

УДК 621.793.184

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

Уфимский государственный авиационный технический университет, Россия

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ХИМИЧЕСКОГО ТРАВЛЕНИЯ ЗАЩИТНОГО ПОКРЫТИЯ ПО ОБОБЩЕННОМУ КРИТЕРИЮ

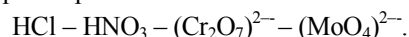
Представлены результаты оптимизации процесса химического травления защитных покрытий, применяемых для защиты лопаток газовых турбин, применяемых в газовой промышленности и в энергетике. Изучена структура типового алюминидного покрытия на поверхности никелевого сплава. Проанализировано изменение скорости травления покрытия и глубины растратов на поверхности никелевого сплава в зависимости от концентрации вводимых в раствор неорганических добавок. Проанализирована функциональная роль каждой добавки и их совместное влияние на процесс обработки. Разработана целевая функция, позволяющая провести оптимизацию процесса травления по обобщенному критерию.

Ключевые слова: защитное покрытие, химическое травление покрытия, оптимизация процесса травления.

Введение

Для обеспечения надежной и длительной эксплуатации лопаток газовых турбин на их проточную часть наносят защитные покрытия. В настоящее время наиболее применяемыми покрытиями для турбинных лопаток из жаропрочных сплавов являются диффузионные покрытия алюминидного типа [1]. Указанные покрытия могут наноситься на поверхность лопаток различными методами: порошковым, шликерным, газо-циркуляционным, ионно-плазменным, электронно-лучевым и др. В зависимости от метода нанесения на этапе производства лопаток вследствие нарушения технологических режимов могут возникать различные дефекты, не допустимые по условиям эксплуатации. Лопатки с такими дефектами направляются на ремонт, проводимый в большинстве случаев с использованием химического метода. Данный метод предусматривает предварительную очистку деталей для активизации поверхности, травление их в растворе и последующее удаление продуктов взаимодействия раствора с элементами покрытия. Для проведения этапа травления лопаток в производстве используют различные растворы, которые имеют определенный состав и позволяют удалять покрытие при некоторых условиях (температура раствора и ее поддержание с определенной точностью, его барботирование сжатым воздухом или простое перемешивание электролита и т.д.). Опыт проведения ремонта лопаток показывает, что в большинстве случаев травильный раствор подбирается под определенную систему «сплав–покрытие». В работе [2] авторами проанализированы известные в патентной и научной литературе, а также применяемые в производстве электролиты травления. На основе анализа сделан вывод о пер-

спективности применения в технологиях ремонта лопаток раствора системы



Данная система применяется в при ремонте лопаток турбины с комплексным покрытием. Прямое копирование данной системы для удаления других видов покрытий не всегда обеспечивает требуемую надежность и стабильность процесса, что сказывается на выходе годных лопаток после ремонта.

Цель данной работы – разработать критерий оптимизации процесса химического травления различных покрытий алюминидного типа при обеспечении высокой производительности процесса и требуемого качества обработки поверхности сплава.

1. Методика проведения исследования

В работе исследовались образцы из промышленных никелевых сплавов, которые вырезались из натуральных лопаток газовых турбин различного назначения. Вырезку выполняли электроискровым способом проволочным электродом. Травление образцов с целью удаления с них защитного покрытия проводили в травильном растворе, базовая часть которого содержала азотную и соляную кислоты, а также две добавки бихромата калия и гептамолибдата аммония. Во всех экспериментах состав базовой части оставался постоянным, а концентрации указанных добавок варьировались до максимальных значений 160 и 120 г/л для первой и второй добавки соответственно. В ходе исследований гравиметрическим методом определяли скорость съема покрытия, при этом время полного удаления измеряли на основе изучения динамики электродного потенциала поверхности. До и после проведения обработки на оп-

тическом микроскопе изучали микроструктуру покрытия и поверхностного слоя никелевого сплава, что позволяло гарантировать полноту удаления покрытия и оценивать глубину растратов на поверхности сплава. Обработку экспериментальных данных проводили на ПЭВМ с использованием оригинальных программ.

2. Результаты исследований и их обсуждение

Для обоснованного выбора параметров, позволяющих провести процедуру оптимизации состава травильного раствора, необходимо получение информации об удаляемом покрытии. В работе использовались покрытия алюминидного типа, информация о которых представлена в литературе [1, 3, 4].

