

УДК 629.7.023.224

Т.В. Павлова¹, Д.А. Добрынин¹, Т.Г. Аванесян¹, С.А. Мубояджян¹

**УДАЛЕНИЕ ЖАРОСТОЙКОГО
КОНДЕНСАЦИОННО-ДИФфуЗИОННОГО ПОКРЫТИЯ
С ПОВЕРХНОСТИ ИЗДЕЛИЙ ИЗ НИКЕЛЕВОГО СПЛАВА
ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННЫМ МЕТОДОМ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-5-90-100

Для повышения надежности и увеличения срока эксплуатации лопаток газотурбинных двигателей (ГТД) применяют жаростойкие покрытия. Повторное использование лопаток ГТД после их эксплуатации или в случае нарушения технологии нанесения защитных покрытий возможно лишь при условии удаления отработанного (дефектного) покрытия и последующей подготовки поверхности лопаток для его повторного нанесения. Приводятся основные преимущества и недостатки существующих методов удаления жаростойких покрытий. Исследовано влияние фтор-ионов, температуры электролита и рабочего напряжения на кинетику электролитно-плазменной обработки образцов из никелевого сплава с жаростойким конденсационно-диффузионным покрытием. Показана перспективность применения электролитно-плазменного метода для удаления конденсационно-диффузионных покрытий. Проведено удаление отработанного жаростойкого покрытия с траптовой поверхности рабочих лопаток ГТД из никелевого сплава, с последующим восстановлением покрытия по технологии ионно-плазменного напыления.

Ключевые слова: электролитно-плазменная обработка, удаление покрытия, никелевый сплав, микроаряд, газотурбинный двигатель, фтор-ион.

T.V. Pavlova¹, D.A. Dobrynin¹, T.G. Avanesyan¹, S.A. Muboyadzhyan¹

**ELECTROLYTIC-PLASMA METHOD
OF REMOVING THE HEAT-RESISTANT COATING
FROM THE SURFACE OF NICKEL ALLOY PRODUCTS**

To increase the reliability and increase the service life of gas turbine engine (GTE) blades, heat-resistant coatings are used. Reuse of GTE blades after their use or in case of violation of the technology of applying protective coatings is possible only if the used (defective) coating is removed and the surface preparation of the blades is processed for its repeated application. The paper presents the main advantages and disadvantages of alternative methods for removing heat-resistant coatings. The influence of fluorine ions, the temperature of electrolytic-plasma treatment of samples from the nickel alloy with a heat-resistant coating. The prospects of using the electrolyte-plasma method for removing condensation-diffusion coatings are shown. The used heat-resistant coating was removed from the nickel alloy working blades, with the subsequent restoration of the coating using ion-plasma spraying technology.

Keywords: electrolyte-plasma treatment, coating removal, nickel alloy, microdischarge, gas turbine engine, fluorine ion.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

Одним из основных параметров газотурбинных двигателей (ГТД) является отношение их тяги к массе. Для повышения данного показателя разрабатывают новые сплавы с меньшей плотностью и более высокими рабочими температурами с учетом необходимых критериев прочностных характеристик [1, 2]. Вместе с тем для увеличения срока эксплуатации газотурбинных двигателей и повышения их надежности используют защитные покрытия [3–6]. Наиболее сложными и дорогими деталями ГТД являются лопатки, трудоемкость изготовления которых составляет от 25 до 35% от общей трудоемкости изготовления двигателя. При эксплуатации газотурбинного двигателя лопатки подвергаются газэрозионному износу, сопровождающемуся высокотемпературной газовой коррозией, усиливающейся под воздействием продуктов сгорания топлива, в частности, соединений серы [7, 8]. Вместе с тем лопатки ГТД имеют достаточный запас прочностных характеристик, обуславливающих целесообразность их повторного использования при условии удаления отработанного покрытия без нарушения геометрической формы изделий и возможности повторного нанесения защитных покрытий [9].

Используемые в настоящее время методики по подготовке поверхности для повторного нанесения защитных покрытий основаны на предварительной очистке лопаток ГТД от продуктов сгорания топлива, удалении защитных покрытий и финишной обработке поверхности. Как правило, продукты сгорания топлива удаляются с поверхности лопаток ГТД механическим методом. Для удаления защитных покрытий используют механические, физические, химические и электрохимические методы: пескоструйную обработку; автоклавную обработку при повышенных температурах и давлениях; фторуглеродную очистку, разработанную и запатентованную фирмой Dayton US4188237 [10]; обработку поверхности в расплавах и растворах, содержащих соли плавиковой кислоты US6238743 [11]; обработку поверхности в растворах на основе сильных кислот US1784661 [12] и др.

