

УДК 66.017

*Д.А. Добрынин¹, И.В. Яцюк¹, О.Н. Доронин¹***УДАЛЕНИЕ УПРОЧНЯЮЩИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ НИТРИДОВ ТИТАНА И ЦИРКОНИЯ С ПОВЕРХНОСТИ ДЕТАЛЕЙ ИЗ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-11-113-121

Приведен обзор способов химического и электрохимического удаления упрочняющих покрытий на основе нитридов титана (TiN) и циркония (ZrN) с поверхности деталей из различных материалов, которые могут быть использованы для удаления дефектных и отработанных покрытий с поверхности лопаток компрессора и других деталей газотурбинных двигателей (ГТД) из титановых сплавов. Показаны основные недостатки описанных способов применительно к удалению упрочняющих покрытий с поверхности лопаток компрессора и других деталей ГТД из титановых сплавов. С учетом недостатков имеющихся способов, во ФГУП «ВИАМ» разработаны эффективные способы химического удаления упрочняющих покрытий на основе нитридов титана и циркония с поверхности деталей из титановых сплавов и даны рекомендации по контролю полноты удаления покрытий.

Ключевые слова: химическое и электрохимическое удаление покрытий, упрочняющее покрытие, нитрид титана, нитрид циркония, титановый сплав.

*D.A. Dobrynin¹, I.V. Iatsyuk¹, O.N. Doronin¹***REMOVAL OF HARDENING COATINGS BASED ON TITANIUM NITRIDE AND ZIRCONIUM NITRIDE FROM THE SURFACE OF PARTS MADE OF TITANIUM ALLOYS**

Provides an overview of the methods of chemical and electrochemical removal of hardening coatings based on titanium nitride (TiN) and zirconium nitride (ZrN) from the surface of parts made of various materials that can be used to remove defective and waste coatings from the surface of compressor blades and other parts of gas turbine engines (GTE) from titanium alloys. The main disadvantages of the described methods are shown in relation to the removal of hardening coatings from the surface of compressor blades and other GTE parts made of titanium alloys. Taking into account the shortcomings of the available methods, FSUE «VIAM» has developed effective methods for chemical removal of hardening coatings based on titanium nitride and zirconium nitride from the surface of parts made of titanium alloys, and recommendations are given for controlling the completeness of removal of coatings.

Keywords: chemical and electrochemical removal of coatings, hardening coating, titanium nitride, zirconium nitride, titanium alloy.

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

Защитные упрочняющие покрытия из нитридов титана и циркония на лопатках компрессора и других деталях газотурбинных двигателей (ГТД) [1–7], как правило, при эксплуатации подвергаются физико-химическому воздействию: эрозионному разрушению песчаной пылью и газовой коррозии при сгорании топлива. Лопатки компрессора

с отработанным или дефектным упрочняющим покрытием могут быть повторно использованы после ремонта [8], включающего удаление дефектных слоев покрытия или покрытия целиком, подготовку поверхности лопатки под повторное нанесение покрытия и непосредственно процесс нанесения покрытия с последующим контролем качества нанесенного покрытия. Для удаления покрытий используют механический, химический и электрохимический методы. Восстановление покрытий производят по серийным технологиям предприятий отрасли.

В России наиболее распространенными способами удаления упрочняющих покрытий из нитридов титана и циркония с поверхности лопаток компрессора и других деталей ГТД из титановых сплавов являются химический и электрохимический методы с использованием растворов и электролитов на основе неорганических кислот и гидроксидов щелочных металлов.

В Уфимском государственном авиационном техническом университете (УГАТУ) разработана технология химического удаления упрочняющего покрытия на основе нитрида титана с поверхности лопаток компрессора ГТД из титановых сплавов в растворе на основе плавиковой и азотной кислот с добавкой ингибитора травления фениламина при комнатной температуре [9]. Длительность обработки зависит от толщины удаляемого покрытия. По окончании обработки лопатку погружают в щелочной раствор для нейтрализации остатков кислотного раствора, промывают в горячей и холодной воде и подвергают очистке щеткой от продуктов травления покрытия. Высокое содержание плавиковой кислоты в растворе позволяет проводить процесс с большой скоростью, однако при этом значительно повышается скорость травления материала основы, в результате чего возможно растравливание материала лопатки и изменение ее геометрических параметров, приводящее к браку.

