

УДК 534.222.2+621.793.79

СУСПЕНЗИОННОЕ ДЕТОНАЦИОННОЕ НАПЫЛЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

А. А. Штерцер, В. Ю. Ульяницкий, Д. К. Рыбин

Институт гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН, 630090 Новосибирск, asterzer@mail.ru

Впервые проведены эксперименты по детонационному напылению керамических покрытий путем подачи в ствол установки порошка в составе суспензии. Напылением нанопорошков Al_2O_3 , TiO_2 и гидроксиапатита показано, что новый способ получения покрытий — суспензионное детонационное напыление — может быть реализован на детонационном комплексе ССДС2000. В отличие от традиционных технологий детонационного напыления, в которых используются порошки микронных размеров, суспензионное напыление позволяет работать с порошками с размером частиц менее 1 мкм, на основе которых изготавливается суспензия, подаваемая в ствол установки в процессе напыления.

Ключевые слова: детонационное напыление, нанопорошок, суспензия, керамические покрытия, микроструктура, микротвердость, пористость.

DOI 10.15372/FGV20190416

ВВЕДЕНИЕ

В традиционных технологиях газотермического нанесения покрытий (плазменное, холодное газодинамическое, высокоскоростное газопламенное (HVOF), детонационное и другие виды напыления) для продуктивного напыления требуется порошок сверхмикронных размеров (как правило, $10 \div 100$ мкм). Из-за низкой инерционности субмикронные и в особенности наноразмерные частицы вместе с газовым потоком «обтекают» обрабатываемое изделие, не закрепляясь на его поверхности. Однако покрытия из наночастиц, как и объемные наноструктурные материалы, привлекают внимание специалистов благодаря своим особым свойствам, отличающим их от микрокристаллических материалов.

В последние десятилетия (с середины 1990-х) растет объем исследований, связанных с разработкой методов, в которых в поток горячего газа инжектируется суспензия — взвесь частиц порошка в жидкости определенного состава. Этот метод получил название «суспензионное газотермическое напыление». Подробный обзор по напылению этим методом представлен в [1]. В отличие от традиционных технологий, суспензионное газотермическое напыление позволяет наносить покрытия из субмикронных и наноразмерных порошков. Судя по

публикациям, среди других подобных технологий наиболее часто используются суспензионное плазменное [2–7] и суспензионное высокоскоростное газопламенное напыления [8–10]. Покрытия, образованные суспензионным плазменным напылением, обычно имеют высокую пористость, хотя соответствующим подбором плазменной горелки и параметров напыления удается достичь хороших прочностных характеристик и необходимой микроструктуры. Например, в [7] с применением специального плазмотрона (WSP-H torch) получено алюмооксидное покрытие с пористостью 6.5 %, адгезией 51 ± 6 МПа и микротвердостью 1211 ± 96 HV_{0.3}. Перспективы применения методов суспензионного газодинамического напыления весьма широки, начиная от нанесения термобарьерных покрытий на детали авиационных двигателей [11] и кончая биокерамическими покрытиями, которые можно наносить на медицинские имплантаты [12, 13].

Детонационное напыление (ДН), как одна из газотермических технологий, широко используется в современных исследованиях и промышленности [14–16]. Что касается суспензионного детонационного напыления (СДН), то до сих пор попыток его применять не предпринималось, во всяком случае, публикации об этом отсутствуют.

В настоящей работе изучалась возможность получения покрытий методом СДН с подачей в ствол детонационной установки сус-

пензии на основе мелкодисперсных порошков. Экспериментальная установка создана на основе промышленной установки детонационного напыления CCDS2000 [17, 18]. Использовались суспензии, содержащие субмикронные порошки Al_2O_3 , TiO_2 и гидроксипатита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Для сравнения методов ДН и СДН напыляли также порошок TiO_2 с размером частиц $30 \div 90$ мкм.

НАНЕСЕНИЕ ПОКРЫТИЙ

Схема экспериментальной установки показана на рис. 1. По сути, это лабораторный вариант установки детонационного напы-

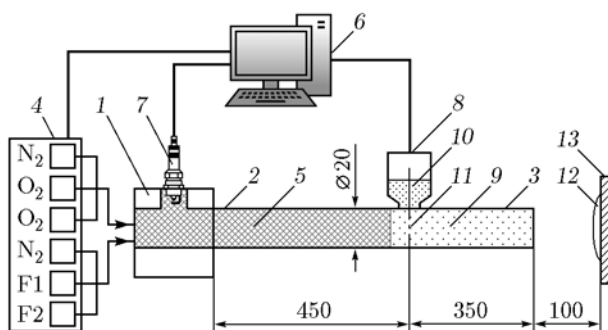


Рис. 1. Схема экспериментальной установки:

1 — камера смешения—зажигания, 2 — казенная часть ствола, 3 — дульная часть ствола, 4 — газораспределитель, 5 — детонирующая газовая смесь топливо+окислитель, 6 — управляющий компьютер, 7 — свеча зажигания, 8 — устройство подачи суспензии, 9 — нейтральный газ, 10 — суспензия, 11 — место подачи суспензии, 12 — покрытие, 13 — подложка; F1, F2 — подвод топлива (два порта), O_2 — подача кислорода (два порта), N_2 — подача азота (два порта)

ления CCDS2000 [18]. Для данной установки подобраны следующие приемлемый способ и устройство подачи суспензии: ствол с внутренним диаметром 20 мм, длиной дульной части 350 мм и длиной казенной части 450 мм. Мишень (подложка) устанавливалась на дистанции 100 мм.

Для приготовления суспензий использовались следующие материалы.

1. Порошок $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (рис. 2), изготовленный в ИФПМ СО РАН (г. Томск). Это экспериментальный продукт, его свойства подробно еще не изучены. Порошок состоит из непрочных агрегатов, составленных из частиц Al_2O_3 размером около 100 нм. Размер агрегатов — от микрометров до десятков микрометров.

2. Порошок гидроксипатита (рис. 3), изготовленный в ИХТТМ СО РАН механохимическим синтезом на планетарной мельнице АГО-2. Исходные реагенты — CaHPO_4 и CaO . Это также экспериментальный продукт, его свойства подробно еще не изучены. Порошок состоит из агрегатов, составленных из частиц $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ размером около 100 нм. Размер агрегатов от микрометров до сотен микрометров.

3. Коммерческий порошок TiO_2 (рис. 4) высокой чистоты (99.999 %), выпускаемый компанией УНИХИМ (г. Санкт-Петербург) согласно ТУ 6-09-3811-79. Используется в производстве стекла. Порошок состоит из трещиноватых частиц TiO_2 размером $30 \div 90$ мкм.

4. Порошок TR-92 (рутил), выпускаемый компанией «Huntsman» (Великобритания). Используется, например, в производстве акриловых эмульсионных красок. Порошок состоит

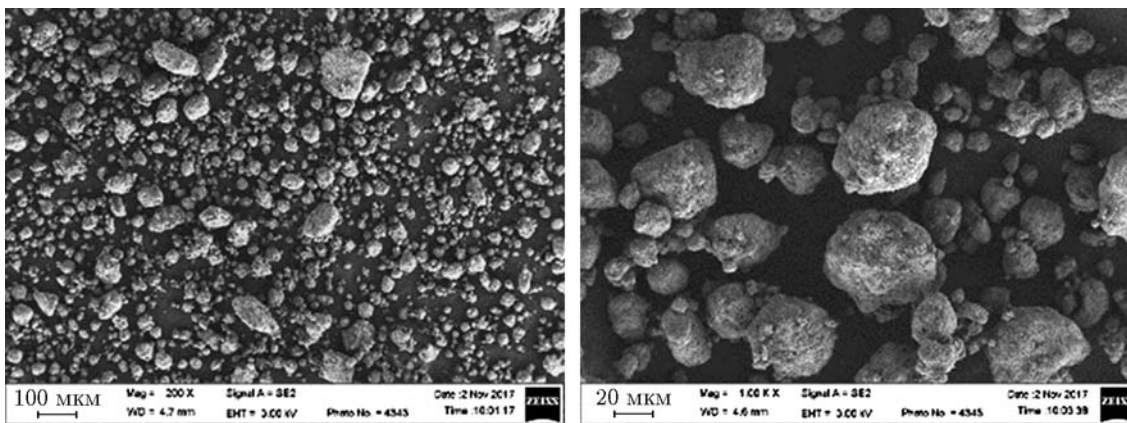


Рис. 2. Нанопорошок $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с размером кристаллитов ≈ 100 нм