В России наиболее распространенными являются химические методы удаления покрытий. В АО «НПЦ газотурбостроения «Салют» разработан способ обработки поверхности изделия с остатками защитного покрытия (патент RU2367554 [13]), продуктами высокотемпературного окисления и сульфидной коррозии в расплаве бифторида калия (KHF_2) с последующей гидротермической обработкой в растворе щелочей (NaOH , KOH) при температуре 350–450°C. Помимо агрессивности электролита, недостатком данного способа является использование дорогостоящего оборудования. В патенте RU1324344 [14] ФГБОУ ВО «Уфимский государственный авиационный технический университет» предложен раствор на основе азотной кислоты с добавкой соляной кислоты и ингибиторов коррозии. Способ позволяет проводить равномерную очистку поверхности лопаток от покрытий, почти не оказывая воздействия на основу благодаря пассивирующему действию хромат- и молибдат-ионов. К сожалению, данный способ характеризуется малым сроком эксплуатации раствора и требует использования дорогостоящего оборудования для снижения влияния вредных компонентов на окружающую среду. В патенте RU2094546 [15] предложен электрохимический способ удаления жаростойких и износостойких покрытий – удаление покрытий проводят в нагретом до 50–90°C электролите, содержащем аммонийную соль, добавку неорганической соли и органическую добавку при анодной поляризации изделий. Основным недостатком данного способа является его низкая избирательность и, как следствие, высокая шероховатость получаемой поверхности.

Среди зарубежных организаций наибольшим количеством патентов в области удаления жаростойких покрытий обладает фирма General Electric, при этом большая часть патентов относится к химическому методу удаления покрытий. Так, для удаления отработанных жаростойких покрытий с лопаток ГТД в патентах US6953533 [16], US7008553 [17], US5944909 [18] указаны растворы, содержащие минеральные кислоты:

H_xAF_6 (A: Si, Ge, Ti, Zr, Al, Ga), HNO_3 , HCl , H_3PO_4 , при содержании кислот в растворе – до 80% (по массе). Использование растворов на основе агрессивных кислот для удаления жаростойких покрытий не экологично и требует больших экономических затрат на их нейтрализацию. В патенте US6955308 [19] рассматривается механический способ удаления покрытий, заключающийся в воздействии на покрытие направленной струи жидкости (воды) под давлением ~ 2763 ат (276,3 МПа), содержащей абразивные частицы. Избирательность способа основана на различии плотностей покрытия и материала основы, а также возможности изменения угла потока жидкости и исходного давления. Аналогичная разработка изложена в патенте компании Huffman Corporation US6905396 [20], в котором исходное давление струи жидкости находится в довольно широком диапазоне 340–3743 ат (34–374,3 МПа). Недостатком механического метода удаления покрытий является сложность подбора режима при обработке тонкостенных изделий, а также необходимость применения дорогостоящего оборудования с числовым программным управлением, без которого производительность таких методов крайне низка. Компания United Technologies Corporation разработала патент US8859479 [21] на химический метод удаления жаростойких покрытий системы $MCrAlY$ в растворах на основе серной, соляной, фосфорной и плавиковой кислот или их смесей, в присутствии катионов Fe^{3+} в количестве 5,5–6,5 г/л. При этом авторы исключают присутствие воды, даже в очень незначительных количествах, что создает дополнительные трудности.

В патенте компании Siemens AG US6660102 [22] описан двухстадийный способ удаления жаростойких покрытий системы $MCrAlY$. Внешнюю часть покрытия – от 70 до 95% общей толщины покрытия – удаляют при помощи гидроабразивной обработки при исходном давлении струи 9,8–98 ат (0,98–9,8 МПа), а оставшуюся часть покрытия удаляют в растворе соляной кислоты.

Компания MAN Diesel&Turbo SE, являющаяся одним из крупнейших производителей газовых турбин в области промышленного получения электроэнергии, получила патент US7736704 [23] на способ удаления покрытий, заключающийся в газовом алитировании обедненного алюминием покрытия системы $MCrAlY$. В результате алитирования над диффузионным слоем покрытия образуется хрупкий слой β -NiAl, который удаляют потоком воздуха, содержащим твердые частицы абразива. Оставшийся диффузионный слой удаляют при помощи абразивной обработки и шлифования. Аналогичный способ описан в патенте US6036995 [24], принадлежащем компании Sermatech International Inc.

В XXI веке особого внимания удостоился метод получения покрытий широкого профиля и обработки поверхности, называемый в научно-технической литературе микродуговым оксидированием или плазменно-электролитическим оксидированием, а в последнее время именуемый электролитно-плазменной обработкой поверхности. Авторы книги [25] приводят результаты их экспериментальной работы и различные режимы при применении метода электролитно-плазменной обработки – в частности, при подготовке поверхности вентильных металлов и сталей. Так, обработку поверхности изделий из стали марки 65Г со следами минеральных масел, ржавчины, окалина производили при анодной поляризации обрабатываемого изделия при высоких напряжениях – от 220 В и более, в зависимости от состава и температуры раствора. В качестве рабочего раствора авторы работы [25] использовали водные растворы неорганических солей аммония и щелочных металлов, минеральных кислот и их комбинаций. Указано, что после 4 мин обработки удалялись все виды загрязнений, а при низкой степени загрязнения время обработки составляло 1–2 мин, в случае жиромасляных пятен было достаточно 30 с.

