  по размеру дисперсной фазы золя будут пропорциональны плотности упаковки, существующей в покрытии. Кроме того, скорость нанесения, определяющая режим течения золя относительно стеклянной подложки, также существенно влияет на упаковку частиц в слой, потому необходимо сравнивать свойства покрытий, полученных при одинаковой фиксированной скорости нанесения.

Толщину  $h$  и показатель преломления  $n$  пленки измеряли методом спектральной эллипсометрии на приборе Uvisel 2 фирмы HORIBA. Микротвердость композитов  $H_3$  измеряли твердомером Nexus 4504-IMP, нагрузка 100 г, длительность нагружения 10 с. По результатам измерений в соответствии с [7,8] рассчитывалась микротвердость покрытий  $H_1$  по выражению (4)

$$H_1 = \frac{H_3 - (1 - b)H_2}{b}, \quad (4)$$

где  $H_1, H_3, H_2$  — соответственно микротвердости покрытия, композита и стеклянной подложки.

Значение величины  $b$ , названной автором [7,8] долей твердости покрытия в твердости композиции и входящей в формулу (4), рассчитывалось по выражению (5)

$$b = 1 - \frac{(0.14d - h)^2}{0.0196d^2}, \quad (5)$$

где  $h$  — толщина покрытия,  $d$  — диагональ отпечатка индентора.

## Обсуждение результатов

В настоящей работе была измерена микротвердость всех изготовленных образцов. Графики зависимости микротвердости покрытия от плотности упаковки частиц дисперсной фазы в слой приведены на рис. 1, *a*. Каждая из прямых характеризует изменение микротвердости покрытия, полученного при фиксированной скорости нанесения. Линейные зависимости  $H_1 = f(\gamma)$  описываются величинами достоверности аппроксимации, равными 0.88 и 0.75 для скоростей нанесения соответственно 3.8 и 5.8 mm/s. Для скорости нанесения 17.3 mm/s установить такую зависимость не удалось, вероятно, из-за недостаточного количества экспериментальных данных.

Из графиков рис. 1, *a* следует, что микротвердость покрытий растет с увеличением плотности упаковки частиц золя в слой. Следует отметить, что при плотности упаковки более 40% скорость нанесения 5.8 mm/s является оптимальной, и соответствующие образцы обнаруживают максимально высокую микротвердость. При плотности упаковки менее 40% разница в микротвердости покрытий, полученных при скоростях нанесения 3.8 и 5.8 mm/s, находится в пределах погрешности опытов.

Рис. 1, *b* подтверждает предположение об оптимальном значении скорости нанесения, равной 5.8 mm/s, для плотности упаковки частиц в слой. При этой скорости показатель преломления покрытий наибольший. В соот-