В ПАО «Химпром» (г. Новочебоксарск) разработана двухстадийная технология удаления упрочняющего покрытия на основе нитрида титана с поверхности деталей из нержавеющей стали [10]. На первой стадии проводят кратковременную электрохимическую обработку деталей в электролите на основе гидроксида калия при комнатной температуре, на второй стадии обработанное покрытие подвергают химическому травлению в горячем растворе серной кислоты. Недостатком технологии является ее многостадийность, из-за чего значительно повышается трудоемкость процесса удаления покрытия.

На Московском машиностроительном предприятии (ММП) им. В.В. Чернышева разработана технология двухстадийного удаления упрочняющего покрытия на основе нитрида циркония с поверхности лопаток ГТД из титановых сплавов [11]. На первой стадии проводят травление покрытия в растворе на основе азотной кислоты с добавкой плавиковой кислоты и хромового ангидрида, на второй стадии – удаление продуктов травления покрытия в торовой вибрационной установке путем обработки керамическими гранулами. Недостатками указанного способа являются существенная продолжительность и многостадийность процесса, в результате чего значительно повышается трудоемкость процесса удаления покрытия.

В УГАТУ предложены составы растворов на основе плавиковой, азотной, соляной и фосфорной кислот для химического удаления упрочняющих покрытий на основе нитридов титана и циркония с поверхности лопаток компрессора ГТД из сталей при комнатной температуре [12, 13]. Недостатками указанного способа являются многокомпонентность растворов для удаления покрытий, сложность их составления и корректирования и неприменимость данного способа для удаления покрытия из нитридов титана и циркония с поверхности лопаток компрессора из титановых сплавов.

В работе [14] описан способ химического удаления упрочняющего покрытия на основе нитрида титана с поверхности деталей из различных материалов в растворе на основе перманганата калия и гидроксида калия (натрия) при комнатной температуре. Недостатком указанного способа является его значительная продолжительность.

На ММП им. В.В. Чернышева разработан способ удаления упрочняющих покрытий на основе нитридов титана и циркония с поверхности лопаток компрессора ГТД из титановых сплавов и жаропрочных сталей сильноточным импульсным электронным пучком микросекундной длительности в рабочей камере сильноточного электронного ускорителя [15]. В АО «Вакууммаш» разработан способ электролитно-плазменного удаления (разновидность способов электрохимической обработки) упрочняющих покрытий на основе нитридов титана и циркония с поверхности лопаток компрессора ГТД из титановых сплавов в электролите на основе солей плавиковой кислоты при высоких рабочем напряжении и температуре электролита [16]. Основными недостатками указанных способов являются высокая стоимость и энергоемкость используемого оборудования.

На основании анализа научно-технической литературы в области удаления упрочняющих покрытий на основе нитридов титана и циркония с поверхности лопаток компрессора и других деталей ГТД, во ФГУП «ВИАМ» для разработки способов удаления упрочняющих покрытий на основе нитридов титана и циркония предложено использовать метод химической обработки в растворах на основе неорганических кислот и их солей.

В данной работе приведены результаты разработки способов химического удаления упрочняющих покрытий на основе нитридов титана и циркония с поверхности деталей из титанового сплава ВТ6, показана возможность разработки бескислотных составов растворов для удаления упрочняющих покрытий.

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») [17].

Материалы и методы

В работе использовали прямоугольные образцы из титанового сплава ВТ6. Состав сплава, из которого изготовлены образцы, приведен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав сплава ВТ6 по ГОСТ 19807–91

Содержание элементов, % (по массе)										
Fe	C	Si	V	N	Ti	Al	Zr	O	H	Примесей
≤0,6	≤0,1	≤0,1	3,5–5,3	≤0,05	86,45–90,9	5,3–6,8	≤0,3	≤0,2	≤0,015	Прочих 0,3

Нанесение упрочняющих покрытий на основе нитридов титана и циркония на образцы из титанового сплава ВТ6 проводили на установке ионно-плазменного напыления покрытий МАП-3.