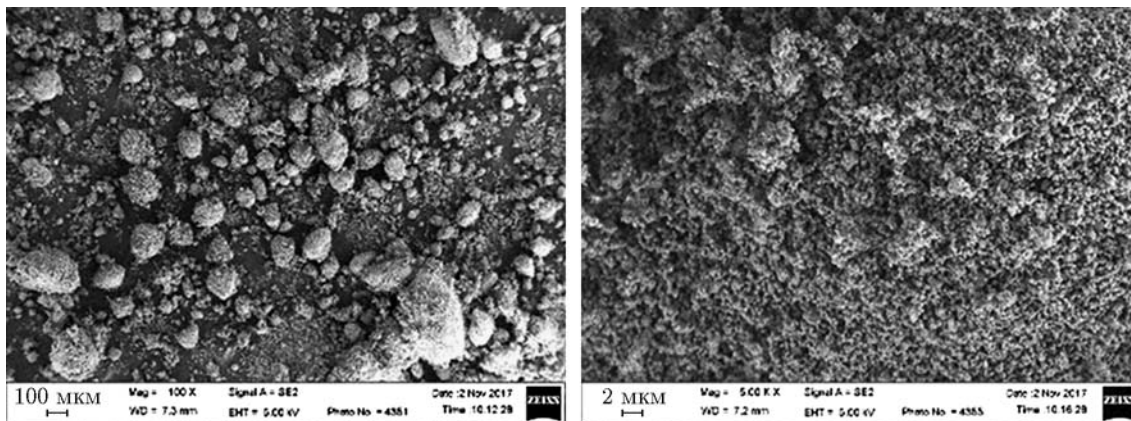


Рис. 3. Нанопорошок гидроксиапатита с размером кристаллитов ≈ 100 нм

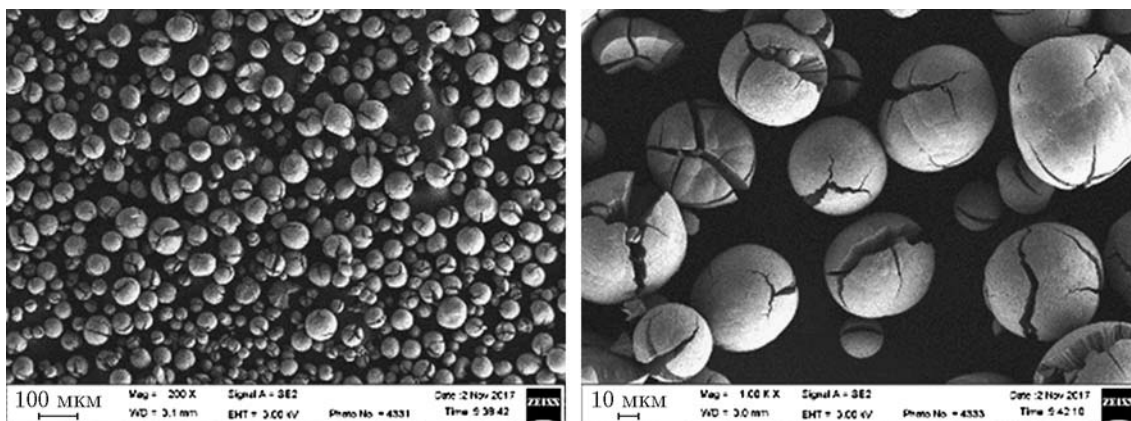


Рис. 4. Микropорошок TiO_2 с размером частиц $30 \div 90$ мкм

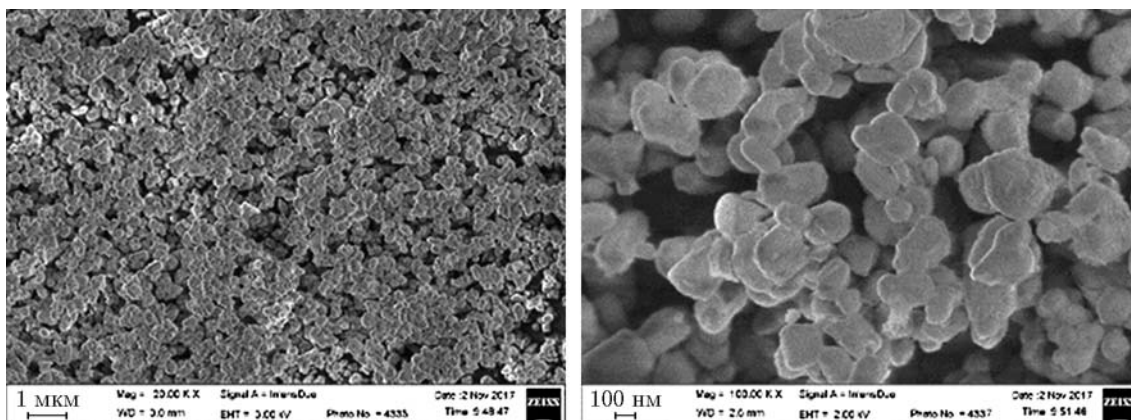


Рис. 5. Нанопорошок TiO_2 марки TR-92 с размером кристаллитов 240 нм

из округлых частиц TiO_2 (рис. 5). Содержание TiO_2 — 92.596 %. Размер кристаллитов 0.24 мкм. По классификации ISO 591 обозначается R2.

