



УДК 621.793.7

ПОЛУЧЕНИЕ ПОКРЫТИЙ TiO_2 ИЗ СУСПЕНЗИИ МЕТОДОМ ВЫСОКОСКОРОСТНОГО ВОЗДУШНО-ГАЗОВОГО ПЛАЗМЕННОГО НАПЫЛЕНИЯ

Ю. С. БОРИСОВ, А. Л. БОРИСОВА, доктора техн. наук, М. В. КОЛОМЫЦЕВ, Е. К. КУЗЬМИЧ-ЯНЧУК, инженеры,
А. Ю. ТУНИК, канд. техн. наук (Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины),
О. Н. КОЗАРУК, В. А. ЯРОШЕНКО, инженеры (ТО ООО НПП «Микрон», г. Черкассы)

Выполнены эксперименты по нанесению покрытий из TiO_2 с использованием в качестве напыляемого материала водной суспензии TiO_2 с содержанием наноразмерных частиц TiO_2 в количестве 15 мас. %. Эксперименты проведены с применением метода высокоскоростного воздушно-газового плазменного напыления (установка «Киев-С»). Толщина полученных покрытий составляет 80 ± 12 мкм. В процессе напыления соотношение содержания фаз «анатаз–рутил» изменяется с 79/21 (в порошке) до 31/69 (в покрытии).

Ключевые слова: диоксид титана, суспензия, покрытие, плазменное напыление, фазовый состав, структура

Одним из новых направлений в развитии метода газотермического напыления покрытий является использование в качестве исходного материала суспензий, состоящих из жидкой фазы и высокодисперсного (вплоть до наноразмерного) порошка материала покрытия. Это позволяет заменять пневмотранспорт порошков в зону напыления, жидкостным транспортом и избежать таких проблем, как плохая сыпучесть, склонность к агломерированию мелкодисперсных порошков, и формировать тонкие (до 1 мкм и менее) слои напыленного покрытия, в том числе с наноразмерной структурой [1, 2]. К настоящему времени накоплен опыт экспериментальных работ по получению покрытий из оксидов (Al_2O_3 – TiO_2 , ZrO_2 , TiO_2), карбидов (WC – Co) [2]. Для напыления суспензий используют технологии плазменного и газоплазменного напылений [2]. В качестве жидкой среды применяют воду и этиловый спирт.

Наибольшее внимание исследователей привлекло нанесение покрытий с применением суспензии TiO_2 , что связано с фотокаталитическими свойствами TiO_2 -покрытия и перспективами его применения для очистки воздуха (например, от ацетилальдегида, аммиака, оксидов азота и др.), воды (от фенолов и т. п.) [3, 4]. Показано также, что нанокристаллический пористый слой TiO_2 , формирующийся при плазменном напылении суспензии TiO_2 , может быть использован при изготовлении солнечных батарей нового типа (батареи Гретцеля), обладающих повышенным коэффициентом полезного действия (10...11 %) [5].

В качестве исходного материала для нанесения покрытий из TiO_2 использовали водную суспен-

зию с содержанием наноразмерных частиц оксида TiO_2 в количестве 15 мас. %.

Методом РСФА установлено, что порошок TiO_2 (рис. 1), входящий в состав суспензии, содержит 79 мас. % анатаза (тетрагональная решетка с размерами элементарной ячейки $a = 0,3798$, $c = 0,9532$ нм) и 21 мас. % рутила (тетрагональная решетка с размерами элементарной ячейки $a = 0,4595$, $c = 0,2955$ нм).

Оценка областей когерентного рассеяния для анатаза 7,6 и рутила 24 нм указывает на нанодисперсность исходных частиц.

При исследовании порошка на растровом электронном микроскопе установлено, что частички TiO_2 с размером около 100...200 нм образуют конгломераты до 1...1,5 мкм.

Для равномерного распределения частиц порошка в суспензии перед напылением проводили ее ультразвуковую обработку на установке УЗ-ДН-А в течение 5...7 мин. Этого было достаточно для сохранения однородности суспензии на про-

