

ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ХИМИЧЕСКИ СТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ ИЗ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ТИТАНА

С. С. Павлова, М. К. Котванова, И. А. Сологубова, Н. Н. Блинова

Стремительное развитие современной техники требует повышения физико-механических и эксплуатационных свойств материалов. При увеличении количества легирующих элементов физико-механические характеристики, такие как прочность, твердость, износостойкость возрастают, но вероятность хрупкого разрушения так же увеличивается. В настоящее время, это объясняет все возрастающий интерес к покрытиям. Современные технологии получения покрытий имеют ряд ограничений, поэтому всегда актуальной является задача разработки новых энергосберегающих, простых способов получения покрытий.

Перспективными веществами в качестве защитных покрытий являются сложные оксиды d-элементов, обладающие высокой химической устойчивостью к агрессивным средам [1]. Использование наноразмерных частиц позволяет сократить расход веществ при получении покрытия, а также позволяет сохранить химические и эксплуатационные свойства покрытия.

В качестве сложных оксидов d-элементов были выбраны оксиды титана вида K_xTiO_2 , которые так же имеют название оксидные калий титановые бронзы.

Наночастицы калий титановых бронз получали двумя методами: механосинтезом (МС) и самораспространяющимся высокотемпературным синтезом (СВ-синтез).

МА проводили в планетарной мельнице АГО-3, с числом оборотов барабана – 1780 в минуту. В качестве измельчающих тел использовали стальные шарики, диаметром 8 мм. Соотношение реакционная смесь: мелющие тела = 10:220 по массе. Состав реакционной смеси рассчитывали по уравнению $TiO_2 + xKI = K_xTiO_2 + x/2I_2$. Время синтеза составило 400 с. Продукт синтеза очищали концентрированной азотной кислотой от примеси железа, которое попадает в реакционную смесь с поверхности мелющих тел.

В основу СВ-синтеза была положена следующая реакция: $xKI + 0.5TiO_2 + 0.5Ti + CuO = K_xTiO_2 + x/2I_2 + Cu$, так как смесь йодида калия с оксидом титана является эндотермичной, в систему вводили экзотермическую смесь – оксид меди (II) и металлический титан. Формировали таблетку, в качестве связующего использовали этанол, инициацию синтеза проводили с помощью газовой горелки в токе инертного газа. Продукт очищали концентрированной азотной кислотой от выделяющейся в ходе реакции металлической меди.

Данными методами получены продукты темно-синего цвета с металлическим блеском.

Идентификацию продуктов проводили методом рентгенофазового анализа на дифрактометре фирмы Philips с монохроматическим $Cu-K\alpha$ -излучением. Рентгенограммы полученных веществ представлены на рисунке 1.

Данные рентгенограммы соответствуют сложному оксиду состава $K_{0.06}TiO_2$. В смеси, полученной СВ-синтезом, присутствует примесь металлической меди, методом МС – диоксида титана.

Размеры частиц определяли по электронным фотографиям. Микрофотографию частиц, полученных методом СВ-синтеза получали на микроскопе Zeiss Axiovert 200 MAT, на СЭМ на электронном микроскопе «VEGA II LMU» фирмы «TESCAN» (программный комплекс «Vega TC») изображение частиц МС (рисунок 2).

Материалы, полученные СВ-синтезом и МС, имеют размеры частиц в пределах 60 нм.

Химическую инертность полученных материалов оценивали по действию на них концентрированных кислот. В таблице 1 приведены результаты исследования.

Сложные оксиды титана имеют очень низкую степень адгезии к металлу. Для повышения адгезии готовили водно-силикатную суспензию в соотношении $H_2O:Na_2SiO_3:K_{0.06}TiO_2=1:0,1:0,1$.

Полученную суспензию наносили ровным слоем на металлическую подложку и высушивали в течение суток, затем подвергали термической обработке при температуре 1000-1200°C.