5. Порошок R-FC5 (рутил), выпускаемый ком-

панией «Huntsman» (Великобритания). Это мелкокристаллический пигмент, используемый для добавок в полимеры с целью придания им яркости. Порошок состоит из округлых частиц TiO_2 среднего размера 0.19 мкм (рис. 6).

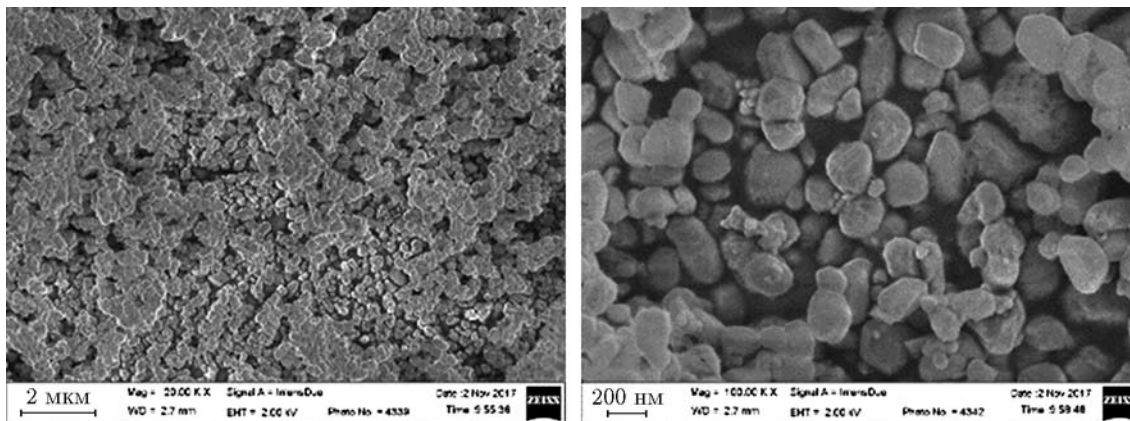
Рис. 6. Нанопорошок TiO₂ марки R-FC5 с размером кристаллитов 190 нм

Таблица 1

Состав применявшихся суспензий

Материал	ρ_s , г/см ³	ρ_0 , г/см ³	d , мкм	μ	μ_s	v_e	v_s
γ -Al ₂ O ₃ , нанопорошок	3.68	0.79	0.10	0.60	0.40	0.87	0.13
Гидроксипатит, нанопорошок	3.16	1.01	0.10	0.54	0.46	0.82	0.18
TiO ₂ , микropорошок	4.24	1.85	60	0.39	0.61	0.77	0.23
TR-92 (TiO ₂), нанопорошок	4.24	0.86	0.24	0.58	0.42	0.88	0.12
R-FC5 (TiO ₂), нанопорошок	4.24	1.01	0.19	0.54	0.46	0.86	0.14

Содержание TiO₂ — 97.5 %. По классификации ISO 591 он обозначается R2, по ASTM D476 обозначение II.

Суспензия приготавливалась путем смешивания порошков с этиловым спиртом. В первых опытах в смесь добавляли также дисперсант Sorbitan Monooleate, в последующих опытах дисперсант не добавляли (ниже описано почему) и суспензия состояла только из порошка и этанола.

Суспензию готовили в объемной пропорции 60 % спирта, 40 % порошка (насыпной плотности), в табл. 1 представлены объемные и массовые содержания жидкой и твердой фаз в суспензиях: ρ_s — плотность материала порошка, ρ_0 — насыпная плотность порошка, $\rho_e = 0.79$ г/см³ — плотность этилового спирта, μ_e , μ_s — массовые доли жидкого (спирт) и твердого компонентов суспензии, v_e , v_s — объемные доли жидкого и твердого компонентов в суспензии, d — средний размер частиц порошка.

В первой серии опытов по СДН суспензия из этанола, порошка и дисперсанта Sorbitan Monooleate инжeктировалась в ствол с помощью аэрографа JAS 1124, на который пода-

вались импульсы сжатого воздуха для подачи суспензии порциями во время «выстрелов» установки. Было реализовано два варианта подачи: в объем ствола и снаружи перед дульным срезом. Дисперсант препятствовал сепарации компонентов суспензии. Однако эти опыты не дали результатов, добиться устойчивого формирования покрытия на подложке не удалось.

