

УДК 621.793.324

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

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ УДАЛЕНИЯ ЖАРСТОЙКОГО ПОКРЫТИЯ С ЛОПАТОК ТУРБИНЫ ИЗДЕЛИЯ ГТК-25И ПОСЛЕ ДЛИТЕЛЬНОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ

Обсуждаются закономерности химического удаления жаростойкого покрытия системы Ni-Co-Cr-Al-ZrO<sub>2</sub> с поверхности лопаток турбины из сплава IN738LC после длительной наработки. Установлено, что скорость съема покрытия увеличивается при введении в кислотный раствор окислителей K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>, а поверхность никелевого сплава пассивируется за счет действия ионов Cr<sup>3+</sup>. Рекомендован эффективный состав кислотного раствора, содержащий 160 г/л K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и 30 г/л (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>. Рассмотрены особенности удаления покрытия с различных участков пера лопатки, а также эффективность выбранного раствора при обработке натуральных деталей. Рабочая лопатка ТВД; длительная эксплуатация; никелевый сплав; защитное покрытие; удаление покрытия; рекомендации для технологии ремонта

### ВВЕДЕНИЕ

Рабочие лопатки турбины изделия ГТК-25И, используемого на магистральных газопроводах, эксплуатируются при температурах 850 ... 950°C в среде, содержащей компоненты, способные вызвать процессы сульфидно-оксидной коррозии в поверхностных слоях детали. В данных условиях происходит изменение химического и структурно-фазового состава жаростойкого покрытия и потеря его защитных свойств. Для продления срока службы лопаток проводится восстановительный ремонт, включающий удаление дефектного покрытия с обеспечением качества поверхности, удовлетворяющего требованиям повторного нанесения покрытия. В условиях серийного производства наиболее целесообразным является применение химического метода удаления покрытия. В работе ставилась задача разработки электролита травления для съема жаростойкого покрытия с лопаток турбины высокого давления после эксплуатации в течение 56 тыс. ч.

По данным научной и патентной литературы удаление алюминидных жаростойких покрытий осуществляют в основном в растворах, базовая часть которых содержит азотную и плавиковую кислоты. Для активизации процесса и пассивации поверхности сплава в кислотные растворы вводятся добавки: порошок железа, оксид хрома (VI), соли же-

леза (III) и др. [1]. Нами было установлено, что при удалении алюминидных покрытий с поверхности лопаток из никелевых сплавов с использованием раствора, предложенного в работе [2] и содержащего (в масс. %) HNO<sub>3</sub> — 25 ... 40, HF — 0,5 ... 4,0, Fe(ПЖ) — 0,2 ... 1,0, CrO<sub>3</sub> — 0,3 ... 1,5, вода — до 100%, скорость съема покрытия составила 0,7 мг/см<sup>2</sup> × мин, а на поверхности никелевого сплава имели место растравы по межзернным границам глубиной до 10–15 мкм. Наличие глубоких растравов не обеспечивает требуемого качества поверхности сплава.

В предыдущих исследованиях [3–5] для удаления различных алюминидных покрытий с технологическими дефектами с поверхности никелевых сплавов применяли раствор, содержащий азотную и соляную кислоты и дополнительные окислители: бихромат калия и гептамолибдат аммония в количестве до 160 и 120 г/л соответственно. Анализ данных показал, что оптимальная концентрация указанных добавок зависит от типа защитного покрытия и способа его нанесения. Приведенные электролиты не содержат плавиковой кислоты и не приводят к растравливанию межзерненных пространств никелевого сплава. Однако указанные составы разработаны только для защитных покрытий с технологическими дефектами в виде несплошности покрытия, включения посторонних частиц, повышенной пористости и др.

При решении поставленной задачи следует иметь в виду, что изучаемое покрытие имеет большую наработку и характеризуется эксплуатационными дефектами. Возникшие при этом изменения в химическом и структурно-фазовом составе покрытия будут влиять на закономерности взаимодействия компонентов покрытия и травильного раствора.

Цель работы — исследование кинетических закономерностей удаления жаростойкого покрытия с длительной наработкой для выбора эффективного состава травильного раствора.