Для химического удаления упрочняющих покрытий на основе нитридов титана и циркония с поверхности образцов из титанового сплава ВТ6 использовали установку, разработанную во ФГУП «ВИАМ». Установка состоит из электролитической ванны, расположенной в вытяжном шкафу, системы поддержания температуры и фильтрации электролита, источника питания и может использоваться для проведения химических, электрохимических и электролитно-плазменных процессов.

Металлографические исследования для оценки толщины нанесенных упрочняющих покрытий на основе нитридов титана и циркония на образцы из титанового сплава ВТ6 и полноты удаления упрочняющих покрытий с поверхности образцов проводили на металлографическом микроскопе Olympus GX51 с цифровой системой обработки изображений при увеличениях ×500 и ×1000.

Металлофизические исследования поверхности образцов из титанового сплава ВТ6 после удаления упрочняющих покрытий на основе нитридов титана и циркония проводили на растворе электронном микроскопе JSM 6490LV с приставкой для рентгеноспектрального микроанализа INCA x-sight.

Результаты и обсуждение

На образцы из титанового сплава ВТ6 по технологии ионно-плазменного напыления на установке МАП-3 наносили упрочняющие покрытия на основе нитридов титана и циркония.

По результатам металлографических исследований средняя толщина покрытий на основе нитридов титана и циркония составляет 5 и 30 мкм соответственно.

Микроструктуры образцов из титанового сплава ВТ6 с покрытиями на основе нитридов титана и циркония в исходном состоянии приведены на рис. 1.

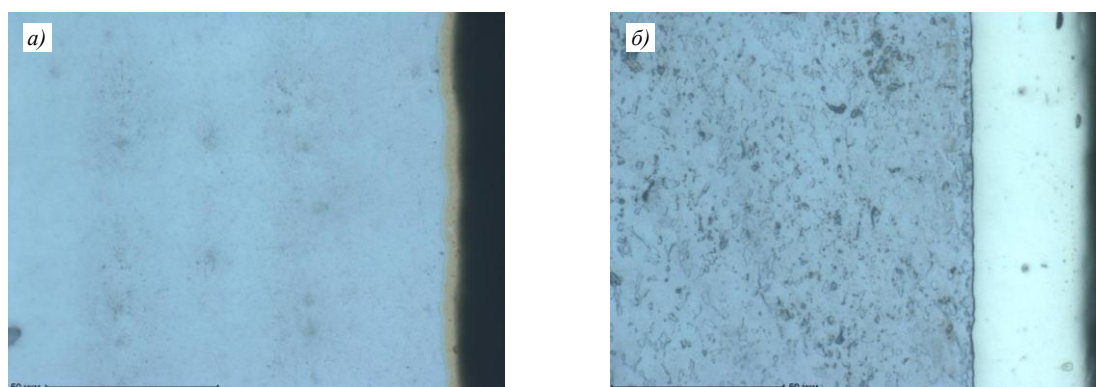


Рис. 1. Микроструктуры ($\times 1000$) образцов из сплава ВТ6 с покрытиями на основе нитридов титана (а) и циркония (б) в исходном состоянии

Разработаны составы растворов на основе неорганических кислот (кислотные) и на основе их солей (бескислотные), позволяющие проводить химическое удаление упрочняющих покрытий на основе нитридов титана и циркония с поверхности деталей из титановых сплавов с наименьшим воздействием на материал основы.

Полноту удаления покрытий контролировали визуально – по изменению окраски поверхности образцов с насыщенно золотистой (для покрытия на основе нитрида титана) и бледно-золотистой (для покрытия на основе нитрида циркония) до серебристой, а также по появлению макроструктуры материала основы.