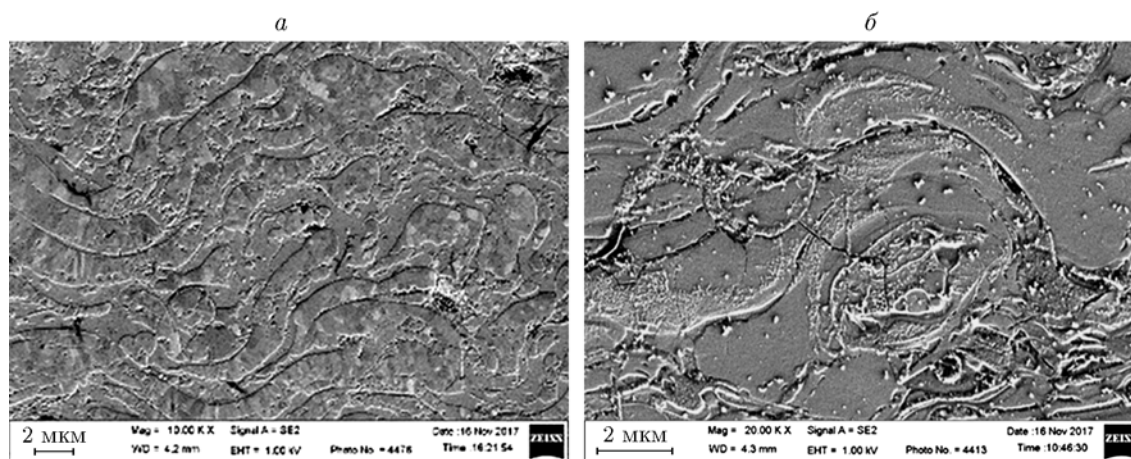
Во второй серии опытов для подачи суспензии в ствол использовался челночный дозатор [19]. Оказалось, что в этом случае дисперсант не требуется, в процессе работы установки происходит барботаж смеси этанол + порошок за счет импульсной подачи воздуха в дозатор и сепарация компонентов отсутствует.

СДН реализовано на ацетиленовых взрывчатых смесях C₂H₂ + k O₂. Для каждой суспензии экспериментально подбирался состав (коэффициент k) и заряд детонирующей смеси (заполнение ствола), при которых на подложке закреплялось максимальное количество напыляемого материала (табл. 2). В результате были получены образцы с покрытиями из вышеперечисленных материалов, а для сравнения из порошка TiO₂ с размером частиц 30 ÷ 90 мкм

Таблица 2

Режимы напыления и свойства покрытий

Материал	Объем взрывчатой смеси, см ³	Заполнение ствола смесью, %	k	Размер частиц, мкм	HV _{0.05}	Пористость, %
Покрытия, полученные методом СДН						
Al ₂ O ₃	188	75	2.5	0.1	916	<1
TiO ₂	150	60	3.0	30 ÷ 90	1 102	1.6
TiO ₂	150	60	3.0	0.24	816	<1
TiO ₂	125	50	3.0	0.19	671	<1
Гидроксиапатит	150	60	3.0	0.1	383	1.6
Покрытия, полученные методом ДН						
TiO ₂	150	60	3.0	30 ÷ 90	1 182	3.5
Al ₂ O ₃	Данные [17]	Данные [17]	2.5	20 ÷ 30	>1 500	<1

Рис. 7. Микроструктура покрытий, полученных методом СДН из нанопорошков Al₂O₃ (а) и гидроксиапатита (б)

получены покрытия методами как суспензионного, так и традиционного детонационного напыления.

СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ

Изучена микроструктура, измерены микротвердость и пористость покрытий. Изображения микроструктуры покрытий получены на электронном микроскопе Merlin VP Compact (Zeiss), микротвердость измерялась на шлифах покрытий микротвердомером Emco Test Dura Scan, пористость определялась на металлографическом микроскопе Olympus GX51 с соответствующим программным обеспечением. Ре-

зультаты исследований приведены в табл. 2. На рис. 7–9 представлена микроструктура полученных покрытий.

Из табл. 2, в частности, видно, что покрытия из микропорошка TiO₂, нанесенные методами ДН и СДН с применением одинаковых зарядов детонирующей смеси и с использованием одного и того же челночного дозатора [19], мало отличаются по твердости, но довольно существенно по пористости. Причем у «суспензионного» покрытия пористость ниже. Возможно, это связано с тем, что частицы микропорошка TiO₂ с размером частиц 30 ÷ 90 мкм имеют трещины (см. рис. 4).