Металлографическое исследование, проведенное нами, показало, что вне зависимости от метода нанесения все жаростойкие алюминидные покрытия на никелевых сплавах характеризуются двухзонным строением, при этом внутренняя зона образуется за счет диффузионного взаимодействия элементов наносимого покрытия с компонентами защищаемого сплава (рис. 1). Во всех случаях основу внешней и внутренней зон составляют алюминидные фазы β -NiAl и γ' -Ni₃Al. Легирующие элементы, диффундирующие из сплава в покрытие в процессе его формирования, 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. В случае, если в состав насыщающей смеси или напыляемого слоя входил кремний, то кроме указанных фаз во внешней зоне покрытия происходило образование силицидов тугоплавких элементов и дополнительное легирование алюминидов никеля кремнием.

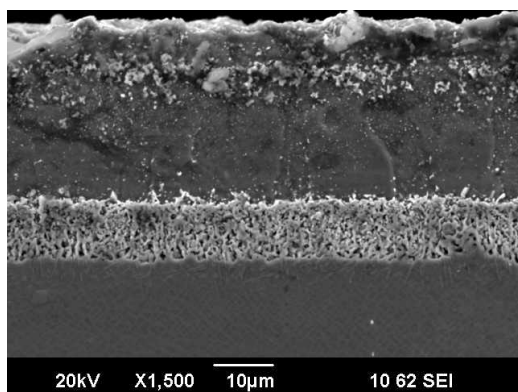


Рис. 1. Типовая структура алюминидного покрытия на никелевом сплаве

На следующем этапе проводилось травление исследуемых покрытий с использованием водного рас-

твора системы $\text{HCl} - \text{HNO}_3 - (\text{Cr}_2\text{O}_7)^{2-} - (\text{MoO}_4)^{2-}$. Для каждой изучаемой системы «сплав–покрытие» построены регрессионные модели, отражающие взаимосвязь скорости съема покрытия (V , $\text{мг}/\text{см}^2 \cdot \text{мин}$) и глубины растратов на поверхности сплава после удаления покрытия (R , мкм) с концентрацией добавок. На рис. 2 представлены типовые поверхности отклика в виде изолиний. Совместный анализ полученных данных показывает, что удаление алюминидных покрытий в базовом растворе происходит с крайне низкой скоростью $0,2 \dots 0,4 \text{ мг}/\text{см}^2 \cdot \text{мин}$, при этом глубина растратов может достигать 8 мкм . Введение в раствор добавок по отдельности в виду их высоких окислительных свойств, приводит к росту съема скорости покрытия: в 1,5...5 раз для бихромата калия и в 6...10 раз для гептамолибдата аммония. Указанные добавки оказывают различное влияние на растравливание поверхности никелевого сплава. Так первая добавка приводит к снижению глубины растратов в среднем до двух раз, в то время как вторая – к росту величины R в 1,2 раза. Совместное введение в раствор обеих добавок не привело к ожидаемому возрастанию скорости съема покрытия. В виду проявления синергетического эффекта величина V имеет тенденцию к замедлению и даже в ряде случаев к падению до 1,5 раз, а глубина растратов снижается в среднем в 3 раза.

Полученные результаты по скорости съема покрытий и глубине растратов на поверхности никелевых сплавов связаны с функциональным действием каждого компонента травильного раствора. Процесс удаления покрытий связан с протеканием на поверхности детали окислительно-восстановительных реакций. Установлено, что компоненты базового раствора без добавок взаимодействуют с основными фазовыми составляющими покрытия, за счет реакций в которых азотная кислота играет роль окислителя, а соляная в основном определяет pH раствора. После удаления покрытия кислоты начинают активно взаимодействовать с поверхностью никелевого сплава, приводя к его растравливанию не только по межзеренным границам, но и по поверхности зерен.

Ведение гептамолибдата аммония в базовый раствор приводит к сокращению времени съема покрытия. Данная добавка при растворении в смеси соляной и азотной кислот претерпевает ряд изменений, приводящих к образованию вначале триоксида молибдена, а затем молибденовой кислоты $\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Таким образом, значительное увеличение скорости удаления покрытия, связано с дополнительным появлением в травильном растворе сильных окислителей – молибдат-ионов. Присутствие в растворе дополнительного окислителя не приводит к пассивации поверхности материала после удаления покрытия и способствует растравливанию сплава, преимущественно по его междендритным пространствам.