### 1. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследования проводили на образцах, вырезанных из пера лопатки турбины. Лопатки изготовлены литьем по выплавляемым моделям из никелевого сплава IN738LC с последующим нанесением на их трастовую поверхность защитного покрытия. Удаление покрытия проводили в травильном растворе, базовая часть которого содержала азотную и соляную кислоты в соотношении 2:1. В раствор добавляли бихромат калия и гептамолибдат аммония в количестве 0 ... 160 и 0 ... 120 г/л соответственно. Температура растворов при удалении покрытия составляла  $20 \pm 2$  °С. Скорость съема дефектного покрытия ( $V$ , мг/см<sup>2</sup>×мин) определяли гравиметрическим методом с использованием аналитических весов GR-200 (A&D, Япония). Величину растратов по поверхности сплава после удаления покрытия ( $R$ , мкм) оценивали на поперечных микрошлифах с применением оптического микроскопа METAVAL. В ходе обработки измеряли величину электродного потенциала поверхности ( $\varphi$ , мВ) относительно хлорид-серебряного электрода сравнения. Методика подготовки образцов и проведения экспериментов представлена в работе [3]. Для определения эффективности травильного раствора при обработке комплекта лопаток проводили последовательное удаление покрытия с натуральных деталей в одном и том же объеме электролита. Полноту съема дефектного покрытия контролировали по спаду электродного потенциала поверхности и визуальным изучением поверхности пера деталей. Наличие растратов по поверхности сплава после удаления покрытия с натуральных лопаток проверяли с использованием люминесцентного контроля (ЛЮМ1-ОВ).

### 2. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

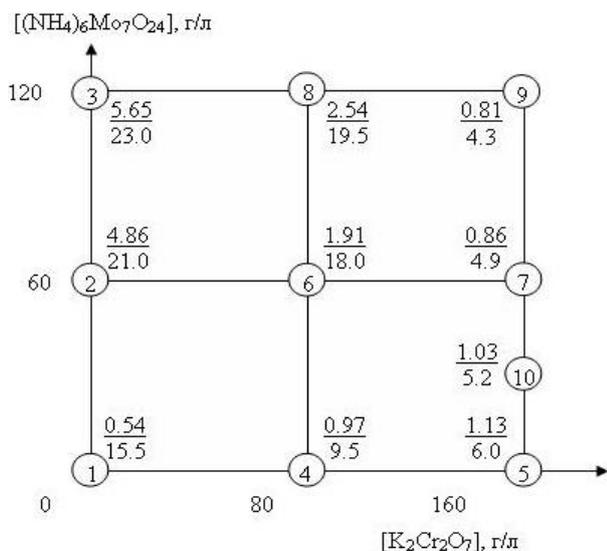
Визуальным осмотром установлено, что на лопатках со стороны корыта преимущественно в концевой и средней части имеется прогар защитного покрытия. Люминесцентный контроль в данных местах показал наличие свечения люминофора в виде «звездного неба». Цвет области прогара и характер свечения люминофора свидетельствуют об образовании в данной зоне лопаток рыхлого оксидного слоя. В работе [6] указывается, что такой слой содержит, как правило, оксиды легирующих элементов сплава.

Результаты изучения микроструктуры защитного покрытия представлены в работе [7]. Авторами отмечается, что на профильную часть лопатки методом электронно-лучевого испарения нанесено жаростойкое композиционное покрытие системы Ni-Co-Cr-Al-ZrO<sub>2</sub>. Показано, что толщина покрытия на разных участках пера практически одинакова и в среднем составляет 90 мкм. Для покрытия характерны две зоны: внешняя и внутренняя. Внешняя зона покрытия практически на всю толщину имеет коррозионные повреждения. В данной зоне наряду с остатками фазы  $\beta$ -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  $\beta$ -NiAl и  $\gamma$ -Ni<sub>3</sub>Al и армирована карбидами и силицидами тугоплавких элементов сплава. В обеих зонах покрытия имеются оксидные фазы ZrO<sub>2</sub>, 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.