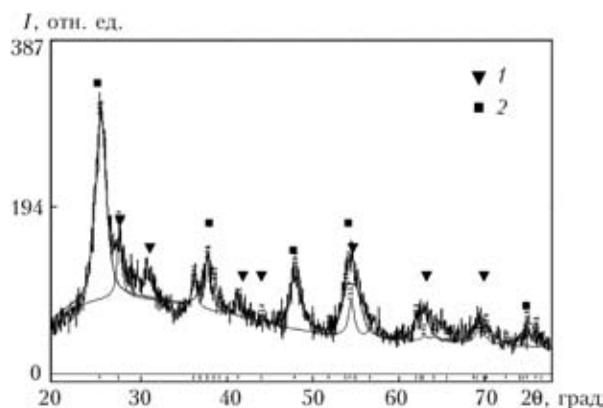


Рис. 1. Рентгенограмма частиц TiO_2 в исходной суспензии: 1 — рутил; 2 — анатаз

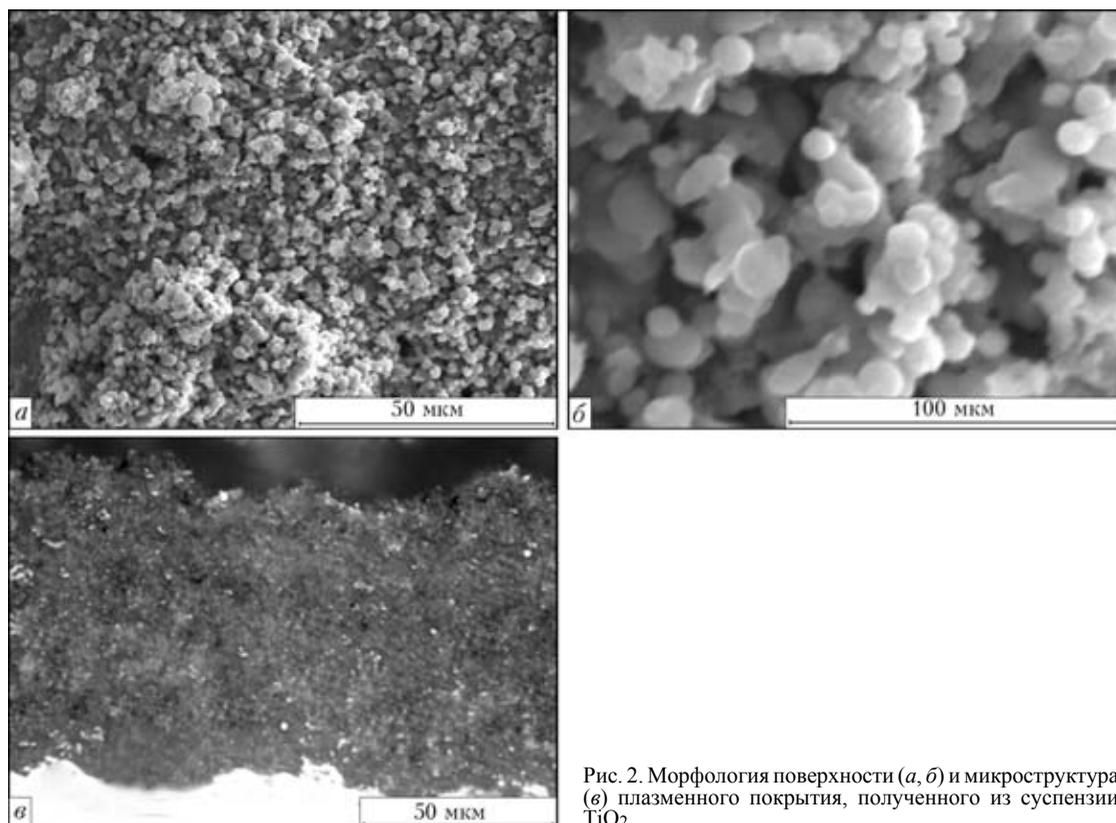


Рис. 2. Морфология поверхности (а, б) и микроструктура (в) плазменного покрытия, полученного из суспензии TiO_2

тяжении нескольких часов и обеспечения равномерности подачи ее в плазменную струю.

Покрытия из суспензии TiO_2 получали с помощью метода высокоскоростного воздушно-газового плазменного напыления с использованием модернизированной установки «Киев-С».

Для транспортировки суспензии в плазменную струю использовали воздушный компрессор, который создавал подпорное давление сжатым воздухом в резервуаре с суспензией. Перед поджигом плазменной струи сжатый воздух под небольшим давлением по отдельной магистрали подавали в инжектор для обдува сопла подачи суспензии. После поджига плазменной струи и выхода работы плазмотрона на режим напыления начинали подачу суспензии с малого давления подпорного газа и одновременно прекращали подачу сжатого воздуха на обдув сопла инжектора. Далее выходили на режим давления подпорного газа, когда струя суспензии полностью смешивалась с плазменной струей, не нарушая ее осевой стабильности. Суспензию подавали под срез сопла плазмотрона на расстоянии 10 мм под углом 10° навстречу потоку плазменной струи. Диаметр сопла инжектора составлял 0,5 мм.

Технологические параметры работы установки после выхода на режим напыления были следующими: $I = 250$ А, $U = 290$ В, $L = 120$ мм, расход плазмообразующего газа составлял $18 \text{ м}^3/\text{ч}$, давление подпорного газа (воздух) — 3,5 атм. Пок-

рытия наносили на образцы углеродистой стали размером $16 \times 16 \times 3$ мм.

В результате эксперимента получены однородные равномерные по толщине покрытия без трещин и отслоений от основы (рис. 2). Толщина покрытия составляла 80 ± 12 мкм, структура мелкодисперсная, сформированная из округлых коагулированных частиц размером 6...17 мкм. Микротвердость покрытия невысокая — 1420 ± 300 МПа, что, по-видимому, связано с невысокой когезионной прочностью покрытия.

