

УДК 621.793.184

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

Уфимский государственный авиационный технический университет, Россия

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО И ФАЗОВОГО СОСТАВА НА ПРОЦЕСС УДАЛЕНИЯ АЛЮМИНИДНЫХ ПОКРЫТИЙ С РАБОЧИХ ЛОПАТОК ТУРБИНЫ ХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Изучено влияние химических элементов, входящих в состав алюминидных покрытий для никелевых сплавов, на скорость удаления покрытий в кислотном растворе и на глубину растратов на поверхности сплава. Установлена связь между выходными параметрами процесса травления и различием в электродных потенциалах поверхностей фаз, обуславливающих определенную величину ЭДС коррозионных микрогальванопар, действующих при контакте с травильным раствором. Результаты исследования рекомендуются для прогнозирования особенностей процесса ремонта лопаток ТВД с дефектными покрытиями.

Ключевые слова: жаростойкое покрытие, никелевый сплав, химический и фазовый состав, удаление покрытий, химический метод.

Введение

В процессе нанесения жаростойких покрытий на лопатки турбины при нарушении режимов технологического процесса возникают дефекты, которые снижают ресурс лопаток при эксплуатации. Для обеспечения работоспособности лопаток дефектное покрытие подлежит удалению, для чего в большинстве случаев используется химический метод. Анализ литературы показывает, что во многих ремонтных технологиях в качестве базовой части травителей применяется раствор, содержащий азотную и соляную кислоты и оксид хрома (VI) [1 – 4]. В данной системе азотная кислота проявляет окислительные свойства, соляная кислота определяет pH раствора, а хлорид-ионы входят в состав комплексного иона, в котором ион металла выступает в качестве комплексообразователя. Оксид хрома (VI), образующий в растворе хромат ионы, выполняет двойную роль: с одной стороны хромат ионы являются сильными окислителями и способствуют удалению металлического покрытия, а с другой – обеспечивают пассивацию поверхности никелевых сплавов [5].

Как показывает опыт ремонта, для различных систем «покрытие – сплав» скорость полного удаления покрытий и глубина растратов на поверхности сплава отличаются, что сказывается на длительности процесса обработки. Указанные различия определяются химическим и фазовым составом покрытий и материала лопаток.

Цель данной работы – изучение влияния химического и фазового состава алюминидных жаростойких покрытий на скорость съема покрытия и глубину растратов на поверхности сплава.

1. Методика проведения исследования

Исследования проводили на темплетях, вырезанных из рабочих лопаток газовых турбин различного назначения. Материалы защитных покрытий и изучаемых никелевых сплавов, метод нанесения и толщина покрытия представлены в табл. 1.

Таблица 1
Материал сплава и защитного покрытия

Сплав	Покрытие	Метод нанесения	Толщина, мкм
ЖС6У	ВСДП-11	Ионно-плазменный	45
ЖС6У	СДП-2	Ионно-плазменный	50
ЖС6У	NiCr/CrAlY	Порошковый	60
ЖС32ви	ВСДП-11	Ионно-плазменный	45
ЦНК7П	Al-Si	Шликерный	30
ВЖЛ12У	ДифА	Порошковый	40
ЭП220вд	ДифА	Порошковый	25

Удаление покрытий проводили в растворе, содержащем соляную и азотную кислоты и бихромат калия. Эксперименты проводили при температуре электролита 20...22 °С.

Скорость удаления покрытия определяли гравиметрическим методом с использованием аналитических весов модели GR200. Время полного удаления покрытия регистрировали по моменту резкого перехода величины электродного потенциала поверхности из положительной области в отрицательную. Растрав поверхности сплава после удаления покрытия изучали на поперечных микрошлифах с использованием микроскопа модели

NIKON MS100. Микроструктуру защитных покрытий и распределение в нем химических элементов исследовали на растровом электронном микроскопе модели JSM-6490LV (JEOL). Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре Philips PW1800 в медном K_{α} -излучении.