Сравнительный анализ традиционных методов удаления отработавших покрытий и подготовки поверхности под их повторное нанесение показал, что метод электролитно-плазменной обработки отличают высокая производительность, высокое качество обработанной поверхности, отсутствие внедрения частичек абразива, отсутствие

необходимости обезжиривания поверхности и других промежуточных этапов подготовки, а также экологичность метода, характеризующаяся использованием водных растворов неорганических солей малых концентраций. К недостаткам данного метода относят невозможность обработки внутренних полостей деталей малых размеров со сложной геометрической формой (с отверстиями, углублениями или впадинами), а также необходимость использования дорогостоящих источников тока при обработке крупногабаритных деталей.

Работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 17.3. «Многослойные жаростойкие и теплозащитные покрытия, наноструктурные упрочняющие коррозионные и коррозионностойкие, износостойкие, антифреттинговые покрытия для защиты деталей горячего тракта и компрессора ГТД и ГТУ» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [2].

Материалы и методы

Удаление покрытий с образцов и лопаток ГТД осуществляли электролитно-плазменным методом на установке с инверторным источником питания (рис. 1). Инвертор электрического смещения ELB-50/400 снабжен ключом дугогашения ELS-50/650, который обеспечивает работу инвертора в импульсном и стационарном режиме и срабатывает при резком увеличении тока в цепи, что позволяет предотвратить переход разряда из слаботоочного режима в сильноточный. Процесс электролитно-плазменного удаления покрытия проводили в импульсном режиме.



Рис. 1. Лабораторная установка электролитно-плазменной обработки поверхности:

1 – технологическая ванна; 2 – система охлаждения и фильтрации электролита; 3 – инверторный источник питания; 4 – подъемный механизм

Образцы и рабочие лопатки ГТД изготавливали из жаропрочного никелевого сплава. Форма образцов – прямоугольный параллелепипед с линейными размерами 80×23×5 мм с закругленными гранями, радиус закругления 1,5 мм. Конденсационно-диффузионное покрытие наносили на образцы и лопатки ГТД ионно-плазменным методом на установке типа МАП-3.

Перед удалением отработанного покрытия с трактовой поверхности лопаток ГТД проводили пескоструйную обработку внешней поверхности лопаток для удаления продуктов сгорания топлива. В качестве абразива использовали электрокорунд со средней фракцией 100 мкм, удаление оксидов проводили при давлении 4,5–5 ат (0,45–0,5 МПа).

Электролитно-плазменную обработку образцов проводили при их катодной поляризации – к образцам подключали отрицательный полюс источника напряжения, а к расположенным по периметру ванны электродам из нихрома – положительный. Электролитно-плазменную обработку лопаток проводили как при анодной, так и при катодной поляризации.

Для измерения толщины покрытия и оценки равномерности его удаления проводили металлографический анализ с использованием просвечивающего микроскопа Olympus SZX7, растрового микроскопа FEI Inspect F50 и оптического микроскопа Olympus GX500 с системой анализа изображений SIAMS.

Массу образцов измеряли на аналитических весах Sartorius A200S, точность измерения составляла 0,0001 г.

Результаты и обсуждение

В данной работе проведены исследования по выбору режима электролитно-плазменного удаления отработанного жаростойкого конденсационно-диффузионного покрытия с трактовой поверхности лопаток ГТД. За основу взяты однокомпонентные электролиты, применяемые для электрохимического удаления жаростойких покрытий с поверхности никелевых сплавов – водные растворы неорганических солей с различными концентрациями, при этом второй электролит содержал фтор-ионы.

Скорость удаления покрытия оценивали гравиметрическим методом. После каждой 1 мин обработки измеряли массу образца и проводили визуальный контроль поверхности на предмет появления дефектов поверхности из-за неравномерности удаления покрытия. Результаты исследования скорости удаления покрытия с поверхности образцов в зависимости от его состава и концентрации электролита представлены в таблице.

**Скорости удаления покрытия с поверхности образцов
в зависимости от его состава и концентрации электролита**

Условный номер раствора	Концентрация электролита, % (по массе)	Средняя скорость удаления части покрытия, мг/(см ² ·мин)	
		конденсационной	диффузионной
1	3	0,01	0,01
	5	0,01	0,02
	7	Процесс не идет	
2	3	0,5	0,7
	5	1,0	1,2
	7	Процесс не идет	
3	3	0,3	0,4
	5	0,4	0,6
	7	Процесс не идет	
4	3	0,1	0,08
	5	Процесс не идет	
	7	Процесс не идет	

Установлено, что наибольшая скорость удаления конденсационно-диффузионного покрытия достигается в электролите 2, содержащем фтор-ионы, и составляет ~1,5 мкм/мин.