В процессе напыления при нагреве порошка плазменной струей в оксиде титана происходят структурно-фазовые превращения, изменяется соотношение двух его основных модификаций — рутила и анатаза. Так, содержание анатаза уменьшается до 31 мас. %, а рутила возрастает до 69 мас. % по сравнению с исходным порошком соответственно 79 и 21 мас. % (см. рис. 1). При этом параметры решетки обеих фаз изменяются незначительно: у рутила $a = 0,4593$ и $c = 0,2942$, у анатаза — $a = 0,3776$ и $c = 0,9491$ нм. Анатаз — это низкотемпературная модификация TiO_2 и при нагреве в температурном интервале $699 \dots 915$ °С он переходит в рутил [6], поэтому в процессе плазменного напыления содержание рутила в покрытии увеличивается по сравнению с исходным порошком.

Таким образом, установлена возможность формирования покрытий толщиной до 80...90 мкм в



результате высокоскоростного плазменного напыления водной суспензии с порошком TiO_2 . Поскольку каталитическая активность материала такого покрытия зависит от содержания в нем фазы анатаза, дальнейшее направление работы связано с определением пути управления фазовым составом TiO_2 -покрытия, полученного методом плазменного напыления суспензии TiO_2 , и установление влияния фазового состава покрытия на его каталитическую активность или эффективность использования в составе солнечной батареи.

1. *Напыление покрытий с подачей в плазменную струю водных растворов различных соединений* / В. А. Фролов, В. А.

- Поклад, Б. В. Рябенко и др. // Свароч. пр-во. — 2009. — № 9. — С. 47–50.
2. *Parameters controlling liquid spraying solutions, solids or suspensions* / P. Fauchais, R. Etchart-Salas, V. Rat et al. // J. Therm. Spray Technology. — 2008. — 17(1). — P. 31–59.
 3. *Comparative study on the photocatalytic behavior of titanium oxide thermal sprayed coatings from powders and suspensions* / F.-L. Toma, L. V. Berger, D. Jackuet et al. // J. Surface and Coating Technology. — 2009. — 203. — P. 2150–2156.
 4. *Microstructure and environment functionalities of TiO_2 -supported photocatalysts obtained by suspension plasma spraying* / F.-L. Toma, G. Bertrand, S. Begin et al. // Appl. Catal. B. — 2006. — 68. — P. 74–84.
 5. *Suspension plasma spraying of TiO_2 for the manufacture of photovoltaic cells* / R. Vassen, Z. Yi, H. Kassner, D. Stover // J. Surface and Coating Technology. — 2009. — 203. — P. 2146–2149.
 6. *Физико-химические свойства окислов: Справочник*. — М.: Металлургия, 1969. — 456 с.

Experiments on deposition of TiO_2 coatings with the TiO_2 water suspension containing 15 wt. % of the nanosized TiO_2 particles used as a spraying material were carried out. The experiments were conducted by the high-velocity air-gas plasma spraying method (unit «Kiev-S»). Thickness of the deposited coatings was $80 \pm 12 \mu m$. The anatase/rutile content ratio varied during the spraying process from 79/21 (in powder) to 31/69 (in coating).

Поступила в редакцию 30.10.2009



По страницам журнала «WELDING and CUTTING», 2010, № 3

ВЫСОКОТОЧНЫЙ РОБОТ ЭКОНОМИТ ВРЕМЯ ПЛАЗМЕННОЙ РЕЗКИ. — С. 132–134

Фирма AMS (Германия) разработала уникальную установку для плазменной резки нержавеющей стали специально для изготовления сосудов под давлением, ресиверов, теплообменников, смесителей и других устройств емкостью от нескольких миллилитров до ста тысяч литров массой до 20 т и максимальным диаметром до 4 м, используемых во многих отраслях промышленности.

К достоинствам установки относится возможность сокращения времени вырезки контура днища резервуара и всех требуемых в нем отверстий до четырех часов вместо двух дней ручной работы, причем с точностью линии реза ± 1 мм. Точность реза существующих образцов аналогичного оборудования составляет 3...5 мм, что при последующих операциях, например, после свертывания обечаек резервуара приводит к появлению в зоне стыка сопрягаемых листов щелей или к короблению металла.

Кроме того, установка позволяет проводить резку нержавеющей стали толщиной до 50 мм, в то время как большинство образцов существующего оборудования рассчитано

на резку стали толщиной до 25 мм. Установка обеспечивает резку металла и вырезку отверстий не только по прямолинейным, но и по криволинейным плоскостям, позволяет выполнять разделку кромок для последующей операции сварки.

Разрезаемые листы могут быть размещены на двух сварочных столах размером 4×4 м, а плазматрон, закрепленный на подвижном портале, имеет возможность вращения и перемещения по трем осям (по длине на 8 м, по ширине на 3 м и на 1 м по высоте). При резке небольших изделий один сварочный стол может быть использован для загрузки или выгрузки деталей, в то время как на втором столе будет проводиться операция резки. При необходимости обработки крупногабаритных изделий два стола соединяются между собой, что расширяет обрабатываемую поверхность до 4×8 м.

Плазматрон снабжен шупом, перемещаемым пневматическим приводом, который контролирует пространственное положение плазматрона и позволяет проводить последующее моделирование перемещения плазматрона по сферическим, коническим, полусферическим обрабатываемым плоскостям