2. Результаты исследований и их обсуждение

Изучение микроструктуры покрытий показало, что в зависимости от метода нанесения все покрытия за исключением покрытия СДП-2 характеризуются двухзонным строением, при этом внутренняя зона образуется за счет диффузионного взаимодействия элементов наносимого покрытия с компонентами защищаемого сплава. По степени легированности покрытия были разделены на три группы. К первой группе были отнесены малолегированные алюминидные покрытия на сплавах ВЖЛ12У и ЭП220вд. В данном случае покрытия сформированы с использованием порошковых смесей с малой активностью с галогенидным активатором [6]. Основу внешней зоны в основном составляют алюминидные фазы β -NiAl (~ 70...75 %) и γ' -Ni₃Al. Внутренняя зона покрытий состоит из соединений β -NiAl и γ' -Ni₃Al, количество которых в данной зоне примерно одинаковое [7]. Легирующие элементы, диффундирующие в процессе нанесения покрытия из сплава, незначительно легируют алюминидные фазы и в основном формируют собственные фазы: твердый раствор на основе α -Cr во внешней зоне и карбиды хрома, титана, вольфрама, молибдена во внутренней зоне покрытия.

Ко второй группе отнесены алюминидные покрытия на сплавах ЖС6У, ЖС32ви и ЦНК7П, формирование которых проводилось с добавлением в насыщающую смесь кремния, что позволяло кроме фаз, указанных для покрытий первой группы, получать в покрытии фазы силицидного типа и дополнительно легировать алюминиды никеля кремнием. Насыщающая смесь наносилась на поверхность шликерным или ионно-плазменным методом с последующим диффузионным отжигом деталей в вакуумной среде.

Среди указанных покрытий второй группы отдельно следует отметить покрытие на сплаве ЖС32ви. Данный сплав в отличие от других сплавов дополнительно легирован рением и танталом. Поэтому закономерно ожидать наличие указанных элементов в фазах, формируемых в покрытии. Присутствие данных элементов может вызвать отклонение от общих закономерностей.

К третьей группе отнесены покрытия системы Ni-Cr-Al-Y, нанесенные на сплав ЖС6У диффузионным и ионно-плазменным методом. Общим признаком для покрытий данной группы является наличие в по-

крытии большого количества никеля и хрома по сравнению с покрытиями других групп.

Основными структурными составляющими внешней зоны покрытия, сформированного диффузионным методом по двухстадийной технологии [1], являются фазы β -NiAl и γ' -Ni₃Al. Количество фазы γ' -Ni₃Al составляет 40...50 %. Во внутренней зоне покрытия кроме частиц легированных β - и γ' -фаз присутствуют также карбидные фазы типа MC, M₂₃C₆ и M₆C.

Конденсационное покрытие СДП-2 характеризуется отсутствием развитой диффузионной зоны и практически однородно по всей толщине [8]. Матрицей покрытия является преимущественно γ' -фаза с незначительным количеством β -фазы. Легирующие элементы из сплава слабо диффундируют в покрытие.

Результаты по влиянию химического состава покрытия на скорость его удаления и глубину травов на поверхности сплава после съема покрытия представлены на рис. 1 и 2.

Так как основными фазовыми составляющими изучаемых покрытий являются фазы β -NiAl и γ' -Ni₃Al, в первую очередь анализировалось влияние концентрации никеля и алюминия на скорость съема покрытий. Как видно из данных, приведенных на рис. 1, увеличение содержания никеля в покрытии приводит к росту скорости съема, в то время как для алюминия наблюдается ее спад. Наличие в покрытии различных фаз определяет гетерогенность системы, способствующей ускорению процесса травления металлического покрытия в кислотном растворе. В данном случае процесс травления рассматривается с точки зрения электрохимической коррозии, протекающий по механизму действия микрогальванопар с различными электродными потенциалами поверхности. В рамках такого подхода увеличение концентрации никеля, приводящего к возрастанию доли γ' -фазы, способствует повышению ЭДС микрогальванопар и, соответственно, скорости травления.

