

УДК 621.762

*И.В. Яцюк¹, О.Н. Доронин¹, И.С. Куко¹***ВТОРИЧНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ЛИТЫХ ТРУБНЫХ КАТОДОВ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ МЕТАЛЛОПОРОШКОВОЙ КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ ГАЗОТЕРМИЧЕСКОГО НАПЫЛЕНИЯ ПОКРЫТИЙ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-2-81-87

Представлены результаты структурных исследований разработанных во ФГУП «ВИАМ» металлопорошковых композиций (МПК) из сплава ВСДП-3, а также жаростойких атмосферно-плазменных порошковых покрытий. В качестве заготовок для распыления МПК использованы стандартные шихтовые заготовки и отработавшие ресурс литые трубные катоды для ионно-плазменного осаждения. Установлено, что композиции, полученные распылением катодов, и покрытия, нанесенные напылением данных МПК, не уступают по свойствам стандартным композициям и покрытиям. При этом себестоимость таких МПК и покрытий может быть меньше на 20–40%.

Ключевые слова: *металлопорошковая композиция, газовая атомизация, защитные покрытия, атмосферно-плазменное напыление, литые трубные катоды.*

*I.V. Iatsyuk¹, O.N. Doronin¹, I.S. Kuko¹***SECONDARY PROCESSING OF CAST TUBE CATHODES WHEN OBTAINING A METAL POWDER COMPOSITION FOR THE GAS-THERMAL SPRAY OF COATINGS**

The paper presents the results of structural studies of metal-powder compositions (MPC) from the VSDP-3 alloy, as well as heat-resistant atmospheric-plasma powder coatings, developed at the FSUE «VIAM». As blanks for sputtering the MPC, standard charge blanks and exhausted resource cast tube cathodes for ion-plasma deposition were used. It was found that MPC obtained by sputtering cathodes and coatings deposited by sputtering these MPC are not inferior in properties to standard MPC and coatings. At the same time, the cost of such MPC and coatings can be 20–40% lower.

Keywords: *metal powder composition, gas atomization, protective coatings, atmospheric plasma spraying, cast tube cathodes.*

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

Одной из актуальных проблем авиационного машиностроения является утилизация отработавших ресурс расходных материалов. Однако в настоящее время процесс переработки и утилизации использованных расходных материалов, например прекурсоров для нанесения многофункциональных защитных покрытий в газотурбостроении – катодов для ионно-плазменного осаждения [1–6], мишеней для магнетронного напыления [7] и нецелевых фракций металлопорошковых композиций (МПК) для газотермического нанесения [8], на предприятиях не получил широкого распространения. Очень часто данные материалы остаются годными для повторной переработки ввиду идентичности их химического состава новым изделиям.

Многие современные процессы порошковой металлургии основаны на вторичной переработке материалов для изготовления высококачественных порошков для аддитивных технологий и атмосферно-плазменного напыления (Atmospheric plasma spraying – APS) [9, 10]. Для получения порошков хрупких металлов, сплавов и неметаллических соединений (кремний, бериллий, хром, марганец, ферросплавы, оксиды, бориды, карбиды и др.) используют уникальные методы размола и измельчения [11]. Размельчение таких элементов, как Cu, Al, Ag и Au, а также жаростойких сплавов может вызвать затруднения, связанные с их пластичностью и твердостью.

В настоящее время для напыления (нанесения) антифрикционных, износо-, эрозионно- и коррозионноустойчивых, термостабильных, термобарьерных, электроизоляционных, электропроводящих и других покрытий на сложнопрофильные и крупногабаритные комплектующие газотурбинного двигателя (ГТД) широко используется метод APS [10]. Толщина напыленных слоев зависит от назначения порошка и его фракционного состава. Фракция порошка размером 20–200 мкм является наиболее оптимальной. Следовательно, толщина напыленного слоя редко бывает <20 мкм, а использование фракций размером <20 мкм практически недопустимо технологически ввиду низкой текучести и высокой вероятности окисления частиц вследствие большой площади поверхности [10]. Частицы порошка должны соответствовать сферической форме для повышения равномерности покрытия и удовлетворения предъявляемых требований по текучести.