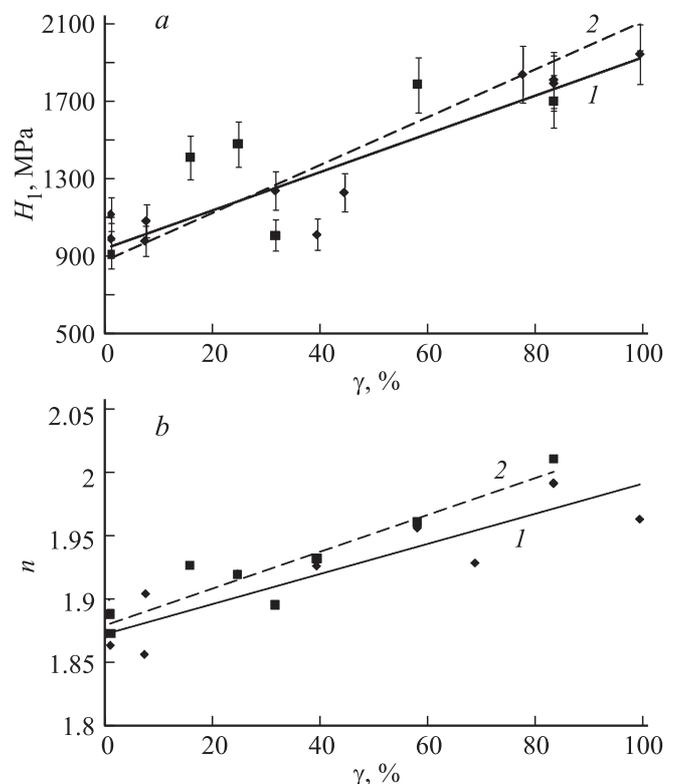
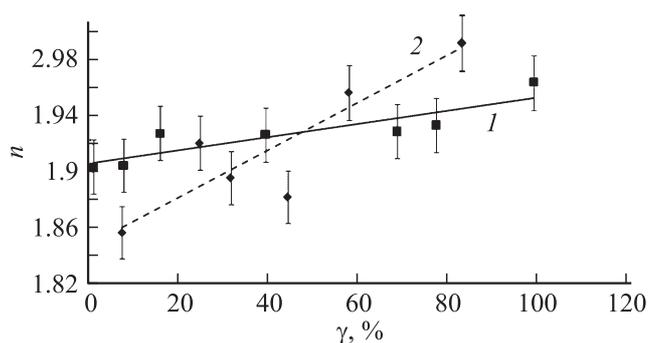
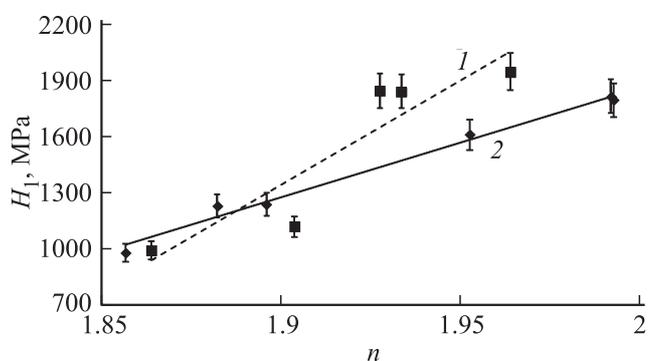


Рис. 1. Графики зависимости микротвердости  $H_1$  (*a*) и показателя преломления  $n$  (*b*) покрытий от плотности упаковки частиц  $\gamma$  дисперсной фазы в слой. Скорость нанесения: 1 — 3.8, 2 — 5.8 mm/s.



**Рис. 2.** Графики зависимости показателя преломления  $n$  покрытий от плотности упаковки частиц  $\gamma$  дисперсной фазы в слой. Скорость нанесения 3.8 mm/s. Прекурсоры: 1 — азотная кислота и нитраты, 2 — соляная кислота и хлориды.



**Рис. 3.** Графики, связывающие показатель преломления  $n$  и микротвердость покрытий  $H_1$ . Прекурсоры: 1 — азотная кислота и нитраты, 2 — соляная кислота и хлориды. Скорость нанесения 3.8 mm/s.

ветствии с [9] показатель преломления пористого тела, какими являются золь-гель покрытия, в существенной степени зависит от их пористости и состава газов, заполняющих поры.

Последний вывод хорошо иллюстрируется графиками на рис. 2. Известно, что показатель преломления хлороводорода и соляной кислоты ниже, чем азотной кислоты [10]. Возможно, это является одной из причин более высокого показателя преломления покрытий, полученных из нитратсодержащих прекурсоров в области малых плотностей упаковки частиц (менее 40%), т.е. в области достаточно высокой пористости покрытий. При дальнейшем повышении плотности упаковки (до 40% и более) пленки, полученные нитратным синтезом, имеют меньшее значение показателя преломления, что может объясняться их меньшей толщиной (по результатам наших измерений у покрытий, полученных нитратным синтезом, толщина примерно в 1.2–1.4 раза меньше) и интенсивным проникновением низкопреломляющих оксидов натрия и кремния из стеклянной подложки [11]. Линии трендов, описывающие линейные зависимости показателя преломления от плотности упаковки частиц,

характеризуются величинами достоверности аппроксимации 0.79 и 0.84 для покрытий из нитрат- и хлоридсодержащих прекурсоров соответственно.