Алюминий является наиболее химически активным элементом по сравнению с другими элементами жаростойкого покрытия. Однако повышение его содержания приводит к снижению скорости съема покрытия. Данный факт связан не только с уменьшением гетерогенности системы (за счет роста доли β -фазы), но и с тем, что алюминий при взаимодействии с концентрированной азотной кислотой пассивируется благодаря образованию оксидной пленки, которая тормозит процесс травления.

Легирование алюминидных покрытий хромом и кремнием, которые вводятся при нанесении

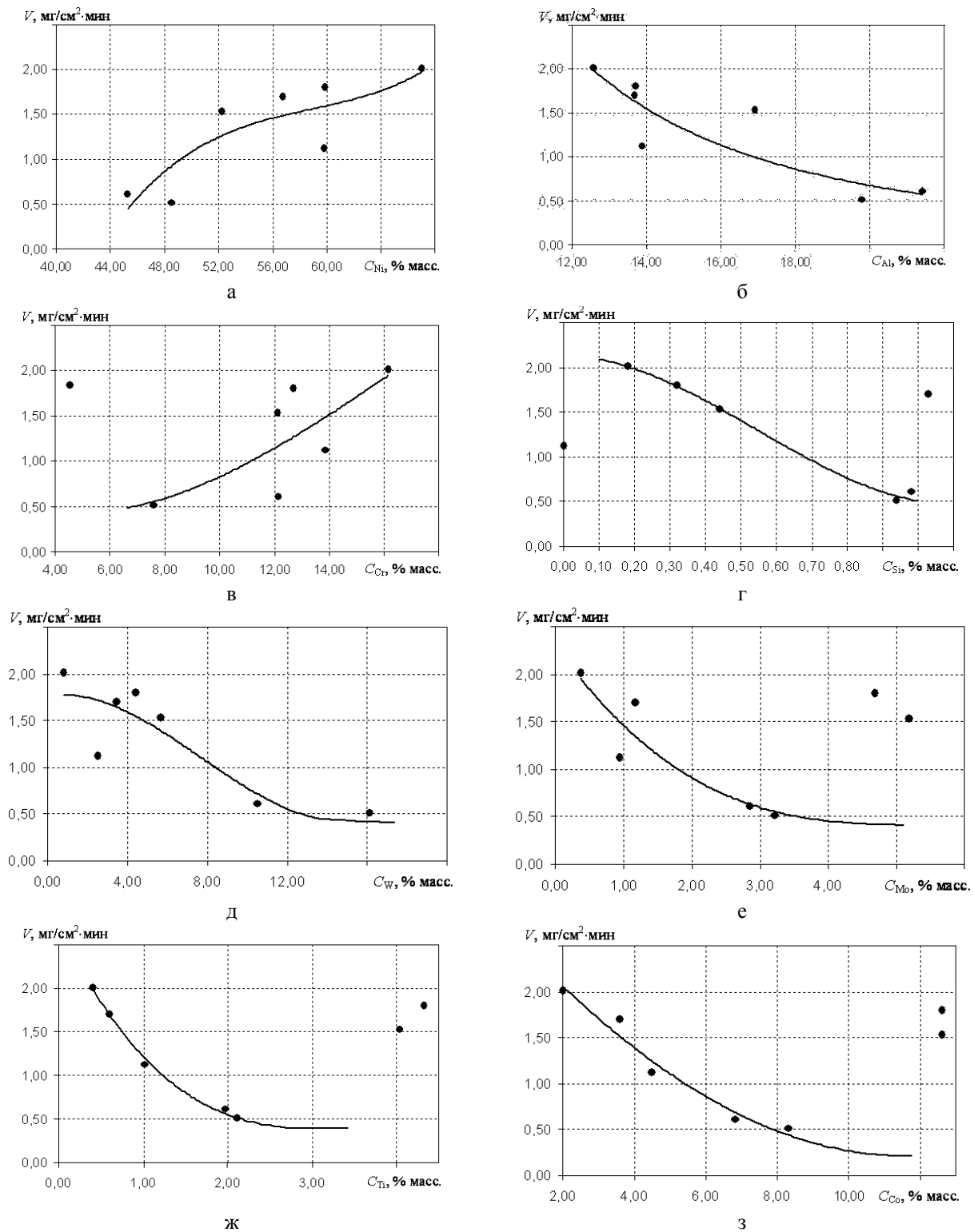


Рис. 1. Изменение скорости удаления покрытия в зависимости от концентрации в нем элемента: а – никеля; б – алюминия; в – хрома; г – кремния; д – вольфрама; е – молибдена; ж – титана; з – кобальта

покрытия, приводит к увеличению и спаду скорости съема при возрастании указанных элементов соответственно. Как указывалось ранее, хром во внутренней зоне покрытия формирует химически пассивные карбиды и травлению подвергаются в основном области вокруг карбидных фаз. При воз-

растании содержания Cr , кроме карбидных фаз в покрытии преимущественно во внешней его зоне наблюдается выделение фаз в виде твердого раствора на основе $\alpha\text{-Cr}$, который обладает достаточной химической активностью и способствует увеличению скорости съема покрытия.