Следует отметить, что для увеличения скорости удаления покрытия необходимо вести процесс при анодной поляризации образцов (изделий), что связано с дополнительным электрохимическим растворением электропроводящего покрытия (анодное травление покрытия). Вместе с тем при анодной поляризации происходит электрохимическое растворение и самой подложки. Напряженность поля на краях, выступах и острых кромках значительно больше напряженности поля на остальных частях изделия, что приводит к неравномерному удалению покрытия и изменению геометрической формы самих изделий. Такой же эффект наблюдается при значительной кривизне обрабатываемых деталей

из-за экранирующего влияния частей изделия друг на друга. Данный недостаток устраняется проведением процесса при катодной поляризации изделий или применением вспомогательных электродов, «выравнивающих» плотность тока и скорость удаления покрытий на различных участках изделия.

При исследовании влияния температуры электролита на скорость удаления покрытия установлено, что начальное повышение температуры электролита почти не влияет на скорость удаления покрытия, а дальнейшее ее повышение приводит к снижению скорости удаления покрытия. При температурах электролита, близких к температуре кипения, происходит повреждение поверхности образца.

Исследование по влиянию напряжения на скорость удаления покрытия проводили с шагом 40 В в электролите, содержащем фтор-ионы. На рис. 2 представлены микрошлифы образцов после 35 мин обработки электролитно-плазменным методом при различных значениях напряжений. При минимальном рабочем напряжении проведения процесса электролитно-плазменной обработки (рис. 2, а), оставшаяся толщина покрытия составила ~44 мкм, а скорость удаления покрытия – около 0,6 мкм/мин. При увеличении напряжения на 40 В, оставшаяся толщина покрытия составила в среднем 15 мкм, а скорость удаления покрытия – около 1,4 мкм/мин (рис. 2, б). Проведение процесса при более высоком напряжении приводило к увеличению мощности микроразрядов на поверхности обрабатываемого образца, появлению многочисленных участков эрозионного разрушения и непригодности поверхности изделия для повторного нанесения покрытия (рис. 2, в).

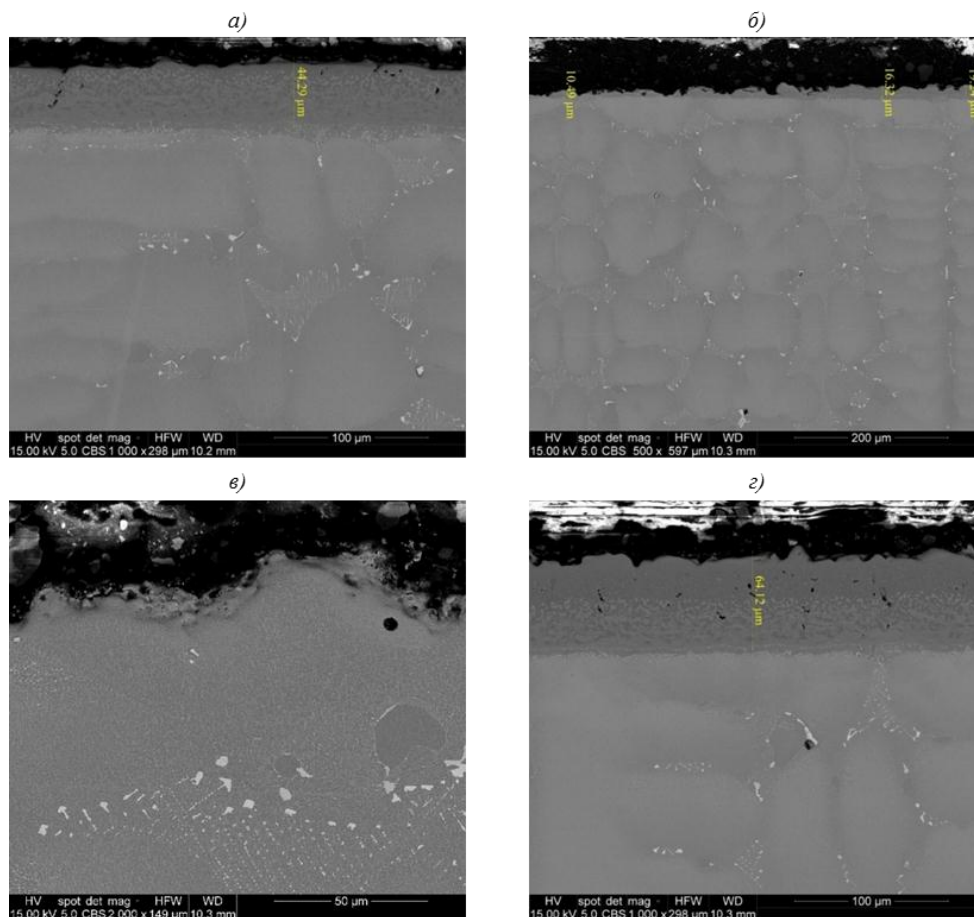


Рис. 2. Микрошлифы образцов после 35 мин проведения электролитно-плазменной обработки при различных напряжениях (а–в) и в исходном состоянии (г)

