

УДК 621.793.324

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

### РОЛЬ ЭЛЕКТРОДНОГО ПОТЕНЦИАЛА ПОВЕРХНОСТИ ПРИ ИЗУЧЕНИИ ПРОЦЕССА УДАЛЕНИЯ АЛЮМИНИДНОГО ПОКРЫТИЯ С РАБОЧИХ ЛОПАТОК ТУРБИНЫ ГПА

С целью разработки ремонтной технологии удаления защитных покрытий с турбинных лопаток ГПА рассмотрены закономерности изменения электродных потенциалов поверхности при травлении в кислотных растворах с добавками неорганических веществ. Изучено влияние отдельных добавок и их совместное действие. Установлено, что характер изменения электродных потенциалов отражает окислительное воздействие добавок и эффект пассивации поверхности сплава после удаления покрытия. Полученные данные объяснены с учетом особенностей реакций, протекающих между компонентами травильного раствора и фазовыми составляющими покрытия. Показана возможность применения электродного потенциала поверхности в качестве критерия определения времени полного удаления покрытия. *Удаление дефектных покрытий; травильный раствор; электродный потенциал поверхности; окислительные свойства добавок; пассивация поверхности сплава; критерий контроля*

Серийная технология производства рабочих лопаток турбины газоперекачивающего аппарата (ГПА) предусматривает нанесение алюминидного покрытия на окончательно обработанные детали. Покрытие наносится шликерным методом, который характеризуется низкой трудоемкостью и простотой реализации. При нарушении технологического процесса могут возникать следующие дефекты: неоднородность по толщине покрытия, наличие мелких рассеянных пор и инородных включений и др. Лопатки турбины, на которых после диффузионного отжига обнаруживаются такие дефекты, подлежат повторному нанесению покрытия. Наиболее перспективным и высокопроизводительным в ремонтной технологии является метод химического удаления дефектных покрытий. Для эффективного применения данного метода необходимо использование надежных критериев контроля в процессе обработки. В ранее проведенных исследованиях [1, 2] было установлено, что одним из наиболее значимых параметров, характеризующих состояние поверхности при удалении покрытия химическим методом, является величина электродного потенциала. В данной работе ставилась задача изучения динамики величины электродного потенциала поверхности при удалении алюминидного покрытия системы Al–Si с поверх-

ности деталей из сплава ЦНК7П и использования полученных данных для анализа механизма протекающих процессов.

Изучение механизма процесса связано с анализом взаимодействия компонентов травильного раствора и основных фаз, входящих в состав покрытия. Алюмосилицированное покрытие состоит из двух зон. Основу внешней зоны составляет  $\beta$ -фаза NiAl, легированная хромом и кобальтом. Кремний, ввиду его малой диффузионной активности по сравнению с алюминием, присутствует только во внешней зоне покрытия в виде твердого раствора замещения и силицидов тугоплавких элементов, диффундирующих при отжиге из сплава. Внутреннюю диффузионную зону образуют  $\gamma'$ -фаза Ni<sub>3</sub>Al и дисперсные фазы сложного состава, в том числе карбиды на основе Cr, Mo и W. Литейный жаропрочный сплав ЦНК-7П с равноосной поликристаллической структурой представляет собой твердый раствор хрома в никеле, упрочненный  $\gamma'$ -фазой Ni<sub>3</sub>Al. Легирующие компоненты, присутствующие в сплаве, образуют карбидные фазы на основе Cr, Mo, W и Co. Учитывая определенную близость фазового состава покрытия и сплава, необходимо выбрать такие компоненты травильного раствора, которые позволяют обеспечить наибольшую скорость

удаления покрытия при минимальном рас-  
травливании поверхности сплава.

В работе в качестве электролита травления использовался раствор, содержащий соляную и азотную кислоты в соотношении 1:2 с добавками бихромата калия и гептамолибдата аммония. В ходе процесса обработки происходит изменение физико-химического состояния поверхности, связанное с адсорбцией ионов электролита, вытравливанием отдельных фаз покрытия и образованием продуктов реакции. Так как указанные факторы приводят к изменению величины электродного потенциала поверхности ( $E$ ), то данный параметр был выбран в качестве основного критерия, отражающего динамику состояния поверхности в процессе обработки. Измерение величины электродного потенциала проводилось с использованием эталонного хлорсеребряного электрода.