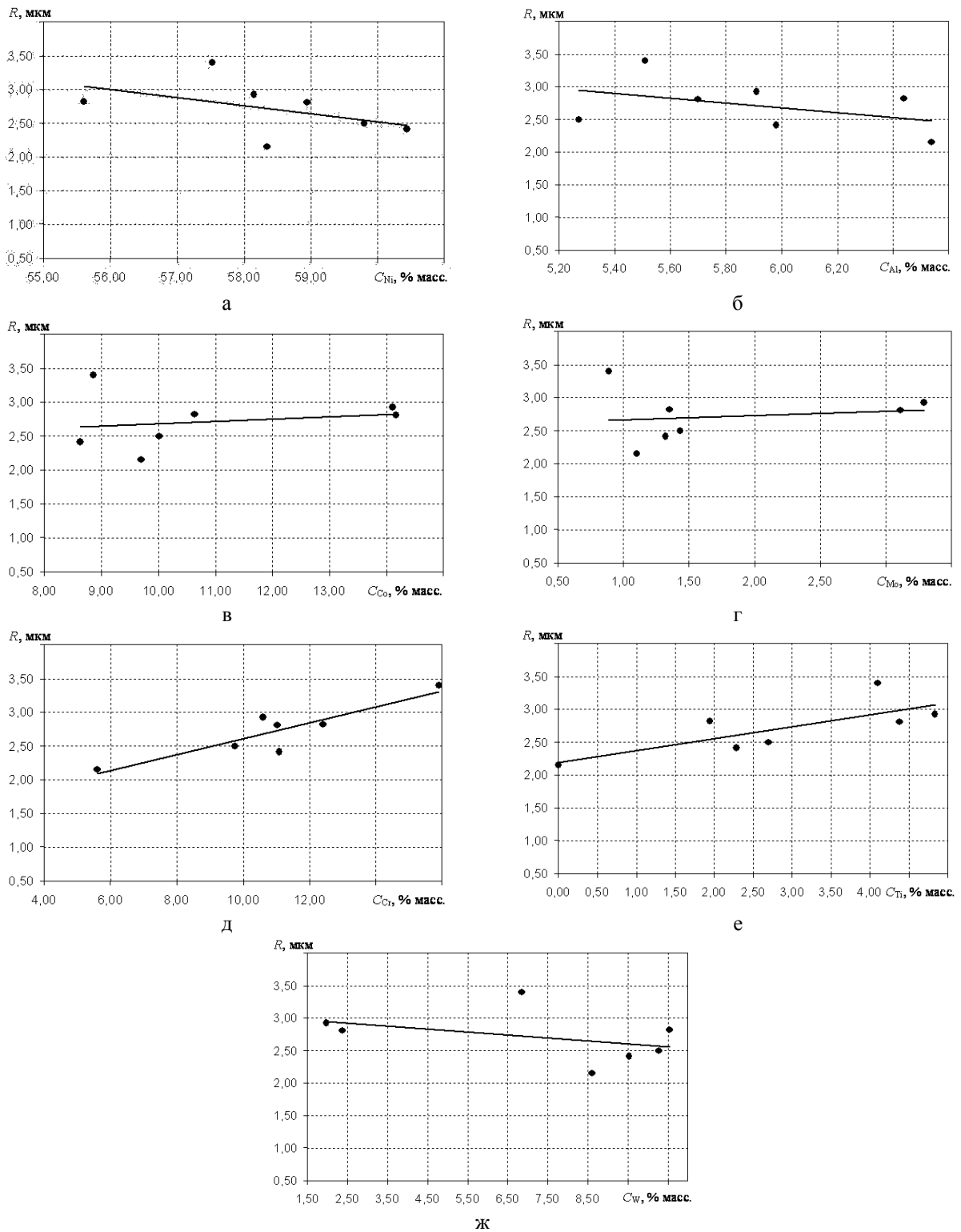


Рис. 2. Изменение величины растравливания сплава после удаления покрытия в зависимости от концентрации элемента в поверхностном слое сплава под покрытием: а – никеля; б – алюминия; в – кобальта; г – молибдена; д – хрома; е – титана; ж – вольфрама

Кремний в покрытии при малых концентрациях легирует в основном β -фазу, повышая ее пассивность. При возрастании концентрации кремний, кроме того, образует и самостоятельные химически пассивные силицидные фазы [6].

Легирующие элементы, диффундирующие из сплава в покрытие: W, Mo, Ti и Co, незначительно легируют γ' -фазу внешней зоны и формируют карбидные фазы во внутренней зоне. При больших концентрациях данных элементов увеличивается

доля химически пассивных фаз, что замедляет скорость растворения покрытия.

При анализе данных, показанных на рис. 1, учитывалось, что некоторые точки выпадали из общей закономерности. К ним, в частности, относятся данные для сплава ЖС32ви с покрытием ВСДП-11 по концентрации хрома и кремния, а также для сплавов ВЖЛ12У и ЭП220вд с покрытием ДифА по концентрации Мо, Тi и Со. Для указанных точек отмечается более высокая скорость съема покрытия по сравнению с выявленными закономерностями. Данные отклонения связаны с тем, что в покрытии на сплаве ЖС32ви присутствует рений и тантал, диффундирующие из сплава при формировании покрытия. Если тантал не растворяется