

УДК 621.793.324

А. А. БЫБИН, Р. Р. НЕВЬЯНЦЕВА, О. Г. СМОЛЬНИКОВА

ЗАКОНОМЕРНОСТИ УДАЛЕНИЯ ВНЕШНЕЙ И ВНУТРЕННЕЙ ЗОН ЖАРОСТОЙКОГО АЛЮМИНИДНОГО ПОКРЫТИЯ С ДЛИТЕЛЬНОЙ НАРАБОТКОЙ ПРИ РЕМОНТЕ ЛОПАТОК ТВД

Приводятся результаты исследования съема жаростойкого покрытия с лопаток ТВД после эксплуатации в течение 56 тыс. часов. Рассмотрена зависимость локальной скорости удаления от времени обработки. Установлены различные этапы, в течение которых происходит последовательное травление внешней и внутренней зоны покрытия. Разработаны рекомендации к технологии ремонта лопаток ТВД. *Рабочая лопатка ТВД; никелевый сплав; защитное покрытие; удаление покрытия; послойное травление*

При эксплуатации лопаток ТВД вследствие протекания процессов высокотемпературной сульфидно-оксидной коррозии происходит потеря работоспособности защитного алюминидного покрытия. Такое покрытие при проведении регламентных работ подлежит удалению с обеспечением качества поверхности подложки для последующего перепокрывания деталей. В некоторых случаях, когда внутренняя зона не подвержена коррозионному разрушению, в технологии ремонта предусматривается удаление только внешней зоны покрытия при сохранении зоны диффузионного взаимодействия элементов покрытия со структурой основного материала [1]. Однако в условиях частых теплосмен внешняя зона алюминидных покрытий в результате мартенситных превращений может скалываться и коррозионному воздействию подвергается внутренняя зона. Различия по элементному и структурно-фазовому составу внешней и внутренней зон повлияют на время их удаления, что потребует введения дополнительных рекомендаций в технологию ремонта лопаток ТВД.

Целью исследования является изучение особенностей химического удаления внешней и внутренней зоны композиционного покрытия системы Ni-Co-Cr-Al-ZrO₂ с поверхности лопаток турбины из сплава IN738LC после 56 тыс. часов наработки.

1. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Эксперименты проводили на образцах, вырезанных из перовой части лопатки ТВД. В

качестве электролита травления использовали раствор, содержащий азотную и соляную кислоты, а также бихромат калия и гептамолибдат аммония в количестве 160 и 30 г/л соответственно. Для оценки влияния компонентов травильного раствора дополнительно проводили исследования с использованием кислотного раствора без добавок и с добавлением только K₂Cr₂O₇. При изучении механизма процесса выполняли поэтапное травление покрытия. В ходе обработки отслеживали изменение величины электродного потенциала поверхности относительно хлорид-серебряного электрода сравнения, что позволяло оценивать состояние поверхностного слоя в текущий момент времени, а также время полного съема покрытия по моменту резкого спада потенциала. Гравиметрическим методом определяли скорость травления в отдельные промежутки времени, с использованием металлографического микроскопа анализировали поведение различных фазовых составляющих покрытия и сплава.

2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для изучения закономерностей удаления защитного покрытия необходимо учитывать особенности его структурно-фазового состава. При анализе микроструктуры покрытия авторами работы [2] установлено, что толщина жаростойкого покрытия системы Ni-Co-Cr-Al-ZrO₂ на разных участках пера одинакова и в среднем составляет 90 мкм. Для покрытия характерны две зоны: внешняя и внутренняя. Внешняя зона покрытия практиче-

ски на всю толщину имеет коррозионные повреждения. В данной зоне наряду с остатками фазы β -NiAl, являющейся матрицей алюминидных диффузионных покрытий, присутствуют также различные сульфиды и оксиды никеля, хрома, алюминия, кобальта, включая и их шпинели сложного состава. Внутренняя зона менее подвержена коррозионному воздействию. Матрица данной зоны в результате длительной наработки осталась практически неизменной и состоит из фаз β -NiAl и γ -Ni₃Al. Кроме того, в силу диффузионных процессов формирования покрытия матрица армирована карбидами и силицидами тугоплавких элементов сплава. В обеих зонах покрытия имеются оксидные фазы ZrO₂, которые были введены в покрытие в процессе его осаждения. Данные фазы являются эффективным барьером на пути распространения сульфидно-оксидной коррозии и в процессе эксплуатации не претерпели существенных изменений.