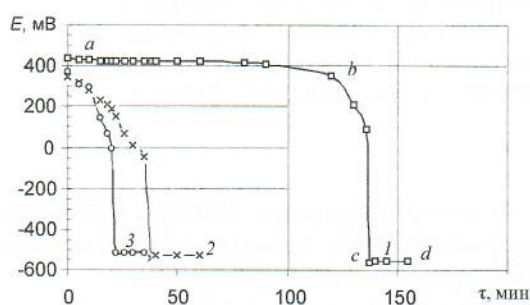
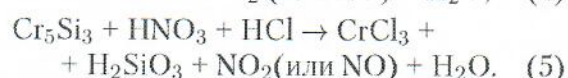
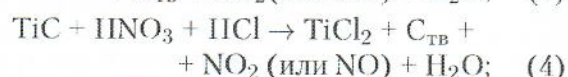
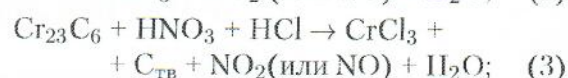
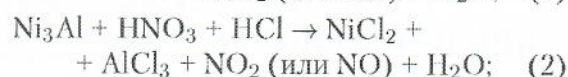
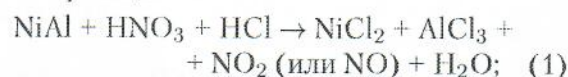


Рис. 1. Вид кривых «электродный потенциал–время» в различных растворах с базовой частью: HCl — 190 г/л и HNO<sub>3</sub> — 380 г/л: 1 — раствор без добавок; 2 — 60 г/л (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>; 3 — 120 г/л (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>

Рассмотрим изменение величины электродного потенциала во времени при травлении образцов с покрытием в электролите без добавок (рис. 1, кривая 1). Следует отметить, что длительное время (участок a–b) величина электродного потенциала поверхности находится в положительной области ( $E \sim 430$  мВ). Затем наблюдается резкий спад потенциала, сопровождающийся переходом в область отрицательных значений ( $E \sim -560$  мВ) (участок b–c). Металлографическим анализом микрошлифов было установлено, что момент резкого спада электродного потенциала характеризуется полным удалением покрытия и может служить критерием окончания процесса травления. Наличие области резкого спада потенциала позволяет выявить длительность проведения экспериментов по определению скорости удаления покрытия гравиметрическим методом. Показано, что скорость удаления по-

крытия в указанном электролите составляет 0,22 мг/мм<sup>2</sup>·мин.

Компоненты электролита травления взаимодействуют с основными фазовыми составляющими покрытия, обеспечивая его удаление по реакциям:

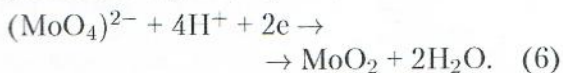


В данных реакциях азотная кислота играет роль окислителя, а соляная кислота в основном определяет pH раствора.

После удаления покрытия величина электродного потенциала поверхности сохраняется практически неизменной (участок c–d). Дополнительные эксперименты позволили установить, что на данном участке величина потенциала  $E$  совпадает со значением, полученным при измерении потенциала поверхности сплава без покрытия. Исходя из этого следует полагать, что продукты реакции не оказывают влияния на физико-химическое состояние поверхности сплава.

Рассмотрим влияние добавки гептамолибдата аммония на изменение величины электродного потенциала поверхности в ходе обработки (рис. 1, кривые 2 и 3). При введении (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> в базовый раствор в количестве 60 и 120 г/л кривые «электродный потенциал–время» имеют вид, аналогичный кривой 1. Однако момент резкого спада электродных потенциалов наблюдается раньше, что свидетельствует об увеличении скорости удаления покрытия. Эксперименты показали, что скорость возрастает в 4 и 6 раз для указанных концентраций добавок гептамолибдата аммония соответственно. Для объяснения полученных данных были использованы следующие положения. Величина pH исследуемых растворов составляет 0,9–1. Авторами работы [3] отмечается, что при pH ≤ 1 образуется трехокись молибдена, которая при взаимодействии с соляной кислотой превращается в соединение H<sub>2</sub>[MoO<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>]. Далее в результате гидролиза получается молибденовая кислота H<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O. При смешивании молибденовой кислоты с кремниевой, полученной по реакции (5),