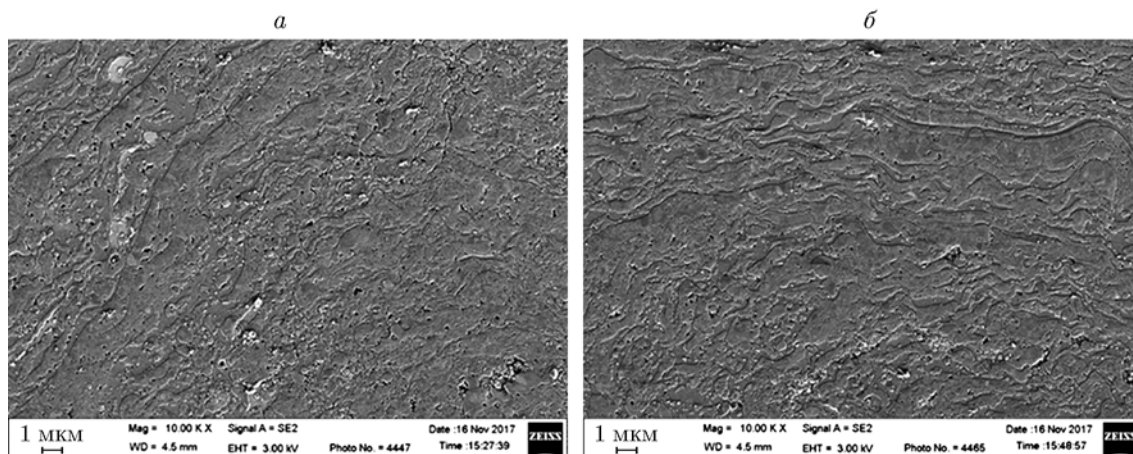


Рис. 8. Микроструктура покрытий, полученных методом СДН из нанопорошков TiO_2 марки R-FC5 (а) и марки TR-92 (б)

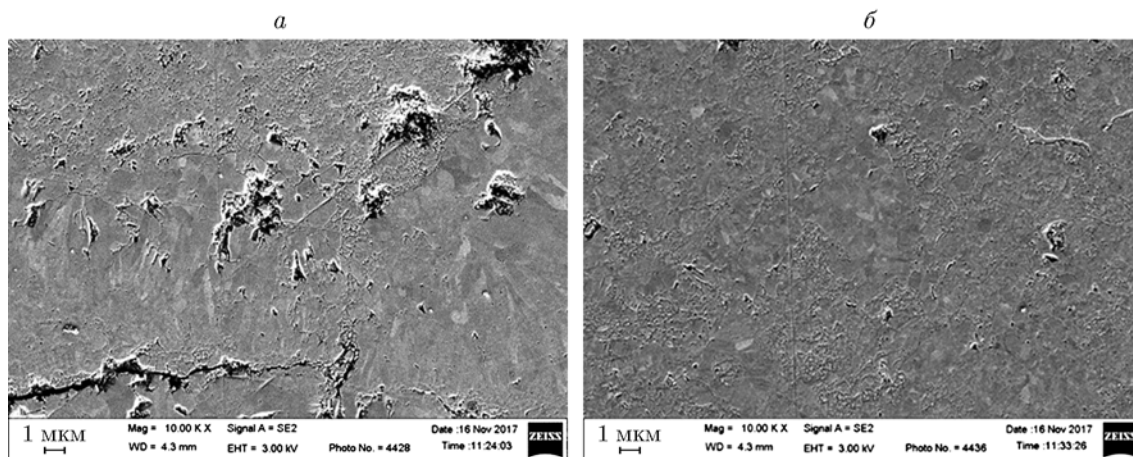


Рис. 9. Микроструктура покрытий, полученных методами ДН (а) и СДН (б) из порошка TiO_2 с размером частиц $30 \div 90$ мкм

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сразу отметим, что использовавшийся в работе метод подачи суспензии с помощью челночного дозатора [19] установки детонационного напыления, скорее всего, как в плане полноты использования порошка, так и для обеспечения максимальных прочностных характеристик покрытия, далеко не оптимален. Однако проведенные эксперименты показали принципиальную возможность применения ДН для получения покрытий из наноразмерных порошков. Поэтому дальнейшее развитие метода СДН представляется актуальным и перспективным.

Отметим, что фактически в стволе детонационной установки разгоняется не облако отдельных наночастиц, а агрегаты из нанораз-

мерных частиц, попадающие в ствол в составе капель суспензии. По мере разгона и разогрева капель, жидкий компонент (этанол) должен испаряться и сгорать в продуктах детонации ацетилен, а агрегаты попадать на подложку, образуя покрытие. В этом смысле в СДН происходит напыление наноструктурированных микрочастиц. Само же поведение капель суспензии в высокоскоростном потоке высокотемпературных продуктов детонации требует отдельного изучения. Что касается вклада от сгорания этанола в энергетику процесса, то он незначителен, поскольку впрыскиваемый в одном выстреле объем суспензии составляет несколько кубических миллиметров, в то время как объем детонирующей газовой смеси более 100 см^3 . Таким образом, масса этанола на порядок меньше

массы ацетиленкислородной смеси.