Метод APS требует использовать исключительно высококачественные порошковые материалы. Наиболее производительный способ получения МПК – газовая атомизация [12–14]. Мировыми лидерами в производстве МПК являются следующие компании и организации: Praxair Surface Technologies (США), Siemens AG (Германия), Metallizing Equipment Co Pvt. Ltd (Индия), Oerlikon Metco (Швейцария), Höganäs AB (Швеция) и многие другие. Совсем недавно МПК иностранных производителей практически повсеместно применялись в отечественной авиационной промышленности. На российском рынке находят применение ~60 марок иностранного продукта. Однако с недавнего времени закупка зарубежных МПК недоступна из-за санкций стран Запада по отношению к Российской Федерации.

В работе [8] приведены результаты опробования разработанного во ФГУП «ВИАМ» комплексного метода напыления теплозащитного покрытия для составляющих частей авиа- и энергоустановок ГТД и ГТУ с применением МПК системы Ni–Cr–Al–Y из сплава марки ВСДП-3, полученной распылением. Порошковое покрытие из сплава СДП/ВСДП по ряду отдельных характеристик во многом лучше импортных аналогов за счет модифицирования W, Ta, Re, Hf и т. п., обеспечивающих стабилизацию и контроль физических свойств исходного покрытия даже при высоких температурах, а также устойчивость к воздействию солей, сульфатов и оксидов при температуре 750–950 °С. Кроме того, химический состав напыленных слоев соответствует составу порошков.

Во ФГУП «ВИАМ» с применением установок серии МАП разработана вакуумно-плазменная технология высоких энергий (ВПТВЭ) в части нанесения защитных покрытий [1–5, 15]. Обработка поверхностей деталей методом ВПТВЭ предусматривает использование потоков плазмы вещества. Для нанесения ВПТВЭ-покрытия применяются плазменные ускорители – стационарные электродуговые эрозионные ускорители плазмы с расходуемым катодом [16]. Генерация потока плазмы осаждаемого вещества осуществляется в вакуумном дуговом электрическом разряде с поверхности катода, изготовленного из материала покрытия [17]. Катод в процессе напыления подвергают эрозионному процессу под действием катодных пятен вакуумной дуги. Состояние его

поверхности оказывает влияние на качество нанесенных покрытий. При образовании на поверхности катода кольцевых эрозионных «канавок» скорость нанесения покрытия снижается. Для устранения данного эффекта при образовании на поверхности катода «канавок» глубиной $>(3-5)$ мм проводят его обточку до состояния гладкой ровной поверхности для обеспечения плоскопараллельного стабильного перемещения катодного пятна. Минимально допустимая толщина стенки катода 5 мм. В том случае если толщина не соответствует данному значению, катод считается негодным и отправляется на утилизацию или переплав. Однако процесс переплава и повторного использования негодного катодного материала, как правило, не предусмотрен. В результате утилизации подвергается 50–70% дорогого катодного материала, который потенциально можно использовать повторно.

Во ФГУП «ВИАМ», являющимся производителем катодов систем (Ni–Co)–Cr–Al–Y и Al–Ni–Y из сплавов СДП/ВСДП, налажено изготовление МПК соответствующих марок распылением отработанных катодов, что позволяет снизить себестоимость используемых МПК и APS-покрытий на 20–40% за счет экономии исходных шихтовых материалов, в том числе дорогостоящих Ni–Re- и Ni–Ru-лигатур.

Сравнительное исследование покрытий, полученных напылением двух видов МПК (производства ФГУП «ВИАМ» и импортного аналога), показало, что отклонение от средней толщины напыленных слоев композиции производства ВИАМ составляет $<5\%$, а зарубежного аналога – до 10% [8]. Высокой равномерности достигают благодаря узкой фракции применяемых порошков.