Для послойного удаления рассматриваемого покрытия на основе ранее полученных зависимостей электродного потенциала поверхности от времени обработки были установлены дискретные временные участки, для которых определялась локальная скорость травления. График зависимости локальной скорости травления от времени обработки для всех рассматриваемых растворов представлен на рис. 1.

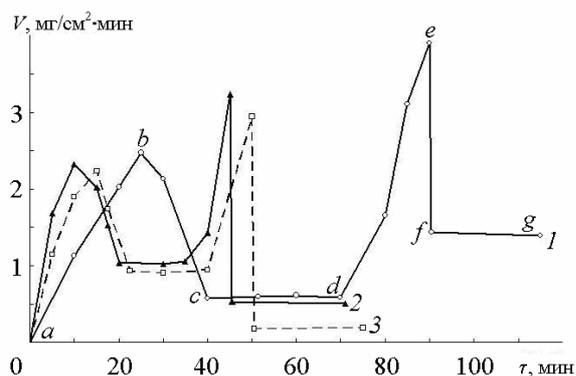


Рис. 1. Зависимость локальной скорости травления покрытия от времени обработки в различных растворах: 1 — в кислотном растворе без добавок, 2 — в кислотном растворе с добавлением 160 г/л K₂Cr₂O₇, 3 — в кислотном растворе с добавлением 160 г/л K₂Cr₂O₇ и 30 г/л (NH₄)₆Mo₇O₂₄

Как следует из рисунка, все кривые имеют идентичный характер и характеризуются наличием двух экстремумов, между которыми расположен пологий участок. Вид графиков позволяет выделить несколько этапов, харак-

теризующих определенные стадии процесса травления. На первом этапе (участок *a–b* на кривой 1) происходит преимущественное удаление внешней зоны, которая при эксплуатации получила наибольшие коррозионные повреждения. Анализ состояния структуры показывает, что наблюдается интенсивное растворивание матрицы, а также выпадение оксидных фаз ZrO₂. В связи с этим скорость на данном этапе постоянно возрастает и в момент времени, когда внешняя зона удалена с площади ~ 90%, достигает своего первого максимума.

На втором этапе (участок *b–c*) происходит дотравливание остатков внешней зоны и начинается удаление внутренней. Повышенная коррозионная стойкость карбидных фаз, содержащихся во внутренней зоне, обуславливает падение скорости травления.

На третьем этапе (участок *c–d*), когда удаляется только внутренняя зона, скорость процесса незначительна и в течение определенного времени остается практически постоянной. Травлению подвергается в основном матрица внутренней зоны, при этом карбидные частицы остаются практически нетронутыми.

На следующем этапе (участок *d–e*), когда удаляются остатки внутренней зоны, происходит резкое возрастание скорости съема в связи с выпадением карбидных фаз из растворенной матрицы, что определяет появление второго максимума на графике «локальная скорость–время обработки». Одновременно на участках поверхности, освобожденной от покрытия, начинается травление самого сплава.

На последнем этапе после полного удаления внутренней зоны травлению подвергается только поверхность никелевого сплава (участок *f–g*).

Для изучения влияния добавок, вводимых в кислотный раствор, на время удаления внешней и внутренней зон покрытия анализировали длительность каждого из этапов. Результаты представлены на рис. 2.

Сопоставительный анализ показал, что в кислотном растворе без добавок длительность всех рассматриваемых этапов имеет максимальное значение. В указанном растворе окислителем является азотная кислота, а соляная в основном влияет на величину pH раствора [3]. Длительность процесса удаления основной части внешней зоны в указанном растворе составляет 25, а внутренней — 30 мин. Продолжительность переходных этапов от внешней зоны к внутренней и от вну-

тренней зоны покрытия к сплаву понижается в 1,7 и 1,5 раза соответственно.