Результаты химического удаления упрочняющего покрытия на основе нитрида титана толщиной 5 мкм с поверхности образцов из титанового сплава ВТ6 в зависимости от составов растворов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты удаления покрытия на основе нитрида титана толщиной 5 мкм		
Условный номер образца	Продолжительность удаления покрытия, мин	Состав раствора (кислотный/бескислотный)
1	29	Кислотный
2	31	Кислотный
3	30	Кислотный
4	165	Бескислотный
5	180	Бескислотный

Согласно полученным результатам, продолжительность удаления покрытия на основе нитрида титана в кислотном растворе приблизительно в 5,5 раза меньше

продолжительности удаления покрытия из нитрида титана в бескислотном растворе. При удалении покрытия в кислотном растворе необходимо строго соблюдать продолжительность выдержки образца в растворе, так как при передержке образца возможен сьем материала основы, приводящий к браку.

Внешний вид поверхности образцов из титанового сплава ВТ6 до и после удаления покрытия на основе нитрида титана толщиной 5 мкм в кислотном и бескислотном растворах приведен на рис. 2. На рис. 3 приведены микроструктуры образцов после химического удаления покрытия на основе нитрида титана в кислотном и бескислотном растворах.

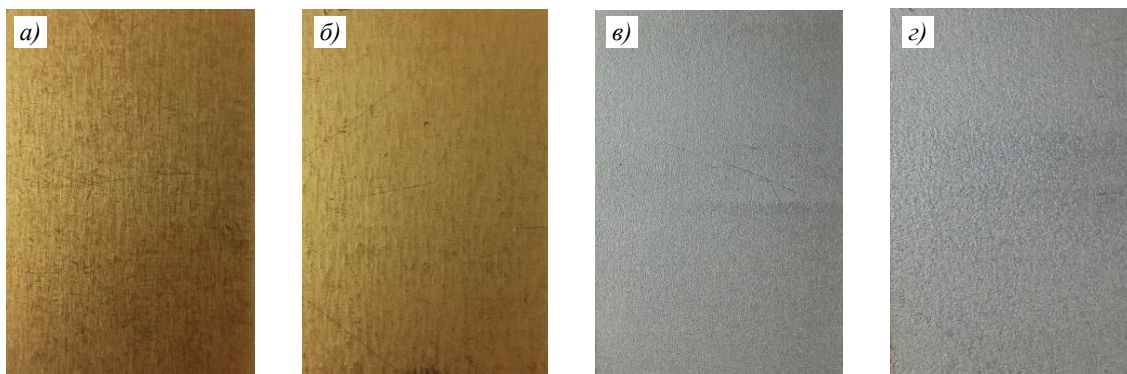


Рис. 2. Внешний вид поверхности образцов из сплава ВТ6 до (а, б) и после (в, з) удаления покрытия на основе нитрида титана в кислотном (в) и бескислотном (з) растворах

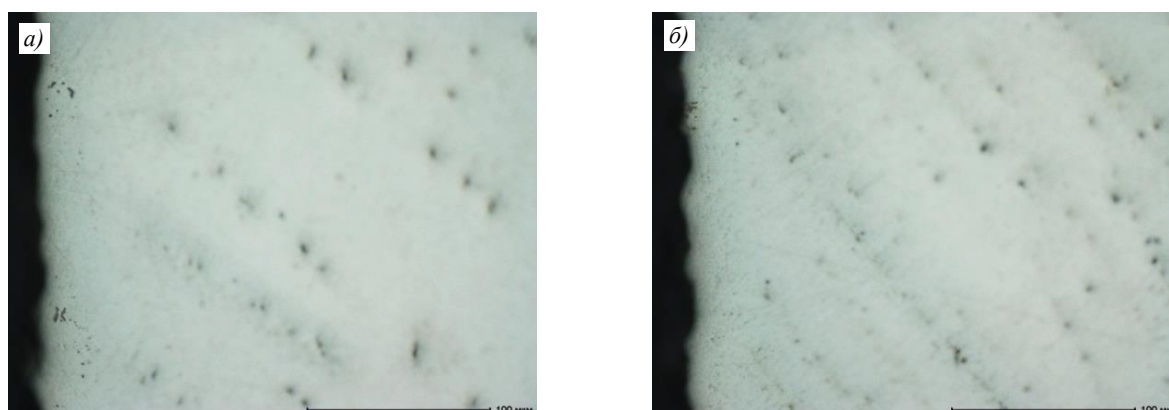


Рис. 3. Микроструктуры ($\times 500$) образцов после химического удаления покрытия на основе нитрида титана в кислотном (а) и бескислотном (б) растворах