Поскольку, как упоминалось во введении, использовать наноразмерные порошки для напыления в традиционной технологии ДН не удастся, то сравнить покрытия, полученные методом ДН и СДН из одного и того же нанопорошка, нет возможности. Что касается микропорошков, то на примере TiO_2 с размером частиц $30 \div 90$ мкм видно, что ДН и СДН в одних и тех же условиях напыления (одинаковые состав и объем заряда детонирующей смеси) обеспечивают получение покрытий с примерно одинаковой микротвердостью (см. табл. 2). Диагональ отпечатка пирамиды при измерении микротвердости порядка 10 мкм, поэтому близкие значения этого параметра в данном случае могут быть связаны с тем, что индентор внедряется в материал в пределах объема одной частицы. Поскольку в ДН и СДН использовался один и тот же порошок, то и твердость частиц оказалась близкой. Полученные же методом СДН покрытия из нанопорошков TiO_2 имеют микротвердость в $1.4 \div 1.6$ раза ниже, чем покрытия из микропорошка (см. табл. 2). В данном случае размер отпечатка индентора во много раз больше, чем размер частиц, поэтому микротвердость здесь в некоторой степени характеризует когезию покрытия. Что касается алюмооксидных покрытий, то из табл. 2 видно, что микротвердость ДН покрытия из микропорошка более чем в 1.6 раза превышает этот параметр у СДН-покрытия из нанопорошка.

Поскольку суспензионное детонационное напыление реализовано впервые, то сравнение проведем с результатами других методов газотермического суспензионного напыления. В работе [7] плазменным напылением получали алюмооксидные покрытия на подложках из нержавеющей стали. Суспензия приготавливалась из этанола и порошка Al_2O_3 (10 % (мас.)) с размером частиц $0.30 \div 0.66$ мкм. Средняя твердость покрытий составила $\text{HV}_{0.3} = 1211$ при пористости 4.5 %. В наших опытах твердость покрытия была несколько ниже, $\text{HV}_{50} = 916$, при этом пористость оказалась менее 1 % (см. табл. 2). В [13] на подложки из титана методом высокоскоростного пламенного суспензионного напыления наносили покрытия из гидроксиапатита. Использовались готовые суспензии от производителя (Ce.Ri.Col. Centro Ricerche Colorobbia, Италия) на основе воды и диэтиленгликоля. Порошковый компонент суспензий представлял собой прочные агломера-

ты размером несколько микрометров из кристаллитов размером менее 50 нм. Максимальная микротвердость покрытий, полученных из суспензий на основе воды и диэтиленгликоля, составила $\text{HV}_{0.1} = 283$ и 389, а пористость 4.1 и 4.5 % соответственно. В наших опытах получены микротвердость $\text{HV}_{0.05} = 383$ и пористость 1.6 % (см. табл. 2).

ВЫВОДЫ

Впервые реализовано суспензионное детонационное напыление. Показана возможность получения таким методом покрытий из Al_2O_3 , TiO_2 и гидроксиапатита, причем с использованием промышленного детонационного комплекса CCDS2000 с подачей суспензии стандартным импульсным дозатором челночного типа. Суспензионное детонационное напыление представляется перспективным для получения покрытий с использованием суспензий, содержащих агрегаты из частиц субмикронного размера, что существенно расширяет возможности технологии детонационного напыления.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Fauchais P., Montavon G., Lima R. S., Marple B. R.** Engineering a new class of thermal spray nano-based microstructures from agglomerated nanostructured particles, suspensions and solutions: an invited review // *J. Phys. D: Appl. Phys.* — 2011. — V. 44, N 9. — 093001. — DOI: <https://doi.org/10.1088/0022-3727/44/9/093001>.
2. **Gitzhofer F., Bouyer E., Boulos M. I.** Suspension plasma spray: U. S. Pat. 5609921. — Publ. March 11, 1997.
3. **Fauchais P., Etchart-Salas R., Rat V., Coudert J. F., Caron N., Wittman-Teneze K.** Parameters controlling liquid plasma spraying: solutions, sols, or suspensions // *J. Therm. Spray Technol.* — 2008. — V. 17, iss. 1. — P. 31–59. — DOI: <https://doi.org/10.1007/s11666-007-9152-2>.
4. **Kassner H., Siegert R., Hathiramani D., Vassen R., Storver D.** Application of suspension plasma spraying (SPS) for manufacture of ceramic coatings // *J. Therm. Spray Technol.* — 2008. — V. 17, iss. 1. — P. 115–123. — DOI: <https://doi.org/10.1007/s11666-007-9144-2>.
5. **Fauchais P., Vardelle A.** Innovative and emerging processes in plasma spraying: from micro- to nano-structured coatings // *J. Phys. D: Appl. Phys.* — 2011. — V. 44, N 19. — 194011. — DOI: <https://doi.org/10.1088/0022-3727/44/19/194011>.