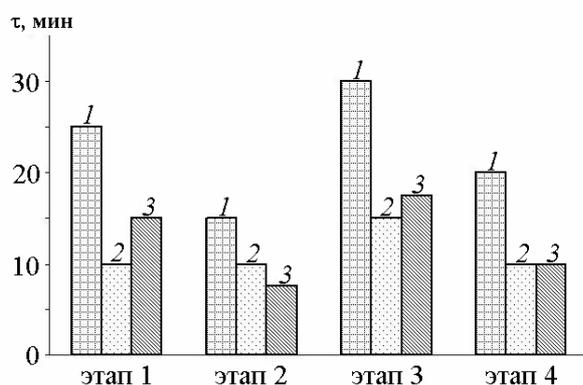


Рис. 2. Диаграмма длительности этапов в различных растворах травления: 1 — в кислотном растворе без добавок, 2 — в кислотном растворе с добавлением 160 г/л $K_2Cr_2O_7$, 3 — в кислотном растворе с добавлением 160 г/л $K_2Cr_2O_7$ и 30 г/л $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ (номера этапов обозначены в тексте)

Введение в кислотный раствор дополнительного окислителя $K_2Cr_2O_7$ вызывает уменьшение длительности каждого из этапов. При этом продолжительность этапов удаления основной части внешней и внутренней зоны сокращается по сравнению с исходным кислотным раствором в 2,5 и 2,0 раза соответственно, а переходного этапа от внешней зоны к внутренней — в 1,5 раза. Однако длительность этапа удаления основной части внешней зоны и переходного этапа от внешней зоны к внутренней с добавлением бихромата калия одинакова. В данном случае ионы Cr^{3+} , которые образуются при восстановлении бихромата калия, могут проявлять пассивирующее действие за счет образования на поверхности, обогащенной никелем, оксохроматов никеля [4]. Ввиду того, что во внутренней зоне содержание никеля больше, чем во внешней, то с наступлением этапа 2 пассивирующий эффект усиливается.

Совместное добавление в раствор сильных окислителей бихромата калия и гептамолибдата аммония приводит к проявлению синергетического эффекта, связанного со взаимодействием в травильном растворе бихромат- и молибдат-ионов с образованием дополнительного количества ионов Cr^{3+} , которые в большей степени пассивируют поверхность. Поэтому, если в кислотном растворе и в растворе с добавлением бихромата калия продолжительность этапа удаления внутренней зоны больше, чем внешней, то при совместном действии добавок длительность этапов

удаления внешней и внутренней зоны покрытия различаются незначительно. Таким образом, вводимые добавки имеют двойственную природу: с одной стороны они являются сильными окислителями и ускоряют процесс травления, а с другой — способствуют пассивации обрабатываемой поверхности. Указанные особенности вводимых добавок подтверждается и анализом данных по скорости травления внутренней зоны покрытия и сплава после ее удаления. Как следует из рис. 1, скорость травления внутренней зоны покрытия при введении в кислотный раствор добавки бихромата калия возрастает в 1,8 раза, а при совместном использовании добавок — в 1,6 раза, что свидетельствует об их окислительном действии. В тоже время, скорость травления сплава после удаления покрытия в растворе с добавкой бихромата калия в отдельности или совместно с гептамолибдатом аммония уменьшается в 2,7 и 7,5 раза соответственно. Установленные различия обусловлены большим содержанием никеля в сплаве по сравнению с внутренней зоной покрытия, а следовательно, и большим пассивирующим действием ионов Cr^{3+} на поверхность сплава.

По-иному проявляется активирующее и пассивирующее действие вводимых добавок на обрабатываемую поверхность на этапе перехода к сплаву, в течение которого происходит удаление остатков внутренней зоны покрытия и начинается травление сплава. В данном случае наблюдается нивелирование действия добавок, что объясняет слабую зависимость длительности рассматриваемого этапа от природы вводимых добавок.

Результаты исследования показали, что время, затраченное на удаление только внешней зоны, для всех растворов одинаково и составляет ~ 45% от времени удаления покрытия в целом. Однако различная длительность этапов травления сказывается на качестве обрабатываемой поверхности. В случае, когда требуется удалить только внешнюю зону покрытия, необходимо учитывать, что после ее удаления на участках поверхности, где начинается травление матрицы внутренней зоны, могут выступать карбидные фазы. При последующей подготовке поверхности под нанесение нового покрытия данные частицы будут выкрашиваться, что может снизить защитную способность будущего слоя. Поэтому при ремонте целесообразно предусматривать технологический припуск, представляющий собой нижнюю часть внешней зоны покрытия толщиной до 3 ... 4 мкм, который в дальнейшем на этапе подготовки поверхности лопа-

ток под покрытие будет удаляться механическим способом (полированием, абразивно-жидкостной обработкой и др.).