Результаты исследований по удалению дефектного покрытия в различных травильных растворах представлены на рис. 1 и 2.

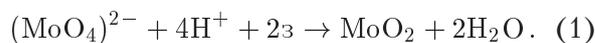
Как следует из рис. 1, скорость съема в растворе, содержащем только кислоты, мала и составляет 0,54 мг/см<sup>2</sup>·мин. Протекающие физико-химические процессы связаны со взаимодействием фазовых составляющих покрытия с азотной кислотой, при этом соляная кислота определяет в основном pH раствора. Изменение электродного потенциала поверхности в ходе обработки (рис. 2) показы-

вает, что его величина в течение длительного времени меняется незначительно и находится в области положительных значений. Резкий спад потенциала в область отрицательных значений связан с окончанием процесса съема покрытия. После удаления покрытия на поверхности сплава наблюдаются растравы глубиной до 15,5 мкм. Результаты металлографического анализа показали, что растравливаю подвргаются межграницные и междендритные пространства сплава.

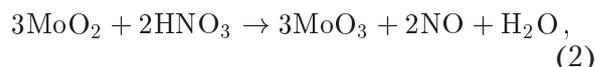


**Рис. 1.** Зависимость скорости удаления покрытия (числитель) и глубины растравливания сплава (знаменатель) от концентрации бихромата калия и гептамолибдата аммония в кислотном растворе. Цифрами в узловых точках обозначены номера растворов травления

При использовании растворов с добавлением гептамолибдата аммония (линия 1-2-3 на рис. 1) скорость удаления покрытия возрастает в 9 раз при переходе от раствора 1 к раствору 2. В предыдущих исследованиях [3] было установлено, что величина pH исследуемых растворов составляет 0,9–1,0. Известно [8], что при pH < 1 образуется трехокись молибдена, которая при взаимодействии с соляной кислотой превращается в соединение  $H_2[MoO_3Cl_2]$ , в ходе гидролиза которого получается молибденовая кислота  $H_2MoO_4 \cdot H_2O$ . Ионы  $(MoO_4)^{2-}$  проявляют сильные окислительные свойства и при использовании совместно с азотной кислотой вызывают значительное увеличение скорости удаления покрытия. Следует также иметь в виду, что при взаимодействии с поверхностью металла ионы  $(MoO_4)^{2-}$  восстанавливаются до  $MoO_2$ :

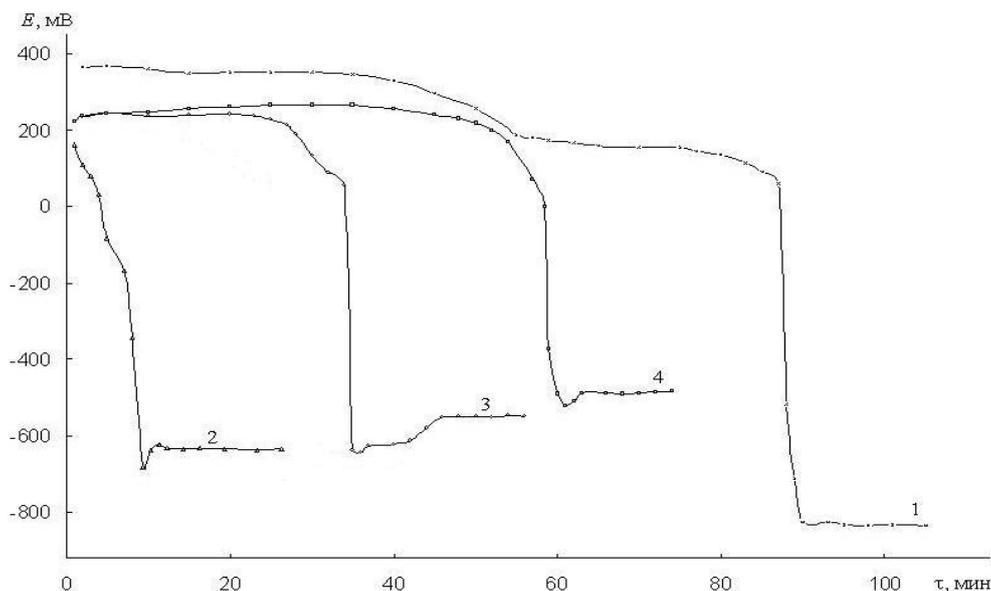


Образующийся оксид  $MoO_2$  под действием азотной кислоты восстанавливается до трехокси молибдена по реакции:

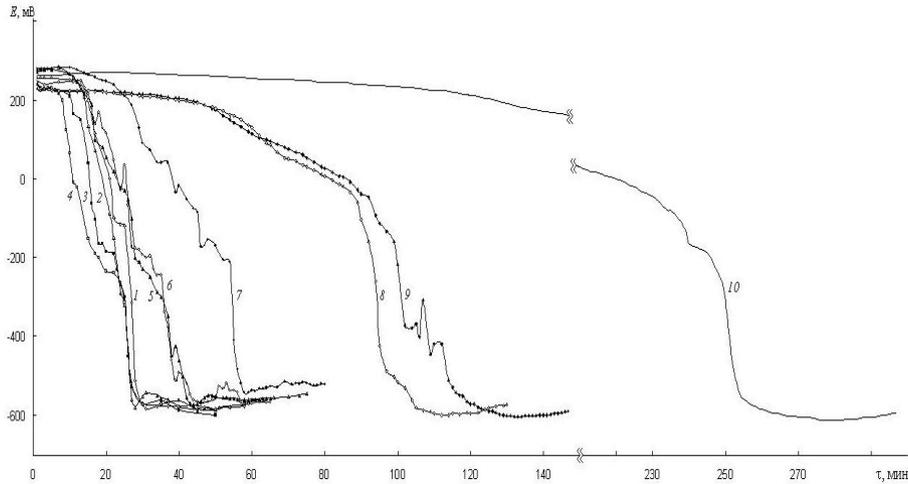


которая вновь участвует в окислительно-восстановительном процессе.

При переходе от раствора 2 к раствору 3 скорость удаления покрытия возрастает всего в 1,2 раза. Значительное увеличение концентрации гептамолибдата аммония в травильном растворе не приводит к возрастанию концентрации молибденовой кислоты,



**Рис. 2.** Зависимость электродного потенциала ( $E$ ) от продолжительности травления покрытия в растворах  $HCl$  — 190 г/л и  $HNO_3$  — 380 г/л без добавок (1) и с добавлением 120 г/л  $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$  (2); 160 г/л  $K_2Cr_2O_7$  (3); 120 г/л  $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$  и 160 г/л  $K_2Cr_2O_7$  (4)

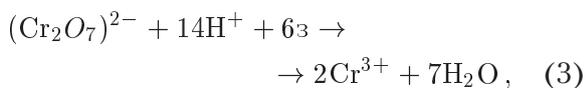


**Рис. 3.** Зависимость электродного потенциала ( $E$ ) от продолжительности травления покрытия в растворе оптимального состава. Цифрами на кривых указаны номера натуральных лопаток турбины, подвергнутых обработке

и основная его часть находится в виде изополисоединений, трудно поддающихся восстановлению. Тем не менее, по сравнению с кислотным раствором 1 добавление 120 г/л  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  приводит к увеличению скорости съема в 10,5 раз, что подтверждается и значительным сдвигом величины электродного потенциала поверхности в область меньшего времени (рис. 2).

После удаления покрытия на поверхности сплава наблюдаются только локальные растравы по границам зерен. В среднем глубина растравов для растворов 2 и 3 составляет 21–23 мкм. Сами зерна остаются светлыми без признаков растравливания. Данный факт может объясняться некоторой пассивацией поверхности зерен за счет специфической адсорбции молибдат-ионов [9].