На рис. 3 представлены микрошлифы образцов из никелевого сплава после удаления жаростойкого конденсационно-диффузионного покрытия электролитно-

плазменным методом при оптимальном режиме, обеспечивающем приемлемый уровень шероховатости поверхности и удовлетворительную скорость удаления покрытия.

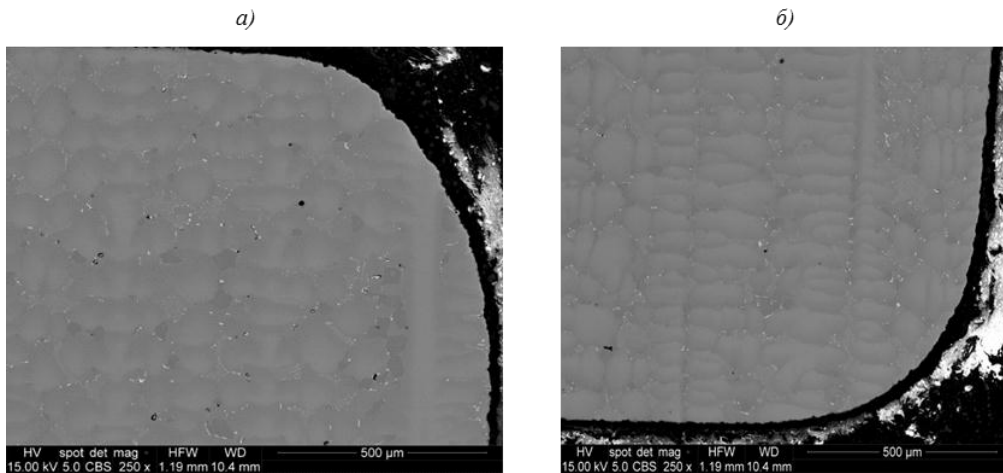


Рис. 3. Микрошлифы образцов после удаления покрытия

Внешний вид рабочей лопатки из никелевого сплава до и после удаления отработанного покрытия приведен на рис. 4.

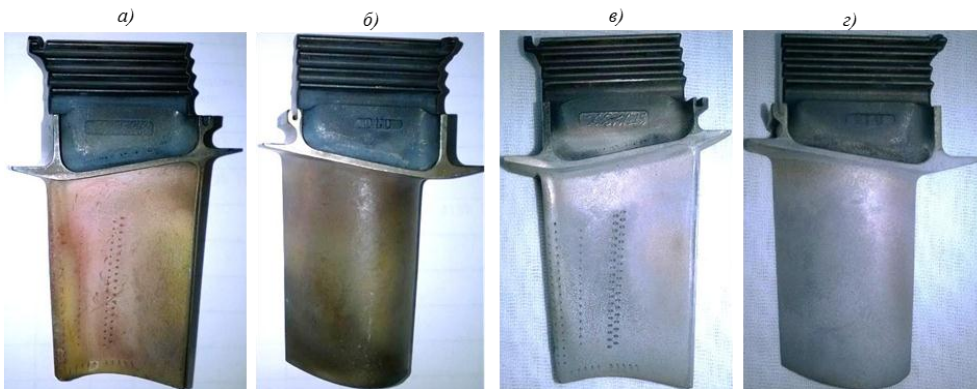


Рис. 4. Внешний вид лопаток до (а, б) и после (в, г) удаления покрытия

С целью удаления остатков покрытия и подготовки трактовой поверхности лопаток к повторному нанесению жаростойкого конденсационно-диффузионного покрытия проведена пескоструйная обработка внешней поверхности лопаток. Внешний вид лопатки после пескоструйной обработки приведен на рис. 5.

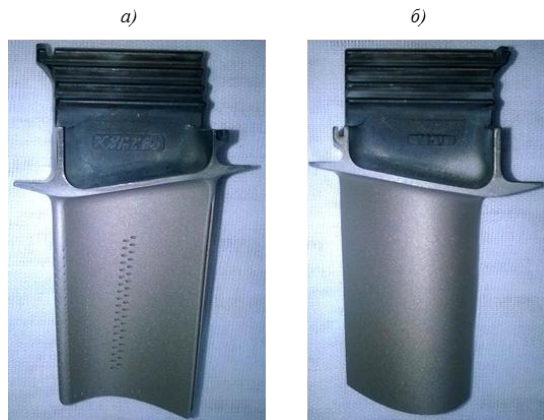


Рис. 5. Внешний вид лопаток после пескоструйной обработки

По результатам металлографических исследований (рис. 6–8) по высоте пера лопатки (низ, середина, верх пера) трактовая поверхность рабочей лопатки из никелевого сплава полностью очищена от остатков покрытия после пескоструйной обработки.