в кислотах и формирует пассивные карбиды типа МС, то рений, содержание которого превалирует над танталом, хорошо растворяется в азотной кислоте и способствует ускорению процесса травления [9]. Повышенная скорость травления покрытий на сплавах ВЖЛ12У и ЭП220вд вызвана значительной диффузией Мо, Тi и Со из сплава в покрытие при его формировании. Данные элементы способны образовывать фазы: NiTi, TiCN, Mo₃Al, α-Mo, σ-(Cr,Mo,Co) и др., которые увеличивают гетерогенность покрытия и скорость его удаления.

Растворивание поверхности сплава после удаления покрытия при передержке образцов в растворе в течение 30 мин зависит от концентрации элементов в поверхностном слое сплава. Как видно из данных, приведенных на рис. 2, увеличение содержания никеля и алюминия в поверхностном слое приводит к незначительному уменьшению глубины растратов. Матрицей изучаемых сплавов является γ твердый раствор хрома в никеле, в которой распределены частицы γ'-фазы и карбиды. Уменьшение глубины растратов обусловлено тем, что при травлении в рассматриваемом растворе на поверхности сплава формируется пассивная пленка, состоящая из оксохроматов никеля [10]. Такая пленка будет пассивировать и области вокруг фазовых выделений. Влияние алюминия на глубину растратов аналогично его влиянию на скорость удаления покрытия и связано с формированием на поверхности оксида алюминия, тормозящего коррозионные процессы.