Цель данной работы – сравнение структуры и свойств МПК системы Ni–Cr–Al–Y, полученных распылением отработавших ресурс катодов для ионно-плазменного нанесения и стандартных заготовок.

Работа выполнена в рамках реализации комплексных научных проблем 17.3. «Многослойные жаростойкие и теплозащитные покрытия, наноструктурные упрочняющие эрозионно- и коррозионностойкие, износостойкие, антифреттинговые покрытия для защиты деталей горячего тракта и компрессора ГТД и ГТУ» и 17.4. «Многослойные защитные покрытия и плазмохимическое оборудование для осаждения защитных и упрочняющих покрытий из газовых потоков плазмы, содержащих прекурсоры элементов синтезируемого покрытия» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [18].

Материалы и методы

Изучение структуры МПК проводили на композициях, полученных распылением отработанного катода и стандартных шихтовых заготовок. Толщина стенки катода в зоне эрозионных «канавок» составляла <5 мм. Распыление выполняли на установке HERMIGA 10/100 VI с индукционным плавильным блоком, имеющим донный слив. Для очистки поверхности катода под распыление его подвергали пескоструйной обработке. В торцах стенок катода перед распылением просверливали отверстие глубиной не более 2 мм с целью сбора стружки (4 пробы) для проведения химического анализа. Порошок распыляли холодным газом (аргоном).

Для определения химического состава катода, шихтовой заготовки и МПК использовали атомно-эмиссионный спектрометр Agilent 5100 ICP-OES. Для определения содержания газов в материале применяли газоанализаторы Leco: для определения серы и углерода – CS-600, а для азота и кислорода – TC-600. Предварительную дегазацию не проводили. Гранулометрический состав МПК исследовали на лазерном анализаторе Mastersizer 3000E.

На подложки из сплава X20H80 методом APS на установке MP-200 АМТ с применением плазмотрона Metco F4 и плазмообразующих Ar и N₂ наносили покрытие из сплава ВСДП-3. Перемещение плазмотрона осуществляли с помощью 6-координатного промышленного робота ABB серии IRB. Покрытия наносили с использованием двух партий МПК: полученной распылением отработавшего ресурс литого трубного катода и полученной по стандартной технологии [8]. В работе применяли МПК с размером фракции 40–100 мкм. Порошок подавали непосредственно на срез сопла плазмотрона. Расход МПК составил <math><1 \text{ см}^3/\text{мин}</math>. Для напыления порошковых слоев использовали технологию, разработанную во ФГУП «ВИАМ».

Исследование морфологии и состояния поверхности частиц порошка выполняли на растровом электронном микроскопе JSM-840 в режиме обратно-рассеянных электронов. На оптическом микроскопе Olympus GX 51 с цифровой системой обработки изображения проведена металлография покрытий ($\times 200$). Обработку изображений осуществляли в соответствии с ГОСТ 22838–77.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены изображения катода из сплава ВСДП-3 до эксплуатации и после выработки ресурса.



Рис. 1. Катод из сплава ВСДП-3 до эксплуатации (а) и после выработки ресурса (б)

На поверхности катода (рис. 1, б) – эрозионные «канавки», толщина стенок в которых составляет <math><5 \text{ мм}</math>. Использовать катод для нанесения покрытий с таким утонением стенок недопустимо ввиду угрозы их выгорания, а также возникновения процесса эрозии и распыления материала холодной оправки, что приведет к нарушению химического состава и структуры покрытия. В связи с этим $\sim(50\text{--}70)\%$ дорогостоящего катодного материала признается негодным. Для выплавки новых катодов его вторичное использование возможно, однако необходимо более строгое соблюдение химического состава до и после переплава, а также в разных областях катода (внутренние и внешние поверхности стенок на различных участках по высоте, верхние и нижние торцы). Кроме того, при необходимости увеличения объема заготовки под распыление и, соответственно, добавления шихтового материала при выплавке должны строго учитываться пропорции материала отработанного катода и добавляемых шихтовых лигатур. Данные операции могут привести к значительному усложнению технологического процесса выплавки литых трубных катодов с использованием отработанного катодного материала и,

следовательно, к повышению их стоимости за счет добавления дополнительных технологических циклов и расчетов, а также к увеличению энерго- и трудоемкости.