На рис. 4 приведены результаты качественного рентгеноспектрального анализа поверхности образцов из титанового сплава ВТ6 после химического удаления покрытия на основе нитрида титана в кислотном и бескислотном растворах соответственно, согласно которым химический состав поверхности образцов после удаления покрытия соответствует составу сплава.

По результатам металлографических и металлофизических исследований установлено, что покрытие на основе нитрида титана толщиной 5 мкм с поверхности образцов из титанового сплава ВТ6 удалено, а материал основы имеет ровную поверхность без следов растравливания.

Результаты химического удаления упрочняющего покрытия на основе нитрида циркония толщиной 30 мкм с поверхности образцов из титанового сплава ВТ6 в зависимости от составов растворов приведены в табл. 3.

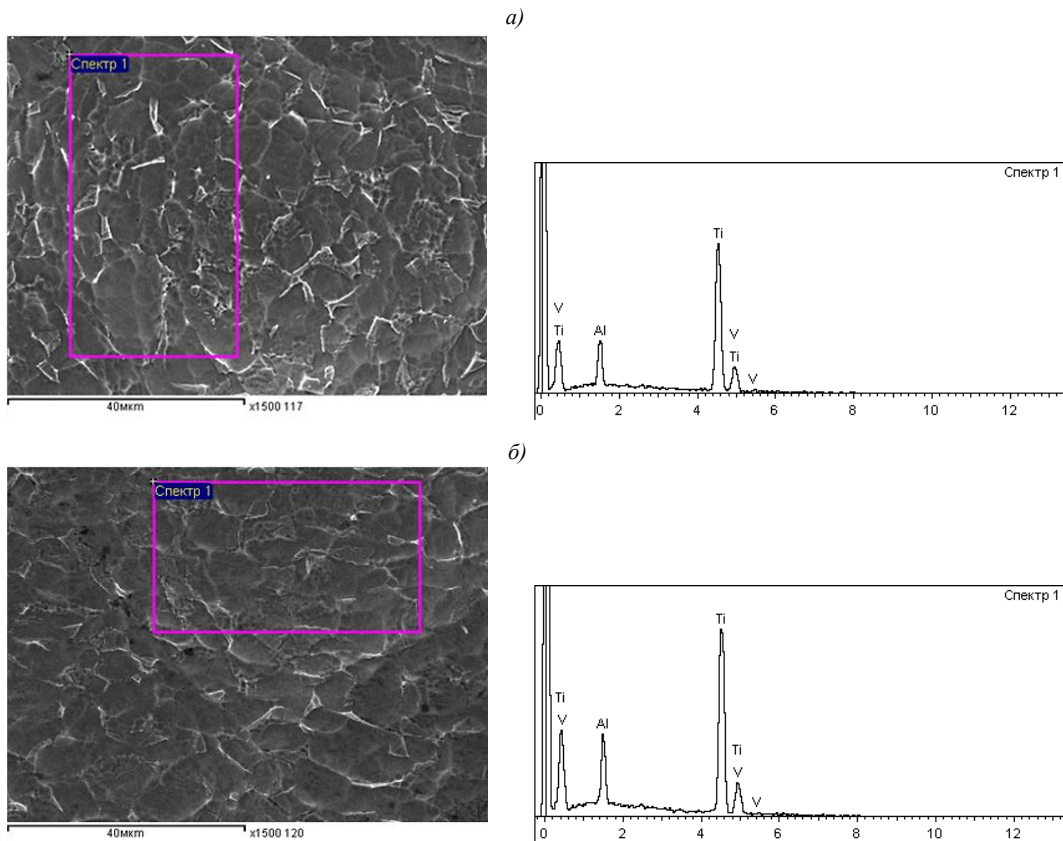


Рис. 4. Область анализа ($\times 1500$) и спектрограмма с указанного участка поверхности образца из сплава ВТ6 после удаления покрытия на основе нитрида титана в кислотном (а) и бескислотном (б) растворах