Такие легирующие элементы как Со и Мо практически не оказывают влияния на глубину растратов, т.к. не создают собственных фаз и не увеличивают его гетерогенность. Данные элементы способны легировать твердый раствор, частицы γ'-фазы и входят в состав двойных карбидов. Однако, значительного изменения ЭДС микрогальванопар происходить не будет в связи с близостью электродных потенциалов Со и Мо с потенциалами других элементов указанных фазовых выделений.

Увеличение концентрации хрома и титана приводит к росту глубины растратов. Данные элементы формируют собственные карбидные фазы, а также легируют γ'-фазу. Образование карбидов повышает гетерогенность сплава, а легирование γ'-фазы химически активными элементами приводит к снижению ее коррозионной стойкости в растворе.

Повышение концентрации вольфрама вызывает незначительное снижение глубины растратов. Вольфрам в сплаве формирует двойные карбиды типа Ni₃W₃C, что должно увеличивать растравливание областей сплава вокруг данных частиц. Однако, согласно [11], вольфрам также легирует твердый раствор, равномерно распределяясь как в осях дендритов, так и в межосных пространствах сплава. Высокая химическая стойкость W в неорганических кислотах, входящих в состав травильного раствора [9], способствует снижению коррозионной активности сплава.

Заключение

Установлено, что химические элементы, входящие в состав покрытия и поверхностного слоя сплава, оказывают различное влияние на скорость удаления покрытия и глубину растратов на поверхности сплава в кислотном растворе, содержащем азотную и соляную кислоты и бихромат калия. Указанные различия связаны с особенностями распределения элементов между матрицей и фазовыми выделениями в покрытии и сплаве. Показана связь между выходными параметрами процесса травления и различием в электродных потенциалах поверхностей фаз, обуславливающих определенную величину ЭДС коррозионных микрогальванопар, действующих при контакте с травильным раствором. В рамках данной статьи рассматривалось влияние каждого элемента в отдельности, хотя в действительности имеет место их суммарное влияние на выходные параметры. Однако, результаты исследования позволяют использовать полученные закономерности для прогнозирования особенностей процесса стравливания алюминидных покрытий при ремонте лопаток ТВД из никелевых сплавов.

Литература

1. Абраимов Н.В. Химико-термическая обработка жаропрочных сталей и сплавов / Н.В. Абраимов, Ю.С. Елисеев. – М.: Интермет Инжиниринг, 2001. – 622 с.
2. Закономерности удаления алитированного покрытия с ремонтных лопаток ГТД из сплава

ЭП-220вд / С.П. Палинич, Н.А. Амирханова, Р.Р. Невьянцева, Т.М. Тимержазина, А.А. Быбин // Известия вузов. Авиационная техника. – 1998. – № 3. – С. 110-112.

3. Исследование закономерностей химического травления жаростойких покрытий с лопаток ГТД / Н.А. Амирханова, С.П. Палинич, Р.Р. Невьянцева, М.К. Новикова, Т.М. Клыкова // Известия вузов. Авиационная техника. – 1997. – № 1. – С. 96-99.

4. Абраимов Н.В. Выбор состава раствора и режимов обработки при удалении жаростойких покрытий с лопаток турбин ГТД химическим способом при ремонте / Н.В. Абраимов, А.В. Егоров, Р.Н. Шарыпов // Научно-методические материалы по защитным покрытиям: сб. науч. тр. / ВВИА им. проф. Н.Е. Жуковского. – М., 1985. – С. 111-117.

5. Об удалении алюминидного покрытия с лопаток ГТД / Н.А. Амирханова, Р.Р. Невьянцева, А.А. Быбин, И.П. Семенова, О.Г. Смольникова // Защита металлов. – 2003. – Т. 39, № 5. – С. 538-541.

6. Тамарин Ю.А. Жаростойкие диффузионные покрытия лопаток ГТД / Ю.А. Тамарин. – М.: Машиностроение, 1970. – 136 с.