возможно образование 12-молибдокремниевой кислоты  $H_4[SiMo_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$ . Таким образом, можно предположить, что значительное увеличение скорости удаления покрытия связано с появлением в травильном растворе таких сильных окислителей, как  $(MoO_4)^{2-}$  и  $[SiMo_{12}O_{40}]^{4-}$  ионов. Следует отметить также, что после удаления покрытия в растворах с добавлением гептамолибдата аммония (кривые 2 и 3) наблюдается незначительный сдвиг электродных потенциалов в менее отрицательную область, что свидетельствует о слабой пассивации поверхности сплава. Эффект пассивации подтверждается измерениями электродного потенциала поверхности образцов, на которые покрытие не наносилось. В работе [4] высказано предположение, что пассивация поверхности сплава связана с формированием защитных слоев, в состав которых входят оксиды молибдена низкой валентности, образование которых возможно в результате следующей реакции:



Известно также [3], что оксид  $MoO_2$  окисляется азотной кислотой до  $MoO_3$  по реакции  $3MoO_2 + 2HNO_3 \rightarrow 3MoO_3 + 2NO + H_2O. \quad (7)$

Кроме того, как отмечалось выше, оксид  $MoO_3$  нестабилен и переходит в ион  $(MoO_4)^{2-}$ . Таким образом, пассивация за счет восстановления молибдат-ионов становится невозможной. Следует полагать, что незначительная пассивация поверхности в растворах, содержащих молибдат-ионы, может происходить за счет адсорбции  $(MoO_4)^{2-}$ .

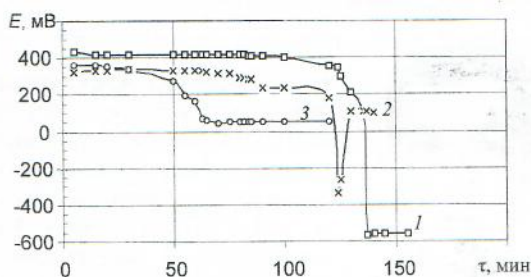
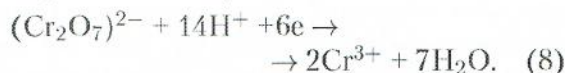


Рис. 2. Вид кривых «электродный потенциал–время» в различных растворах с базовой частью: HCl – 190 г/л и HNO<sub>3</sub> – 380 г/л: 1 – раствор без добавок; 2 – 80 г/л K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>; 3 – 160 г/л K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

Рассмотрим влияние добавки бихромата калия. Как видно из рис. 2, время полного удаления покрытия с возрастанием концентрации K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> уменьшается. Добавление бихромата калия в количестве 80 и 160 г/л при-

водит к возрастанию скорости удаления покрытия по сравнению с базовым раствором в 1,7 и 2,8 раз соответственно. Наблюдаемый рост скорости травления покрытия, вероятно, обусловлен увеличением химической активности поверхности металла за счет адсорбции бихромат-ионов двойными связями [4] и сильными окислительными свойствами используемой добавки. Процесс восстановления происходит по реакции



После удаления покрытия электродный потенциал поверхности сдвигается в область положительных значений, что может свидетельствовать о значительной пассивации поверхности сплава. Учитывая, что в данных растворах электродный потенциал поверхности после съема покрытия не совпадает с потенциалом сплава без покрытия, следует предполагать изменение физико-химического состояния поверхности. Данный факт может быть связан с образованием тонких монослоев оксохроматов Ni(CrO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, обладающих высокими защитными свойствами [5]. Конечный потенциал пассивированной поверхности мало зависит от концентрации добавки бихромата калия и равен 80 ... 100 мВ.

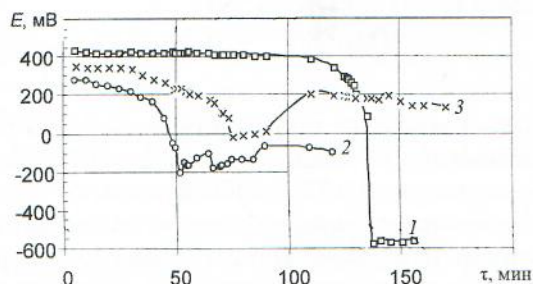


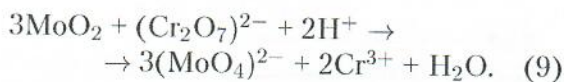
Рис. 3. Вид кривых «электродный потенциал–время» в различных растворах с базовой частью: HCl – 190 г/л и HNO<sub>3</sub> – 380 г/л: 1 – раствор без добавок; 2 – 60 г/л (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> и 80 г/л K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>; 3 – 120 г/л (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> и 160 г/л K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

Обобщая полученные данные, можно сделать вывод о том, что добавление в базовый раствор гептамолибдата аммония приводит к значительному ускорению процесса удаления покрытия без существенной пассивации поверхности сплава. Введение в раствор бихромата калия способствует несколько меньшему увеличению скорости съема покрытия, однако сопровождается сильной пассивацией поверхности сплава.