Таблица 3

Результаты удаления покрытия на основе нитрида циркония толщиной 30 мкм

Условный номер образца	Продолжительность удаления покрытия, мин	Состав раствора (кислотный/бескислотный)
1	21	Кислотный
2	19	Кислотный
3	20	Кислотный
4	75	Бескислотный
5	70	Бескислотный
6	72	Бескислотный

Согласно полученным результатам, продолжительность удаления покрытия на основе нитрида циркония в кислотном растворе приблизительно в 3,5 раза меньше продолжительности удаления покрытия на основе нитрида циркония в бескислотном растворе.

Внешний вид поверхности образцов из титанового сплава ВТ6 до и после удаления покрытия на основе нитрида циркония толщиной 30 мкм в кислотном и бескислотном растворах приведен на рис. 5.

На рис. 6 приведены микроструктуры образцов после химического удаления покрытия на основе нитрида циркония в кислотном и бескислотном растворах.

На рис. 7 приведены результаты качественного рентгеноспектрального анализа поверхности образцов из титанового сплава ВТ6 после химического удаления покрытия на основе нитрида циркония в кислотном и бескислотном растворах соответственно, согласно которым химический состав поверхности образцов после удаления покрытия соответствует составу сплава.

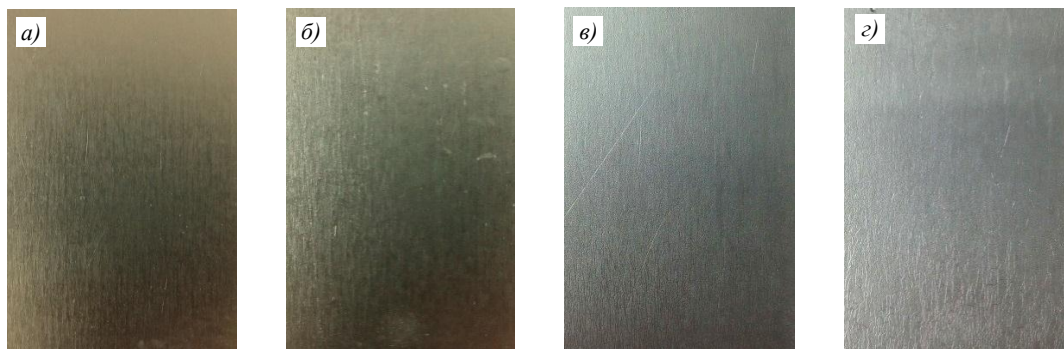


Рис. 5. Внешний вид поверхности образцов из сплава ВТ6 до (а, б) и после удаления (в, з) покрытия на основе нитрида циркония в кислотном (в) и бескислотном (з) растворах

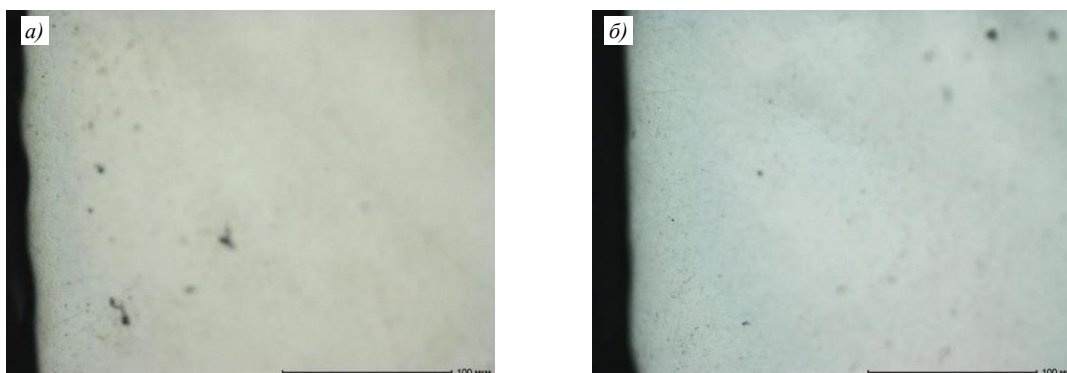


Рис. 6. Микроструктуры ($\times 500$) образцов после химического удаления покрытия на основе нитрида циркония в кислотном (а) и бескислотном (б) растворах