6. **Mavier F., Rat V., Bienia M., Lejeune M., Coudert J.-F.** Suspension and precursor solution plasma spraying by means of synchronous injection in a pulsed arc plasma // *Surf. Coat. Technol.* — 2017. — V. 318. — P. 18–27. — DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.08.061>.
7. **Musalek R., Medricky J., Tesar T., Kotlan J., Pala Z., Lukac F., Chraska T., Curry N.** Suspensions plasma spraying of ceramics with hybrid water-stabilized plasma technology // *J. Therm. Spray Technol.* — 2017. — V. 26, iss. 1-2. — P. 37–46. — DOI: <https://doi.org/10.1007/s11666-016-0493-6>.
8. **Pawlowski L.** Suspension and solution thermal spray coatings // *Surf. Coat. Technol.* — 2009. — V. 203, iss. 19. — P. 2807–2829. — DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.03.005>.
9. **Killinger A., Мyller P., Gadow R.** What do we know, what are the current limitations of suspension HVOF spraying // *J. Therm. Spray Technol.* — 2015. — V. 24, iss. 7. — P. 1130–1142. — DOI: <https://doi.org/10.1007/s11666-015-0264-9>.
10. **Toma F.-L., Potthoff A., Berger L.-M., Leyens Ch.** Demands, potentials, and economic aspects of thermal spraying with suspensions: a critical review // *J. Therm. Spray Technol.* — 2015. — V. 24, iss. 7. — P. 1143–1152. — DOI: <https://doi.org/10.1007/s11666-015-0274-7>.
11. **Ganvir A., Kumara C., Gupta M., Nylen P.** Thermal conductivity in suspension sprayed thermal barrier coatings: modelling and experiments // *J. Therm. Spray Technol.* — 2017. — V. 26, iss. 1-2. — P. 71–82. — DOI: <https://doi.org/10.1007/s11666-016-0503-8>.
12. **Cañas E., Vicent M., Orts M. J., Sánchez E.** Bioactive glass coatings by suspension plasma spraying from glycoether-based solvent feedstock // *Surf. Coat. Technol.* — 2017. — V. 318. — P. 190–197. — DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.12.060>.
13. **Gadow R., Killiger A., Stiegler N.** Hydroxyapatite coatings for biomedical applications deposited by different thermal spray techniques // *Surf. Coat. Technol.* — 2010. — V. 205, iss. 4. — P. 1157–1164. — DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.03.059>.
14. **Ulianitsky V., Shtertser A., Zlobin S., Smurov I.** Computer-controlled detonation spraying: from process fundamentals toward advanced applications // *J. Therm. Spray Technol.* — 2011. — V. 20, iss. 4. — P. 791–801. — DOI: <https://doi.org/10.1007/s11666-011-9649-6>.
15. **Shtertser A., Muders C., Veselov S., Zlobin S., Ulianitsky V., Jiang X., Bataev V.** Computer controlled detonation spraying of WC/Co coatings containing MoS₂ solid lubricant // *Surf. Coat. Technol.* — 2012. — V. 206, iss. 23. — P. 4763–4770. — DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.03.043>.
16. **Fauchais P. L., Heberlein J. V. R., Boulos M. I.** *Thermal Spray Fundamentals: From Powder to Part.* — New York: Springer, 2014.
17. **Ulianitsky V., Shtertser A., Batraev I., Smurov I.** Deposition of dense ceramic coatings by detonation spraying // *Proc. Int. Thermal Spray Conf. & Exposition (ITSC-2014), May 21–23, 2014, Barcelona, Spain.* — DVS Media GmbH. — Düsseldorf, 2014. — P. 349–352. — (DVS-Berichte: Bd 302).
18. **Ульяницкий В. Ю.** CCDS2000 — оборудование нового поколения для детонационного напыления // *Упрочняющие технологии и покрытия.* — 2013. — № 10. — С. 36–41.
19. **Ульяницкий В. Ю., Кирякин А. Л., Штерцер А. А., Злобин С. Б.** Импульсный дозатор порошка: пат. РФ 2400310. — Опубл. 27.09.2010. Бюл. № 27.

Поступила в редакцию 17.10.2018.

После доработки 17.11.2018.

Принята к публикации 20.02.2019.