Рассмотрим совместное влияние обеих добавок (рис. 3). Как видно из рисунка, при до-

бавлении в базовый раствор 80 г/л бихромата калия и 60 г/л гептамолибдата аммония, так же как и в случае использования отдельных добавок, момент резкого спада потенциала наблюдается в области меньших времён. При дальнейшем увеличении концентрации добавок до их максимальных значений происходит сдвиг момента спада потенциала в область несколько больших времён. Данный факт согласуется со значениями скоростей удаления покрытий. При возрастании концентрации добавок сначала наблюдается увеличение скорости в 2,6 раза, а затем происходит ее снижение в 2,4 раза.

Предполагалось, что введение обеих добавок, обладающих сильными окислительными свойствами, приведет к более значительному возрастанию скорости съема покрытия. Однако подобного не наблюдалось. По-видимому, в данном случае происходят следующие явления. Действие добавок описывается реакциями (6) и (8). Выше указывалось, что продукты восстановления бихромат-ионов способствуют пассивации поверхности сплава за счет образования монослоев  $Ni(CrO_2)_2$ . Следует учесть также, что оксид  $MoO_2$  окисляется не только азотной кислотой (7), но и бихромат-ионами по следующей реакции:



Одновременное протекание реакций (7) и (9) возможно в связи с тем, что их ЭДС равны и составляют 0,72 В. Образующиеся ионы  $Cr^{3+}$  вызывают дополнительную пассивацию поверхности сплава. Данный факт подтверждается значением электродного потенциала поверхности сплава после удаления покрытия, который при возрастании концентрации обеих добавок сдвигается в область положительных значений (рис. 3). Дополнительный эффект пассивации поверхности сплава приводит к уменьшению ЭДС коррозионных микророльванопар покрытие–подложка и снижает действие добавок как окислителей.

Таким образом, характер изменения электродных потенциалов рассматриваемой системы является не только критерием оценки времени полного съема покрытия, но и отражает в определенной степени механизм протекания процесса травления и состояние поверхности сплава после удаления покрытия. Полученная информация может быть использована при разработке ремонтной технологии по удалению алюминиевых покрытий.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Амирханова Н. А., Невьянцева Р. Р., Новикова М. К. и др.** Исследование закономерностей химического травления жаростойких покрытий с лопаток ГТД // Изв. вузов. Авиационная техника. 1997. № 1. С. 96–99.
2. **Амирханова Н. А., Невьянцева Р. Р., Быбин А. А. и др.** Об удалении алюминидного покрытия с лопаток ГТД // Защита металлов. 2003. Т. 39, № 5. С. 538–541.
3. **Рипан Р., Четяну И.** Неорганическая химия. Химия металлов. М.: Мир. 1972. Т. 2. 872 с.
4. **Розенфельд И. Л.** Ингибиторы коррозии. М.: Химия. 1975. 352 с.
5. **Коняев Б. Я.** Пассивация никеля в хроматных растворах // Защита металлов. 1997. № 6. С. 737–740.

#### ОБ АВТОРАХ



**Амирханова Наиля Анваровна**, профессор, зав. каф. общей химии УГАТУ. Дипл. химик (КГУ, 1962), канд. хим. наук, д-р техн. наук по технологии электрохимических производств (Москва, ВИАМ, 1985). Исследования в области электрохимической обработки.



**Невьянцева Римма Рахимзяновна**, доц. каф. общей химии УГАТУ. Дипл. инж.-металлург и физико-химик (Челябинск. политехн. ин-т, 1965). Канд. хим. наук по неорганической химии (защ. в ИФП СО АН СССР, 1972). Исследования в области ремонта лопаток авиационных двигателей.



**Быбин Андрей Александрович**, гл. металлург ФГУП «НПП „Мотор“». Дипл. инж. по автоматизации технологических процессов и производств (УГАТУ, 2000). Исследования и разработки в области реновационных технологий деталей ГТД и ГПА.



**Смольникова Ольга Геннадьевна**, асп. кафедры общей химии УГАТУ. Дипл. химик-технолог по технологическим процессам химических производств (УТИС, 1996). Исследования в обл. ремонта жаростойких покрытий химическими методами.