Оптимальным технологическим решением может стать использование отработавших ресурс катодов для получения МПК для напыления на крупногабаритные детали ГТД, например на детали сборочных единиц камеры сгорания. При этом достаточно проведения лишь одной дополнительной операции – пескоструйной обработки поверхности. Кроме того, можно полностью исключить использование дополнительного объема шихтовых материалов и процесса выплавки заготовки под распыление. С учетом достаточно высокого выхода годного (до 70–85%) при размере целевой фракции порошка 20–200 мкм, а также отсутствия затрат на дорогостоящие шихтовые лигатуры, расчета их пропорций и дополнительного химического анализа стоимость МПК и покрытий может снизиться на 20–40%.

Химические составы МПК, полученных диспергированием расплавленного катода и распылением шихтовой заготовки, качественно не отличаются. Количественные несоответствия состава порошков из заготовок незначительны и не превышают 5% (по массе), что свидетельствует о высокой воспроизводимости состава. Химические составы заготовок под распыление и порошков соответствуют требованиям ТУ1-595-2-1217–2011.

Результаты гранулометрического анализа порошков отражены в таблице. Гранулометрический состав исследуемых порошков идентичен. Для напыления использовали целевую фракцию размером 20–200 мкм, доля которой в составе МПК составляет 87–88%.

**Гранулометрический состав металлопорошковых композиций (МПК)
из сплава ВСДП-3**

МПК	Доля фракции в составе МПК, %, размером, мкм				
	<20	20–45	45–100	100–150	150–200
Полученная распылением шихтовой заготовки	13	59	18	7	3
Полученная распылением катода	12	58	17	8	5

Уровень кислорода и азота в порошке не зависит от режимов атомизации и определяется составом распыляемых заготовок. По результатам газового анализа установлено, что в МПК, полученной распылением катода, количество газов следующее, % (по массе): 0,022 кислорода и 0,043 азота, а в порошке, полученном по стандартной технологии (распылением шихтовой заготовки), % (по массе): 0,023 кислорода и 0,044 азота.

На рис. 2 представлена микроструктура частиц порошка, полученного распылением отработавшего ресурс катода, которые имеют сферическую форму, а их размер составляет от 15 до 50 мкм. Для данных частиц характерно малое количество сателлитов размером 1–5 мкм, что, вероятно, связано с высокими температурой и скоростью кристаллизации распыляемого сплава. Количество частиц с дефектами увеличивается с возрастанием их размера. Однако структура, форма и размер частиц аналогичны таковым для частиц порошка, полученного распылением стандартной шихтовой заготовки.

В процессе исследования осуществляли анализ и сравнение структуры образцов из сплава Х20Н80 с напыленными слоями из сплава ВСДП-3 (рис. 3). У полученных напыленных слоев толщиной ~150 мкм прослеживается пористая структура APS-покрытий.

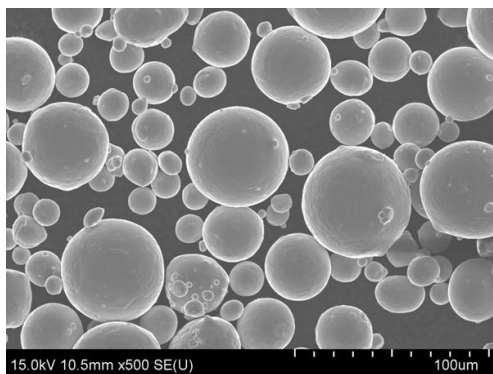


Рис. 2. Микроструктура ($\times 500$) металлпорошковой композиции из сплава ВСП-3