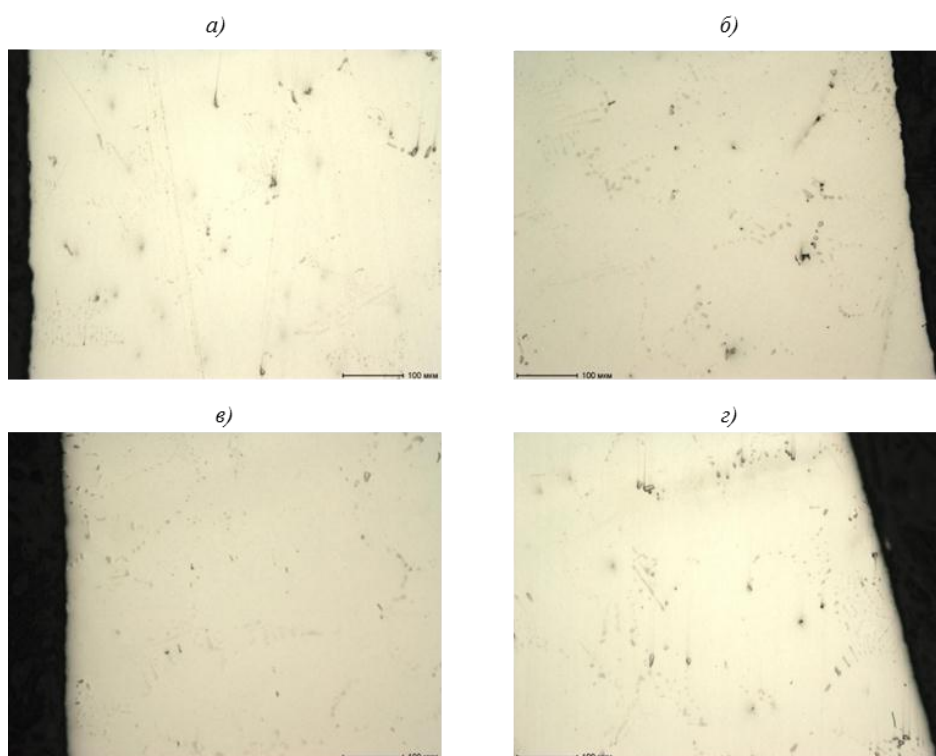


Рис. 6. Микрошлифы ($\times 200$) лопатки (низ пера):
а, б – корыто; в, г – спинка

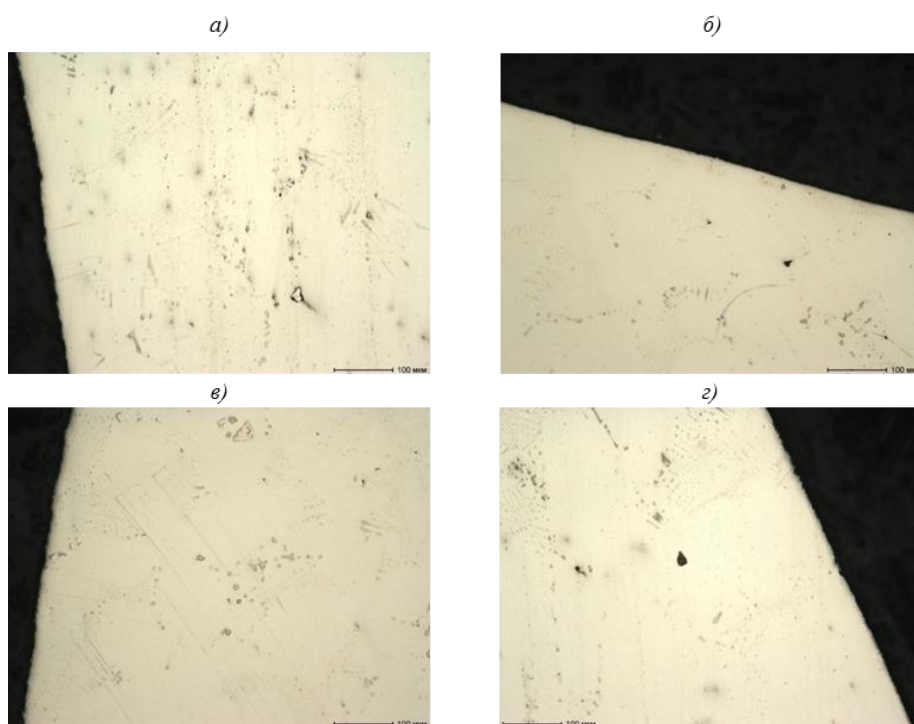


Рис. 7. Микрошлифы ($\times 200$) лопатки (середина пера):
а, б – корыто; в, г – спинка