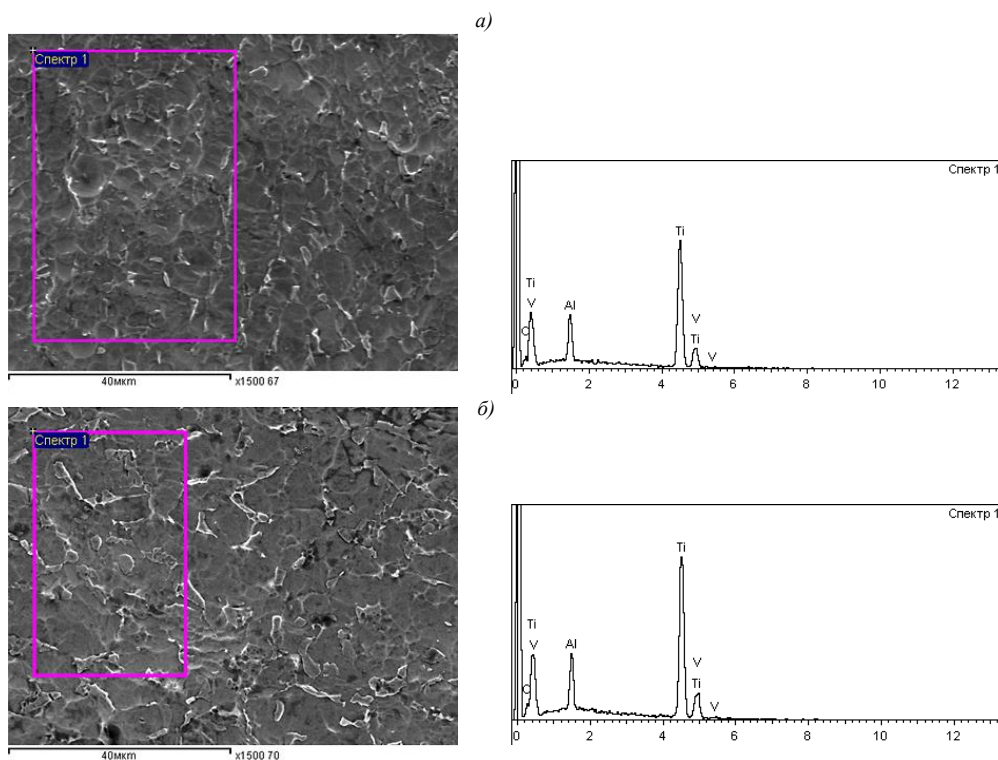


Рис. 7. Область анализа ($\times 1500$) и спектрограмма с указанного участка поверхности образца из сплава ВТ6 после удаления покрытия на основе нитрида циркония в кислотном (а) и бескислотном (б) растворах

По результатам металлографических и металлофизических исследований установлено, что покрытие на основе нитрида циркония толщиной 30 мкм с поверхности образцов из титанового сплава ВТ6 удалено, а материал основы имеет ровную поверхность без следов растравливания.

Заключения

Во ФГУП «ВИАМ» разработаны способы и предложены кислотные и бескислотные составы растворов для химического удаления упрочняющих покрытий на основе нитридов титана и циркония с поверхности деталей из титановых сплавов.

Установлено, что продолжительность удаления упрочняющих покрытий на основе нитридов титана и циркония в кислотном растворе соответственно в 3,5 и 5,5 раза меньше продолжительности удаления таких же покрытий в бескислотном растворе. При удалении покрытий в кислотном растворе необходимо строго соблюдать продолжительность выдержки деталей в растворе во избежание растравливания материала основы.