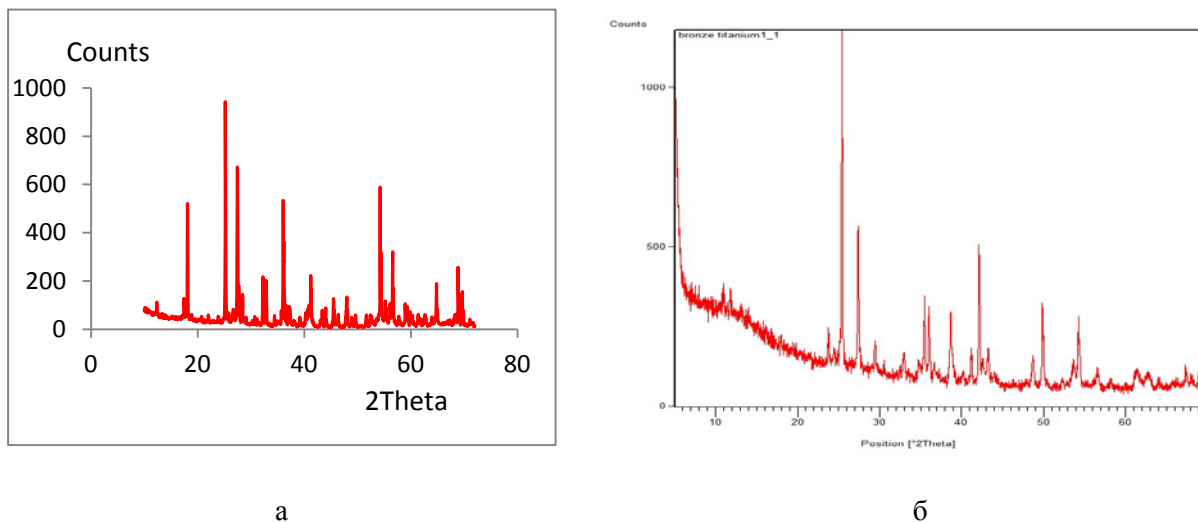


Рисунок 1 – Рентгенограммы продуктов синтеза сложных оксидов титана: а – СВ-синтез; б – МС.

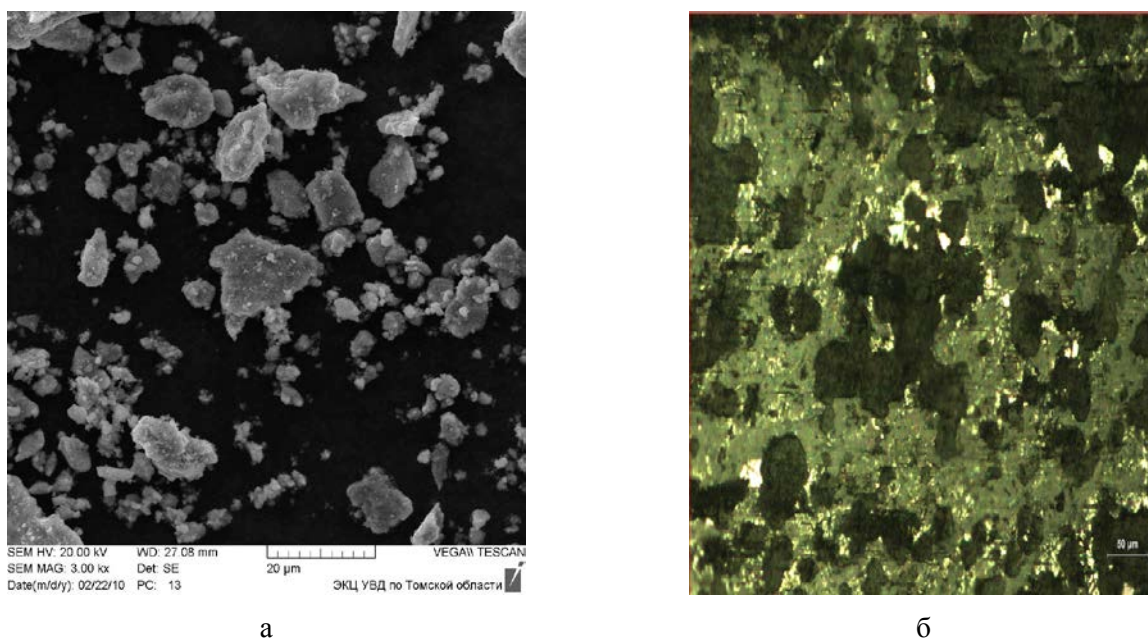


Рисунок 2 – Микрофотографии наноматериалов на основе $K_{0.06}TiO_2$: а – МС; б – СВ-синтез.