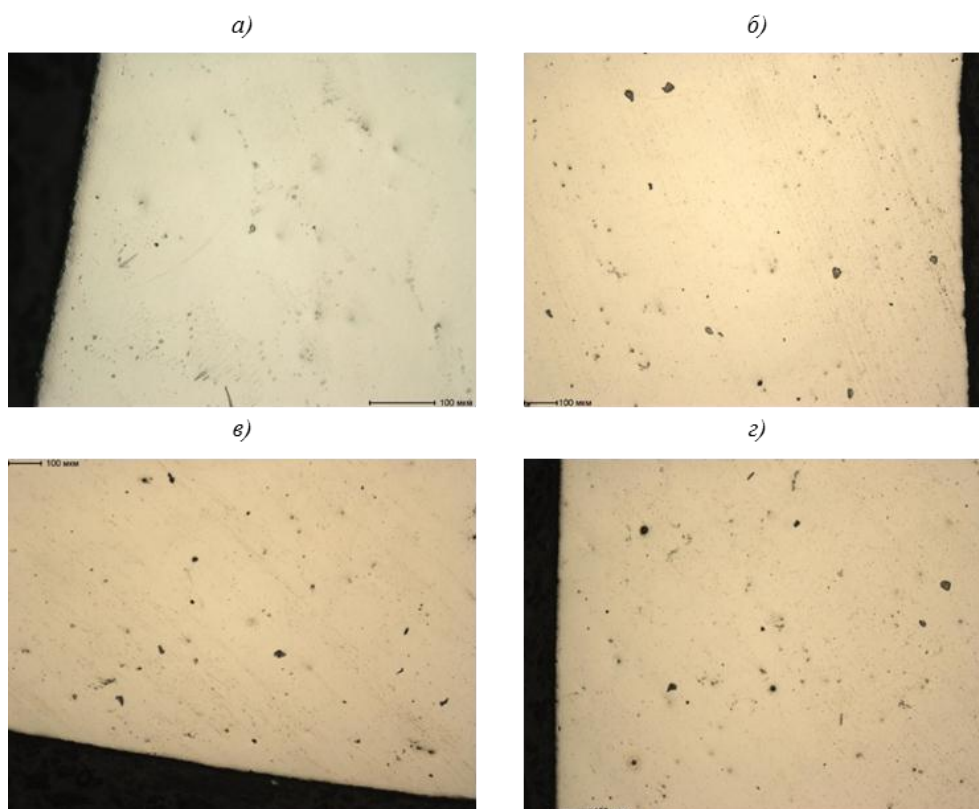


Рис. 8. Микрошлифы лопатки (верх пера):
а, б – корыто (а – $\times 200$; б – $\times 100$); в, г – спинка ($\times 100$)

Нанесение конденсационно-диффузионного покрытия на трактовую поверхность рабочих лопаток после удаления покрытия и подготовки поверхности проводили на ионно-плазменной установке типа МАП-3.

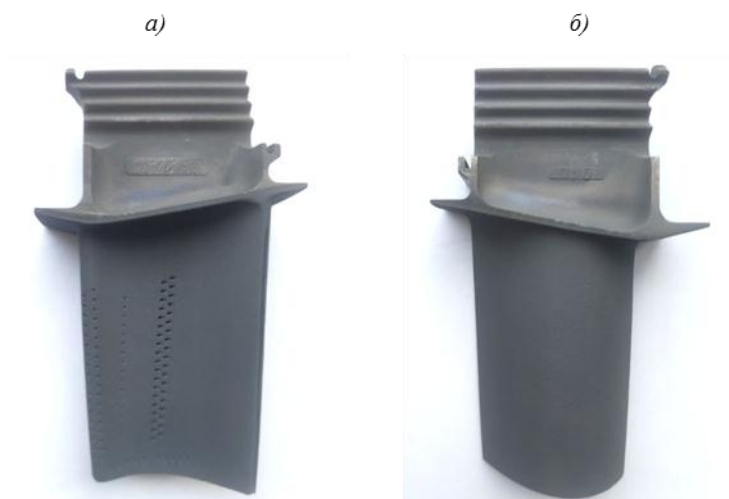


Рис. 9. Внешний вид рабочей лопатки из никелевого сплава с конденсационно-диффузионным покрытием

Внешний вид рабочей лопатки из никелевого сплава после проведения работ по удалению и повторному нанесению жаростойкого конденсационно-диффузионного покрытия ионно-плазменным методом приведен на рис. 9.