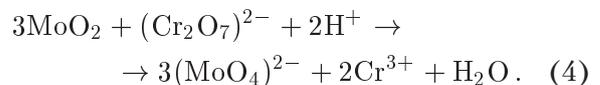
При добавлении в кислотный раствор бихромата калия также происходит возрастание скорости съема покрытия. Однако по сравнению с гептамолибдатом аммония введение  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  приводит к менее значительному увеличению скорости: при переходе от раствора 1 к раствору 4 — в 1,8, а от 4 к 5 — в 1,2 раза. Являясь сильными окислителями, бихромат-ионы ускоряют процесс травления. В тоже время ионы  $\text{Cr}^{3+}$ , образующиеся по реакции:



при взаимодействии с металлической поверхностью, обогащенной никелем, вызывают некоторую ее пассивацию за счет образования оксохроматов никеля  $\text{Ni}(\text{CrO}_2)_2$  [10]. В данном случае кривая «электродный потенциал–

время» находится правее по сравнению с кривой для раствора с гептамолибдатом аммония (рис. 2). Пассивирующее действие сказывается и на поверхности никелевого сплава. После удаления покрытия имеет место только растрав основы сплава глубиной до 9,5 и 6,0 мкм для растворов 4 и 5 соответственно.

При совместном введении в раствор бихромата калия и гептамолибдата аммония следовало ожидать значительного ускорения процесса съема покрытия. Однако при переходе от раствора 1 к раствору 9 скорость удаления покрытия возрастает только в 1,5 раза. Увеличение скорости съема обусловлено восстановлением окислителей по реакциям (1) и (3). В то же время, оксид  $\text{MoO}_2$ , образующийся по реакции (3), вступает во взаимодействие не только с азотной кислотой, но и с бихромат-ионами по реакции:



Появление дополнительного количества ионов  $\text{Cr}^{3+}$  способствует более сильной пассивации обрабатываемой поверхности по сравнению с растворами, в которые добавлен только  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Данный факт подтверждается тем, что кривая «электродный потенциал–время» находится правее кривой для раствора с бихроматом калия, а глубина растравливания поверхности никелевого сплава для раствора 9 составляет 4,3 мкм.

Анализ полученных данных показывает, что для обеспечения минимального растравливания поверхности сплава после удаления покрытия необходимо использовать обе до-

бавки с максимальным их содержанием в растворе. Тем не менее, введение в раствор максимального количества  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  нецелесообразно в связи с незначительным увеличением скорости съема по сравнению с кислотным раствором 1. Уменьшение в таком электролите содержания гептамолибдата аммония (линия 9–5) вызывает возрастание скорости в 1,4 раза и незначительное повышение глубины растравливания поверхности. Совместный анализ результатов, представленных на рис. 1, позволяет выбрать в качестве наиболее эффективного раствора электролит травления, отвечающий составу № 10.

При удалении покрытия с наработкой необходимо также учитывать наличие сложного профиля по высоте и контуру пера лопатки. В процессе эксплуатации на стационарном режиме работы двигателя на входной кромке пера имеет место максимальная температура и в материале возникают сжимающие напряжения. Выходная кромка работает в области меньших температур и в материале наблюдаются в основном растягивающие напряжения. Кроме того, действие высокоскоростного агрессивного газового потока приводит к наличию на пере лопатки участков с отсутствием защитного покрытия. Указанные особенности выдвигают требование полного и качественного удаления покрытия со всех участков детали без растравливания поверхности сплава свыше допустимых норм. Исследования, проведенные по удалению покрытия с различных участков пера лопатки, позволили установить следующее. На входной кромке по высоте пера скорость съема покрытия со стороны спинки и корыта практически одинакова, а на выходной кромке скорость со стороны корыта в 1,5 раза больше, чем со стороны спинки. В связи с этим следует предусматривать передержку деталей в растворе травления в течение некоторого времени. Эксперименты показали, что при передержке деталей в растворе травления в течение 30 мин покрытие удаляется со всей поверхности пера и не происходит ухудшения качества обрабатываемой поверхности сплава.