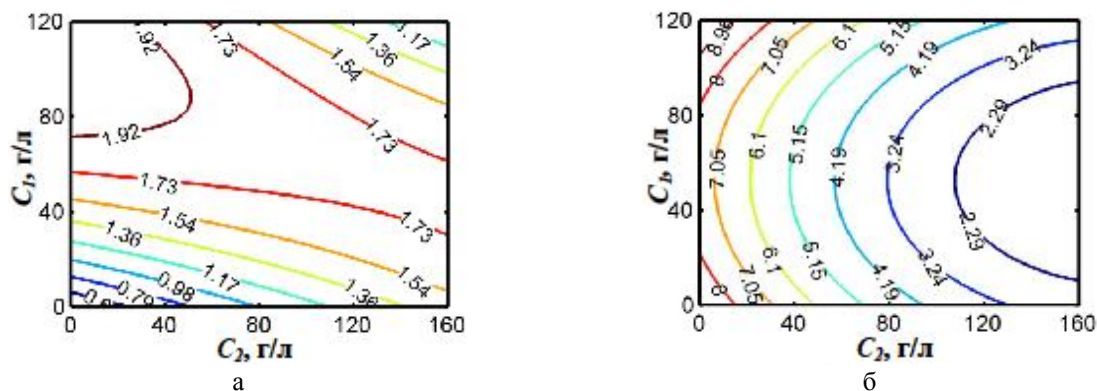


Рис. 2. Зависимость скорости удаления типового алюминидного покрытия (а) и глубины растратов на поверхности никелевого сплава (б) от концентрации добавок (C_1 – $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$; C_2 – $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)

Анализ влияния добавки бихромата калия показывает, что момент полного удаления покрытия также наступает раньше, чем в базовом растворе, так как бихромат калия также является сильным окислителем. Однако после удаления покрытия имеет место пассивация поверхности сплава. Данный факт связан с образованием тонких монослоев оксохроматов никеля, обладающих защитными свойствами [5].

При совместном введении обеих добавок, являющихся сильными окислителями, эффекта значительного ускорения процесса травления не наблюдается. Взаимодействие продуктов окислительно-восстановительных реакций на поверхности и компонентов травильного раствора приводит к увеличению содержания в электролите ионов хрома (III), которые вызывают дополнительную пассивацию поверхности, а также способствуют регенерации молибдат-ионов, травящее действие которых на поверхность снижается вследствие образования пассивных монослоев оксохромата никеля. Усиление эффекта пассивации обуславливает минимальный растрав поверхности сплава.

Объем проведенных исследований позволил установить, что максимальные значения скорости съема покрытия соответствуют области наибольшей концентрации гептамолибдата аммония, а минимальных значений глубины растратов по поверхности сплава после удаления покрытия – в области максимальной концентрации бихромата калия. Для обеспечения максимальной производительности обработки и требуемого качества поверхности сплава целесообразно ввести целевую функцию L , связывающую параметры V и R в виде следующей зависимости:

$$L = k \cdot \frac{V}{R},$$

где k – коэффициент, учитывающий природу сплава, защитного покрытия и базовой части электролита травления. Принимая во внимание, что в работе исследовались только литейные никелевые сплавы с нанесенным на их поверхность диффузионным по-

крытием алюминидного типа и использовался раствор, базовая часть которого оставалась неизменной, значение коэффициента k должно оставаться постоянным. Для упрощения расчетов коэффициент k был принят за единицу. Из формулы следует, что раствор будет считаться оптимальным, если функция L принимает максимальные значения.

Для определения функции L в зависимости от концентрации вводимых добавок были использованы средние значения скорости V и глубины растратов R , взятые как среднее арифметическое для всех исследуемых систем «сплав–покрытие». На основании полученных данных была построена регрессионная модель, поверхность отклика которой в виде изолиний представлена на рис. 3.

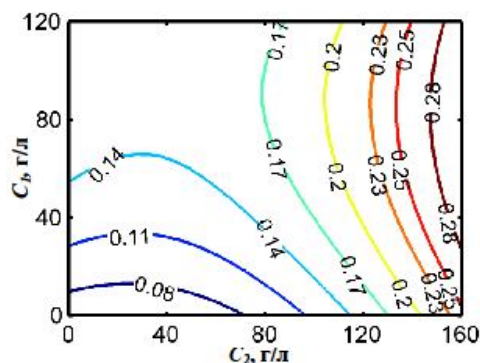


Рис. 3. Зависимость целевой функции L от концентрации добавок C_1 и C_2

Анализ полученной зависимости показывает, что функция L принимает максимальные значения в достаточно узком диапазоне концентраций бихромата калия и в относительно широком интервале концентраций гептамолибдата аммония. Таким образом, можно выделить область оптимальных сочетаний концентраций добавок вводимых в базовый кислотный раствор. Однако опыт серийного производства по удалению алюминидных покрытий требует введения ряда ограничений. Введение большого количества добавки гептамолибдата аммония усложняет про-

цесс приготовления травильного раствора, кроме того данная добавка обладает высокой стоимостью и токсичностью.