Заключения

Из полученных результатов следует, что на кинетику процесса электролитно-плазменного удаления жаростойкого конденсационно-диффузионного покрытия с поверхности изделий из никелевого сплава существенное влияние оказывают:

– наличие фтор-ионов, позволяющих значительно увеличить скорость удаления покрытия;

– температура электролита, поскольку процесс удаления покрытия возможен лишь в узком диапазоне температур, внутри которого скорость удаления покрытия почти не меняется, а при его превышении сильно возрастает неравномерность удаления покрытия, и на поверхности изделия появляются неустраняемые локальные повреждения;

– задаваемое напряжение, увеличение которого повышает мощность образующихся микроархивов и скорость удаления покрытия, но вместе с тем увеличивается шероховатость основы.

По разработанному способу с трапковой поверхности лопаток из жаропрочного никелевого сплава удалено отработанное жаростойкое конденсационно-диффузионное покрытие и проведено повторное его нанесение с использованием технологии ионно-плазменного напыления. Показана перспективность метода электролитно-плазменной обработки для удаления отработанных жаростойких конденсационно-диффузионных покрытий с поверхности изделий из жаропрочного никелевого сплава, а также перспективность данного метода для продления срока службы лопаток ГТД.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Петрушин Н.В., Висик Е.М. Монокристаллический жаропрочный никелевый сплав нового поколения с низкой плотностью // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №2 (35). С. 14–25. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-2-14-25.
2. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №S. С. 7–17.
3. Каблов Е.Н., Мубояджян С.А. Жаростойкие и теплозащитные покрытия для лопаток турбины высокого давления перспективных ГТД // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №S. С. 60–70.
4. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Медведев И.М. Обзор зарубежного опыта исследований коррозии и средств защиты от коррозии // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №2 (35). С. 76–87. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-2-76-87.
5. Каблов Е.Н., Мубояджян С.А., Будиновский С.А., Помелов Я.А. Ионно-плазменные защитные покрытия для лопаток газотурбинных двигателей // *Конверсия в машиностроении*. 1999. №2. С. 42–47.
6. Мубояджян С.А., Александров Д.А., Горлов Д.С., Егорова Л.П., Булавинцева Е.Е. Защитные и упрочняющие ионно-плазменные покрытия для лопаток и других ответственных деталей компрессора ГТД // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. №S. С. 71–81.
7. Каблов Д.Е., Беляев М.С., Сидоров В.В., Мин П.Г. Влияние примесей серы и фосфора на малоцикловую усталость монокристаллов жаропрочного сплава ЖС36-ВИ // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №4 (37). С. 25–28. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-4-25-28.
8. Каблов Д.Е., Сидоров В.В., Будиновский С.А., Мин П.Г. Влияние примеси серы на жаростойкость монокристаллов жаропрочного сплава ЖС36-ВИ с защитным покрытием // *Авиационные материалы и технологии*. 2016. №1 (40). С. 20–23. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-1-20-23.
9. Каблов Е.Н., Мубояджян С.А., Будиновский С.А., Ягодкин Ю.Д. Перспективы применения ионно-плазменной технологии высоких энергий для межресурсного ремонта лопаток турбин // *Авиационные материалы и технологии*. 2002. №1. С. 6–13.

10. Method for cleaning metal parts with elemental fluorine: pat. US4188237A; publ. 02.02.78.
11. Method of removing a thermal barrier coating: pat. US6238743B1; publ. 20.01.00.
12. Shoe form: pat. US1784661A; publ. 24.10.29.
13. Способ ремонта лопаток турбины газотурбинного двигателя: пат. 2367554 Рос. Федерация; опубл. 08.08.07.
14. Раствор для удаления алюминийсодержащих многокомпонентных жаростойких покрытий с никелевых сплавов: пат. 1324344 Рос. Федерация; опубл. 07.09.85.
15. Способ удаления покрытия с металлической подложки: пат. 2094546 Рос. Федерация; опубл. 04.03.95.
16. Process for removing chromide coatings from metal substrates, and related compositions: pat. US6953533B2; publ. 16.06.03.
17. Method for removing aluminide coating from metal substrate and turbine engine part so treated: pat. US7008553B2; publ. 09.01. 03.
18. Method for chemically stripping a cobalt-base substrate: pat. US5944909A; publ. 02.02.98.
19. Process of selectively removing layers of a thermal barrier coating system: pat. US6955308B2; publ. 23.06.03.
20. Method of removing a coating from a substrate: pat. US6905396B1; publ. 20.11.03.
21. Chemical stripping composition and method: pat. US8859479B2; publ. 26.09.11.
22. Method of decoating a turbine blade: United States paten US6660102B2; publ. 27.12.00.
23. Process for applying a protective layer: pat. US7736704B2; publ. 15.09.04.
24. Method for removal of surface layers of metallic coatings: pat. US6036995A; publ. 31.01.97.
25. Куликов И.С., Ващенко С.В., Каменев А.Я. Электролитно-плазменная обработка материалов. Минск: Белорусская наука, 2010. 232 с.