Микротвердость покрытий менее чувствительна к природе прекурсора, незначительное отличие наблюдается в области значений  $\gamma$  менее 50% — здесь микротвердость покрытий из хлоридсодержащих прекурсоров несколько ниже. Соответствующие линейные зависимости описываются величинами достоверности аппроксимации 0.84–0.97.

Поскольку и показатель преломления, и микротвердость покрытий повышаются с ростом плотности упаковки частиц в слой, закономерно предположить, что эти свойства покрытий будут взаимосвязаны.

Действительно, микротвердость покрытий повышается с ростом их показателя преломления, соответствующие линейные зависимости описываются величинами достоверности аппроксимации 0.76, 0.84 и 0.60 соответственно при скоростях нанесения 3.8, 5.8 и 17.3 mm/s. По сравнению со скоростью нанесения 3.8 mm/s, при скорости 17.3 mm/s значения показателя преломления и микротвердости покрытий понижаются.

На рис. 3 величина микротвердости повышается по мере роста показателя преломления покрытий для нитрат- и хлоридсодержащих прекурсоров. Графики линейных зависимостей описываются величинами достоверности аппроксимации 0.78 и 0.84 (нитрат- и хлоридсодержащие прекурсоры соответственно). Обе линии на рис. 3 пересекаются в точке с координатами 1.91 и 1300 МПа. Это подтверждает предположение о том, что на формирование микротвердости и показателя преломления покрытий влияет не только плотность упаковки частиц дисперсной фазы золь в слой. Если показатель преломления зависит как минимум от плотности упаковки частиц в слой, пористости покрытия, природы заполняющих поры газов и диффузионных явлений компонентов из стеклянной подложки в покрытие, то механизм формирования микротвердости покрытий, полученных из зольей, пока недостаточно ясен и требует дальнейших исследований.

## Заключение

По результатам исследований могут быть сделаны следующие выводы:

плотность упаковки частиц дисперсной фазы золь в слой покрытия зависит от их размера, объемной доли и скорости течения золь относительно подложки — скорости нанесения покрытия;

показатель преломления и микротвердость покрытий увеличивается по мере повышения плотности упаковки.

В рамках настоящей работы скорость нанесения, равная 5.8 mm/s, является оптимальной с точки зрения положительного влияния на величину микротвердости и показателя преломления покрытия.

Прекурсоры, использованные для приготовления золь, оказывают существенное влияние на показатель преломления покрытий. Микротвердость менее чувствительна к виду прекурсоров.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке базовой части госзадания Министерства образования и науки РФ, в том числе проект 2284, и гранта РФФИ, проект № 14-43-08049.

## Список литературы

- [1] *Справочник технолога-оптика* / Под ред. М.А. Окатова. СПб.: Политехника, 2004. 679 с.
- [2] *Пруненко Е.К.* // Оптич. журн. 2010. Т. 77. Вып. 4. С. 80–84.
- [3] *Каманина Н.В., Богданов К.Ю., Васильев П.Я., Студенов В.И.* // Оптич. журн. 2010. Т. 77. Вып. 2. С. 84–86.
- [4] *Аткарская А.Б., Шеманин В.Г.* // ЖТФ. 2015. Т. 85. Вып. 7. С. 107–111.
- [5] *Слепнева Л.М., Горбунова В.А., Слепнев Г.Е.* // Наука и техника. Бел. нац. техн. универ. 2014. № 6. С. 55–59.
- [6] *Аткарская А.Б., Евтушенко Е.И., Нарцев В.М., Привалов В.Е., Фотиади А.Э., Шеманин В.Г.* // Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. 2015. № 1(213). С. 136–144.
- [7] *Быков Ю.А.* // Металлургия машиностроения. 2011. № 1. С. 9–19.
- [8] *Быков Ю.А.* // Металлургия машиностроения. 2011. № 2. С. 27–36.
- [9] *Черемской П.Г., Слезов В.В., Бетехтин В.И.* Поры в твердом теле. М.: Энергоатомиздат, 1990. 375 с.
- [10] *Рабинович В.Я., Хавин З.Я.* Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1978. 392 с.
- [11] *Аткарская А.Б.* // Стекло и керамика. 1998. № 5. С. 9–11.