В рамках данного исследования ставилась также задача определить, после какого количества натуральных лопаток раствор теряет свою эффективность. Для этого в четырех литрах травильного раствора состава № 10 была проведена последовательная обработка натуральных лопаток в количестве 10 шт. Площадь поверхности пера одной лопатки составляла  $3,0 \text{ дм}^2$ . В ходе процесса травления измерялась вели-

чина электродного потенциала поверхности. Результаты представлены на рис. 3. Как следует из рисунка, время удаления покрытия с первых семи лопаток находится в интервале 30 ... 60 мин. Дальнейшее увеличение числа лопаток приводит к увеличению времени съема покрытия до 100 ... 120 мин для лопаток № 8 и 9 и до 250 мин для лопатки № 10. Следует отметить, однако, что все 10 лопаток после обработки имели удовлетворительное качество поверхности, установленное по данным люминесцентного контроля. Тем не менее, увеличение времени обработки свыше двух часов следует признать нецелесообразным в связи с малой производительностью процесса.

### ВЫВОДЫ

1. Исследование кинетических закономерностей удаления жаростойкого покрытия системы Ni-Co-Cr-Al-ZrO<sub>2</sub> показало, что введение в кислотный раствор бихромата калия и гептамолибдата аммония ускоряет процесс травления. Наличие в растворе гептамолибдата аммония вызывает глубокое растравливание поверхности никелевого сплава по межзеренным пространствам, а введение бихромата калия способствует ее пассивации.

2. Для проведения ремонта лопаток турбины из сплава IN738LC установлен эффективный состав травильного раствора, содержащего азотную и соляную кислоты, а также бихромат калия и гептамолибдат аммония в количестве 160 и 30 г/л соответственно. Раствор обеспечивает съем покрытия со скоростью не менее  $1,0 \text{ мг/см}^2 \cdot \text{мин}$  при глубине растравливания поверхности никелевого сплава  $\sim 5,0 \text{ мкм}$ .

3. Отличия в химическом и структурно-фазовом составе покрытия по высоте и контуру пера лопатки обуславливают необходимость передержки деталей в травильном растворе в течение 30 мин, что обеспечивает полное удаление покрытия со всех участков поверхности детали без ухудшения качества поверхности никелевого сплава.

4. Для удаления композиционного покрытия с лопаток турбины изделия ГТК-25И с длительной наработкой без снижения эффективности процесса целесообразно использовать травильный раствор из расчета не более двух лопаток на один литр раствора.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Абраимов, Н. В.** Химико-термическая обработка жаропрочных сталей и сплавов /

- Н. В. Абраимов, Ю. С. Елисеев. М. : Интермет Инжиниринг, 2001. 622 с.
2. **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.
  3. **Амирханова, Н. А.** Об удалении алюминидного покрытия с лопаток газотурбинного двигателя / Н. А. Амирханова, Р. Р. Невьянцева, А. А. Быбин [и др.] // Защита металлов. 2003. Т. 39, № 5. С. 538–541.
  4. **Смыслов, А. М.** Особенности удаления дефектного покрытия Al-Si со сплава ЦНК-7П химическим методом / А. М. Смыслов, Н. А. Амирханова, Р. Р. Невьянцева [и др.] // Изв. вузов. Авиационная техника. 2004. № 2. С. 79–80.
  5. **Амирханова, Н. А.** Исследование закономерностей химического травления жаростойких покрытий с лопаток ГТД / Н. А. Амирханова, Р. Р. Невьянцева, С. П. Павлинич [и др.] // Изв. вузов. Авиационная техника. 1997. № 1. С. 96–99.
  6. **Никитин, В. И.** Коррозия и защита лопаток газовых турбин / В. И. Никитин. Л. : Машиностроение, 1987. 272 с.
  7. **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. 136–142.
  8. **Рипан, Р.** Неорганическая химия. Химия металлов / Р. Рипан, И. Четяну. М. : Мир, 1975. Т. 2. 872 с.
  9. **Розенфельд, И. Л.** Ингибиторы коррозии / И. Л. Розенфельд. М. : Химия, 1975. 352 с.

10. **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. технологии машиностроения. 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. каф. общ. химии. Дипл. инж.-металлург и физ.-химик (Челябинск. политехн. ин-т, 1965). Канд. хим. наук по неорг. химии (защ. в 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.