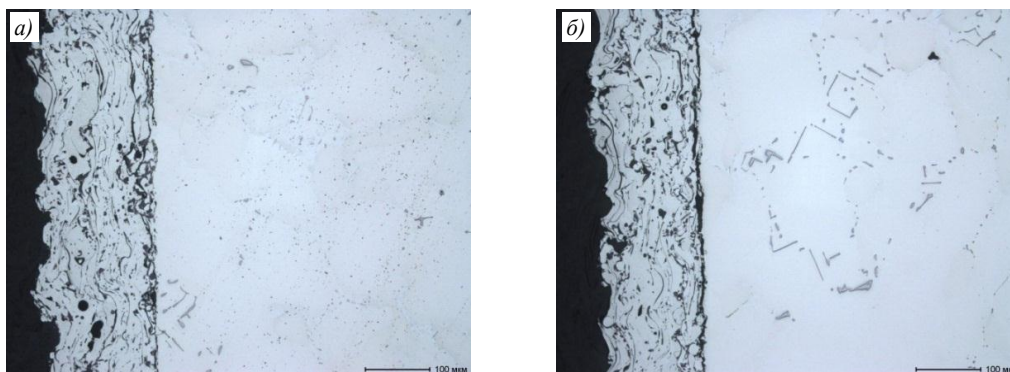


Рис. 3. Микроструктура ($\times 100$) покрытий, нанесенных напылением порошков из сплава ВСП-3, полученных распылением стандартных заготовок (а) и отработавших ресурс катодов (б)

Результаты сравнения структуры покрытий показали, что порошки из сплава ВСП-3, полученные распылением отработавших ресурс катодов и стандартных заготовок, позволяют наносить достаточно равномерные по всей толщине покрытия (отклонение от средней толщины покрытий $< 5\%$).

Заключения

Во ФГУП «ВИАМ» в качестве альтернативы зарубежным МПК, востребованным в российском и мировом газотурбостроении, организовано производство МПК из сплава СДП/ВСП для напыления защитных многофункциональных покрытий методом APS. Отечественный продукт, состав которого включает Re и Hf, превосходит по свойствам зарубежные аналоги. В качестве распыляемых заготовок используются стандартные заготовки из шихтовых лигатур и отработанные катоды.

По итогам проведенного анализа химического состава распыляемых заготовок (стандартных заготовок из шихтовых лигатур и отработанных катодов), а также полученных МПК установлено соответствие химических составов требованиям ТУ1-595-2-1217-2011. Расхождение химического состава порошков и распыляемых заготовок незначительное ($< 5\%$). Гранулометрический состав исследуемых МПК идентичен, доля целевой фракции размером 20–200 мкм составляет 87–88%.

Методом APS нанесены жаростойкие порошковые покрытия из сплава ВСП-3 толщиной ~ 150 мкм. Полученные покрытия обладают высокой равномерностью по структуре и толщине (отклонение от средней толщины покрытий не превышает 5%). Напыленные слои также обладают типичной для порошковых APS-покрытий пористой структурой.

Следует отметить, что использование в качестве заготовок под распыление отработанных катодов способствует существенному уменьшению энергозатрат и трудоемкости процесса получения МПК, что позволяет значительно снизить себестоимость готовой продукции (на 20–40%).