Если предусматривается удаление всего покрытия, включая и внутреннюю зону, то необходимо учитывать воздействие компонентов травильного раствора на поверхность никелевого сплава. Так, в кислотном растворе сильно растравливаются межзеренные и междендритные пространства сплава, и глубина растравов достигает 15 мкм. При введении в раствор бихромат-ионов в отдельности или совместно с молибдат-ионами, имеют место незначительные растравы только по границам зерен, а их глубина составляет 6,0 и 5,2 мкм для указанных добавок соответственно. Снижение растравливания по границам зерен и отсутствие растравов самих зерен сплава способствует сохранению уровня длительной прочности материала, регламентированного техническими условиями, даже после перетравливания деталей за время не более 60 мин.

ВЫВОДЫ

1. Процесс удаления композиционного покрытия системы Ni-Co-Cr-Al-ZrO₂ с поверхности лопаток турбины с длительной работой происходит поэтапно: имеются этапы травливания основной части внешней или внутренней зоны, а также переходные этапы от внешней зоны к внутренней и от внутренней зоны покрытия к сплаву.

2. Окончание процесса удаления основной части внешней или внутренней зоны покрытия характеризуется экстремальным значением локальной скорости съема, обусловленным особенностями структурно-фазового состава каждой из зон.

3. Длительность процесса съема внешней зоны покрытия во всех исследуемых растворах составляет 45% от времени удаления всего покрытия в целом.

4. Для обеспечения требуемого качества обработанной поверхности целесообразно проводить удаление покрытия в кислотном растворе с добавлением бихромата калия до 160 г/л и гептамолибдата аммония до 30 г/л.

5. В зависимости от требований ремонтной технологии в случае удаления только внешней зоны, необходимо оставлять припуск до 3 ... 4 мкм, а при полном удале-

нии покрытия — не допускать перетравливания никелевого сплава более 60 мин.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Елисеев, Ю. С.** Пат. РФ 2200211 С 23 F 1/16. Способ удаления покрытий с деталей из жаростойких сплавов / Ю. С. Елисеев, А. М. Душкин, Ю. П. Шкретов, Н. В. Абраимов. Оpubл. 03.10.2003.
2. **Смыслов, А. М.** Анализ состояния рабочей лопатки ТВД после длительной эксплуатации в составе изделия ГТК-25И и технология восстановительного ремонта / А. М. Смыслов, А. А. Быбин, Р. Р. Невьянцева // Вестник УГАТУ. 2007. Т. 9, № 6. С. 137–143.
3. **Смыслов, А. М.** Особенности удаления дефектного Al-Si покрытия со сплава ЦНК7П химическим методом / А. М. Смыслов, Н. А. Амиханова, Р. Р. Невьянцева [и др.] // Изв. вузов. Авиационная техника. 2004. № 2. С. 79–80.
4. **Коняев, Б. Я.** Пассивация никеля в хроматных растворах / Б. Я. Коняев // Защита металлов. 1975. Т. 11, № 6. С. 737–740.

ОБ АВТОРАХ



Быбин Андрей Александрович, доц. каф. общ. химии Дипл. инж.-мех. (УГАТУ, 2000). Канд. техн. наук по тепл., электроракетн. двиг. и энергоустановкам ЛА (УГАТУ, 2005). Иссл. в обл. технол. восст. ремонта деталей ГТД и ГПА.



Невьянцева Римма Рахимзяновна, доц. той же каф. Дипл. инж.-металлург и физ.-химик (Челяб. политехн. ин-т, 1965). Канд. хим. наук по неорг. химии (ИФП СО АН СССР, 1972). Иссл. в обл. ремонта лопаток авиац. двиг.



Смольникова Ольга Геннадиевна, асс. той же каф. Дипл. хим.-техн. (УТИС, 1996). Иссл. в обл. физ.-хим. основ удаления метал. покрытий.