В целях сокращения времени подготовки ремонтного производства и снижения экологической нагрузки целесообразным является использование минимально возможной ее концентрации.

Заключение

Исследование кинетических закономерностей удаления различных алюминидных покрытий с поверхности никелевых сплавов позволило установить роль каждого компонента травильного раствора и разработать целевую функцию, отражающую взаимосвязь скорости съема покрытия и глубины растратов на поверхности сплава после обработки.

Анализ целевой функции позволил определить область оптимальных концентраций вводимых добавок, обеспечивающих высокую производительность процесса ремонта различных алюминидных покрытий при приемлемом качестве поверхности лопаток турбины.

Поступила в редакцию 03.05.2013, рассмотрена на редколлегии 12.06.2013

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

ОПТИМІЗАЦІЯ ПРОЦЕСУ ХІМІЧНОГО ТРАВЛЕННЯ ЗАХИСНОГО ПОКРИТТЯ ЗА УЗАГАЛЬНЕНИМ КРИТЕРІЄМ

А.О. Бибін, Р.Р. Невьянцева, А.М. Смыслов, О.Г. Смольникова

Представлено результати оптимізації процесу хімічного травлення захисних покриттів, які використовуються для захисту лопаток газових турбін, застосовуваних у газовій промисловості та в енергетиці. Досліджено структуру типового алюмінідного покриття на поверхні нікелевого сплаву. Проаналізовано зміни швидкості травлення покриття і глибини роз'ятрив на поверхні нікелевого сплаву в залежності від концентрації неорганічних добавок, що вводяться в розчин. Проаналізовано функціональну роль кожної добавки та їхній спільний вплив на процес обробки. Розроблено цільову функцію, що дозволяє провести оптимізацію процесу травлення за узагальненим критерієм.

Ключові слова: захисне покриття, хімічне травлення покриття, оптимізація процесу травлення.

OPTIMIZATION OF THE CHEMICAL ETCHING PROCESS PROTECTIVE COATINGS FOR GENERALIZED CRITERIA

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

The results of optimization of the chemical etching of protective coatings used to protect gas turbine blades used in the gas industry and energy sectors. The structure of a typical aluminide coating on the surface of the nickel alloy. The change of the etch rate and depth rastravov coating on the surface of the nickel alloy, depending on the concentration of the solution introduced into the inorganic additives. Analyzed the functional role of each additive and their joint impact on the treatment process. Designed objective function, which allows to optimize the etching process on the generalized criterion.

Keywords: protective coating, chemical etching coating, etching process optimization.

Бибін Андрей Александрович – канд. техн. наук, доцент, доцент кафедры технологии 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.

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

Смольникова Ольга Геннадьевна – старший преподаватель кафедры общей химии Уфимского государственного авиационного технического университета, Уфа, Россия.

Литература

1. Мубояджян, С.А. Комплексные защитные покрытия турбинных лопаток авиационных ГТД [Текст] / С.А. Мубояджян, В.П. Лесников, В.П. Кузнецов. – Екатеринбург: Изд-во Квист, 2008. – 208 с.
2. Быбин, А.А. Поиск эффективного состава электролита для удаления алюминидных жаростойких покрытий [Текст] / А.А. Быбин, Р.Р. Невьянцева, О.Г. Смольникова // Тр. Российской НТК посл. 85-летию со дня рожд. чл.-кор. РАН Р.Р. Мавлютова. – Уфа: УГАТУ, 2011. – Т. 5. – С. 160 – 164.
3. Абраимов, Н.В. Химико-термическая обработка жаропрочных сталей и сплавов [Текст] / Н.В. Абраимов, Ю.С. Елисеев. – М.: Интермет Инжиниринг, 2001. – 622 с.
4. Пугачева, Н.Б. Структура и свойства сплавов и покрытий с упорядоченной β -фазой после термической обработки [Текст] / Н.Б. Пугачева // Материаловедение и термическая обработка металлов. – 2007. – № 5. – С. 30 – 36.
5. Коняев, Б.Я. Пассивация никеля в хроматных растворах [Текст] / Б.Я. Коняев // Защита металлов. - 1975. – № 6. – С. 737 – 740.