Таблица 1

Визуальный эффект после воздействия реагента в течение 168 часов*

| Реагент | $K_{0.06}TiO_2$ (СВ-синтез) | $K_{0.06}TiO_2$ (МС) | TiO_2 |
|--|-----------------------------|----------------------|-----------------------|
| H_2SO_4 , $\rho= 1.83$ г/см ³ | Изменений нет | Изменений нет | Полное растворение |
| HNO_3 , $\rho= 1.48$ г/см ³ | Изменений нет | Изменений нет | Частичное растворение |
| HCl , $\rho= 1.19$ г/см ³ | Изменений нет | Изменений нет | Частичное растворение |

* – данные приведены на 0,1 г вещества

Изображение поверхности покрытия снимали на сканирующем зондовом микроскопе NANOEDUCATOR фирмы NT-MDT (рисунок 3).

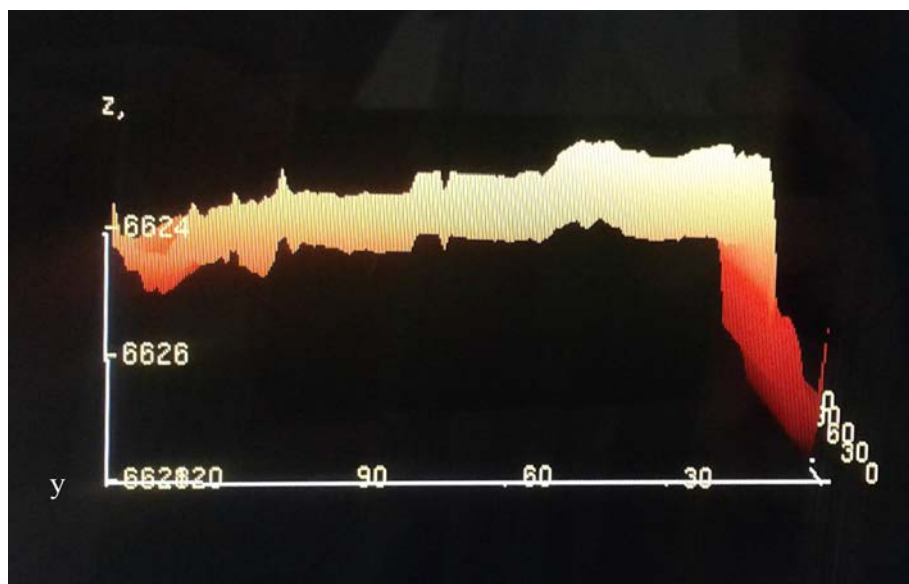


Рисунок 3 – Рельеф поверхности защитного покрытия

Из полученных данных видно, что покрытие получается сплошным и равномерным.

Химическую стойкость полученных покрытий оценивали по скорости коррозии образцов. Результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2

Химические свойства исследуемых образцов

| Реакционная среда | Скорость коррозии образца, г/мин | |
|---|----------------------------------|-------------|
| | Без покрытия | С покрытием |
| HNO ₃ , ρ=1,48 г/см ³ | 0,037 | 0,015 |
| H ₂ SO ₄ , ρ=1,83 г/см ³ | 0,044 | 0,018 |
| HCl, ρ=1,19 г/см ³ | 0,236 | 0,113 |

Полученное защитное покрытие подвергали испытаниям на адгезию методом отрыва $\sigma=120$ Н/м²; отслаивание покрытия происходит при изгибе металлической подложки на 20°. Также проводили определение силы трения покоя $F_{тр}=0,70$ Н (для покрытия) и $F_{тр} = 0,38$ Н (для подложки); силы трения скольжения $F_{тр}=0,59$ Н (для покрытия) и $F_{тр} = 0,32$ Н (для подложки).

Предложенная технология позволяет получить качественное защитное покрытие на металле. Данная технология проста в исполнении, не требует дорогостоящего оборудования.

Литература

1. Коррозионная стойкость оксидных щелочных бронз вольфрама, молибдена в растворах сильных электролитов.

http://www.ivdon.ru/uploads/article/pdf/IVD_97_drobasheva.pdf_f728ce6ba0.pdf