7. Коломыйцев П.Т. Жаростойкие диффузионные покрытия / П.Т. Коломыйцев. – М.: Металлургия, 1979. – 272 с.

8. Тонкая структура и фазовый состав конденсационных покрытий NiCrAlY / Ю.Р. Немировский, М.С. Хадыев, В.П. Кузнецов, В.П. Лесников // Защита металлов. – 2000. – Т. 36, № 3. – С. 310-314.

9. Рипан Р. Неорганическая химия. Химия металлов / Р. Рипан, И. Четяну. – М.: Мир, 1972. – Т. 2. – 872 с.

10. Коняев Б.Я. Пассивация никеля в хроматных растворах / Б.Я. Коняев // Защита металлов. – 1975. – № 6. – С. 737-740.

11. Каблов Е.Н. Литые лопатки газотурбинных двигателей (сплавы, технология, покрытия) / Е.Н. Каблов. – М.: МИСИС, 2001. – 632 с.

Поступила в редакцию 30.04.2010

Рецензент: д-р техн. наук, проф. кафедры материаловедения и физики металлов Н.Г. Зарипов, Уфимский государственный авиационный технический университет, Уфа, Россия.

ВПЛИВ ХІМІЧНОГО Й ФАЗОВОГО СКЛАДУ НА ПРОЦЕС ВИДАЛЕННЯ АЛЮМІНІДНИХ ПОКРИТТІВ З РОБОЧИХ ЛОПАТОК ТУРБИНИ ХІМІЧНИМ МЕТОДОМ

А.М. Смыслов, А.О. Быбин, Р.Р. Нев'янцева, О.Г. Смольникова

Вивчений вплив хімічних елементів, що входять до складу алюмінідних покриттів для нікелевих сплавів, на швидкість видалення покриттів у кислотному розчині й на глибину растрівів на поверхні сплаву. Установлений зв'язок між вихідними параметрами процесу травлення й відмінністю в електродних потенціалах поверхонь фаз, що обумовлюють певну величину ЕДС корозійних мікрогальванопар, що діють при контакті із травильним розчином. Результати дослідження рекомендуються для прогнозування особливостей процесу ремонту лопаток ТВД із дефектними покриттями.

Ключові слова: жаростійке покриття, нікелевий сплав, хімічний і фазовий склад, видалення покриттів, хімічний метод.

INFLUENCE OF CHEMICAL AND PHASE COMPOSITION ON PROCESS OF STRIPPING ALUMINIDE COATING FROM WORKING BLADES OF TURBINE BY CHEMICAL METHOD

A.M. Smyslov, A.A. Bybin, R.R. Nevyantseva, O.G. Smolnikova

Influence of elements, entering in the complement of aluminide coatings on nickel superalloys is studied, on speed of moving away of coatings in acid solution and on the depth of depth of corrosion on the surface of alloy. Connection is set between the data-outs of process of etch and distinction in electrode potentials of surfaces of phases, stipulating a certain size E.M.F. corrosive of microgalvanic pair, operating at a contact with etching solution. Research results are recommended for prognostication of features of process of repair of turbine blades with imperfect coatings.

Keywords: a heat resisting covering, a nickel alloy, chemical and phase composition, stripping covering, chemical method.

Смыслов Анатолий Михайлович – д-р техн. наук, проф., заведующий кафедрой «Технология машиностроения» Уфимского государственного авиационного технического университета, Уфа, Россия.

Быбин Андрей Александрович – канд. техн. наук, доцент кафедры «Технология машиностроения» Уфимского государственного авиационного технического университета, Уфа, Россия, e-mail: anbybin@yandex.ru.

Невьянцева Римма Рахимзяновна – канд. хим. наук, доцент, доцент кафедры Общей химии Уфимского государственного авиационного технического университета, Уфа, Россия.

Смольникова Ольга Геннадьевна – ассистент кафедры Общей химии Уфимского государственного авиационного технического университета, Уфа, Россия.