Библиографический список

1. Каблов Е.Н., Мубояджян С.А., Будиновский С.А., Луценко А.Н. Ионно-плазменные защитные покрытия для лопаток газотурбинных двигателей // *Металлы*. 2007. №5. С. 23–34.
2. Шалин Р.Е. и др. Вакуумно-плазменная технология высоких энергий – перспективный процесс получения защитных покрытий для лопаток ГТД // *Новые технологические процессы и надежность ГТД*. 1974. №2. С. 1–8.
3. Мубояджян С.А., Будиновский С.А. Ионно-плазменная технология: перспективные процессы, покрытия, оборудование // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С. 39–54. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-39-54.
4. Горлов Д.С., Мубояджян С.А., Щепилов А.А., Александров Д.А. Исследование эрозионной стойкости и теплостойкости ионно-плазменных демпфирующих покрытий // *Авиационные материалы и технологии*. 2016. №2 (41). С. 11–17. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-2-11-17.
5. Космин А.А., Будиновский С.А., Мубояджян С.А. Жаро- и коррозионностойкое покрытие для рабочих лопаток турбины из перспективного жаропрочного сплава ВЖЛ21 // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №1 (46). С. 17–24. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-1-17-24.
6. Конокотин С.П., Яцюк И.В., Добрынин Д.А., Азаровский Е.Н. Влияние иттрия на качество литых заготовок из сплавов на основе алюминия // *Труды ВИАМ*. 2020. №3 (87). Ст. 03. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 14.10.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-3-30-40.
7. Каблов Е.Н., Мубояджян С.А. Жаростойкие и теплозащитные покрытия для лопаток турбины высокого давления перспективных ГТД // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №S. С. 60–70.
8. Яцюк И.В., Артеменко Н.И., Доронин О.Н., Неруш С.В. Применение технологии газовой атомизации для получения высококачественных металлопорошковых композиций для нанесения атмосферно-плазменных покрытий // *Труды ВИАМ*. 2020. №2 (86). Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 14.10.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-2-3-9.
9. Будиновский С.А., Чубаров Д.А., Матвеев П.В. Современные способы нанесения теплозащитных покрытий на лопатки газотурбинных двигателей (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2014. №S5. С. 38–44. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s5-38-44.
10. Хасуй А. Техника напыления / пер. с яп. С.Л. Масленникова; под ред. В.С. Блохина, Е.В. Мельникова. М.: Машиностроение, 1975. 288 с.
11. Либенсон Г.А., Лопатин В.Ю., Комарницкий Г.В. Процессы порошковой металлургии: учебник для вузов: в 2 т. М.: МИСиС, 2001. Т. 1: Производство металлических порошков. 368 с.
12. Оспенникова О.Г., Евгенов А.Г., Неруш С.В., Афанасьев-Ходыкин А.Н. Исследование мелкодисперсных порошков припоев на никелевой основе применительно к получению высокотехнологичного полуфабриката в виде самоклеющейся ленты на органическом связующем // *Вестник УГАТУ*. 2012. Т. 16. №5 (50). С. 137–144.
13. Неруш С.В., Евгенов А.Г. Исследование мелкодисперсного металлического порошка жаропрочного сплава марки ЭП648-ВИ применительно к лазерной LMD-наплавке, а также оценка качества наплавки порошкового материала на никелевой основе на рабочие лопатки ТВД // *Труды ВИАМ*. 2014. №3. Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 14.10.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-3-1-1.
14. Куклин А.А., Мичкова Е.С., Буланов В.Я. Технология и экономика порошковой металлургии / под ред. В.П. Чичканова. М.: Наука, 1989. 223 с.
15. Блинов И.Г., Дороднов А.М., Минчаев В.Е. Вакуумные сильноточные плазменные устройства и их применение в технологическом оборудовании микроэлектроники. Часть II. Плазменная технология высоких энергий // *Обзоры по электронной технике*. Сер.: Микроэлектроника. М.: ЦНИИ Электроника, 1974. Вып. 8. 75 с.
16. Плазменные ускорители / под ред. Л.А. Арцимовича и др. М.: Машиностроение, 1973. 312 с.
17. Каблов Е.Н., Мубояджян С.А., Луценко А.Н. Наноструктурные ионно-плазменные защитные и упрочняющие покрытия для лопаток газотурбинных двигателей // *Вопросы материаловедения*. 2008. №2 (54). С. 175–186.
18. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.