Разработанные способы химического удаления упрочняющих покрытий на основе нитридов титана и циркония могут быть использованы для удаления дефектных и отработанных покрытий с поверхности лопаток компрессора и других деталей ГТД из титановых сплавов. Контроль полноты удаления покрытий можно осуществлять как визуально – по изменению цвета поверхности с насыщенно-золотистого (для покрытия на основе нитрида титана) и бледно-золотистого (для покрытия на основе нитрида циркония) до серебристого (цвет материалы основы из титанового сплава), так и по проявлению макроструктуры материала основы, что значительно облегчает определение момента окончания процесса.

Таким образом, разработанные способы химического удаления упрочняющих покрытий на основе нитридов титана и циркония с поверхности деталей из титановых сплавов могут быть использованы на предприятиях для ремонта лопаток компрессора и других деталей ГТД.

Библиографический список

1. 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.
2. Каблов Е.Н., Мубояджян С.А. Защитные покрытия лопаток турбин перспективных ГТД // Газотурбинные технологии. 2001. №2 (12). С. 30–32.
3. Попова С.В., Мубояджян С.А., Будиновский С.А., Добрынин Д.А. Особенности электролитно-плазменного травления жаростойких покрытий с поверхности деталей из жаропрочных никелевых сплавов // Труды ВИАМ: электрон. науч.-техн. журн. 2016. №2 (38). Ст. 04. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 05.10.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-2-4-4.
4. Каблов Е.Н., Мубояджян С.А., Будиновский С.А., Луценко А.Н. Ионно-плазменные защитные покрытия для лопаток газотурбинных двигателей // Металлы. 2007. №5. С. 23–34.
5. Мубояджян С.А., Будиновский С.А. Ионно-плазменная технология: перспективные процессы, покрытия, оборудование // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 39–54. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-39-54.
6. Мубояджян С.А., Каблов Е.Н., Будиновский С.А. Вакуумно-плазменная технология получения защитных покрытий из сложнолегированных сплавов // Металловедение и термическая обработка металлов. 1995. №2. С. 15–18.
7. Method of removing a coating from a substrate: pat. US6905396B1; filed 20.11.03; publ. 14.07.05.

8. Process for treating the surface of a component, made from a Ni based superalloy, to be coated: pat. US6440238B1; filed 09.08.99; publ. 27.08.02.
9. Состав для удаления покрытий из нитрида титана с поверхности деталей из титановых сплавов: пат. 2396372С1 Рос. Федерация; заявл. 26.05.09; опубл. 10.08.10.
10. Способ удаления пленки нитрида титана с поверхности изделий из нержавеющей стали: пат. 2039851С1 Рос. Федерация; заявл. 17.08.92; опубл. 20.07.95.
11. Способ ремонта деталей, преимущественно лопаток, газотурбинных двигателей: пат. 2205734С2 Рос. Федерация; заявл. 14.03.01; опубл. 10.06.03.
12. Раствор для удаления покрытий из нитрида и карбонитрида титана: пат. 2081207С1 Рос. Федерация; заявл. 15.06.95; опубл. 10.06.97.
13. Тимергазина Т.М. Исследование физико-химических процессов удаления покрытия нитрида титана и разработка рекомендаций к ремонтной технологии компрессорных лопаток ГТД: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Уфа: Уфимск. авиац. техн. ун-т, 1997. 16 с.
14. Способ удаления покрытия с деталей и раствор для удаления покрытия: пат. 2507311С2 Рос. Федерация; заявл. 09.04.09; опубл. 20.02.14.
15. Способ восстановления эксплуатационных свойств деталей машин: пат. 2281194С1 Рос. Федерация; заявл. 04.03.05; опубл. 10.08.06.
16. Способ электролитно-плазменного удаления покрытий из нитридов титана или нитридов соединений титана с металлами: пат. 2467098С1 Рос. Федерация; заявл. 25.04.11; опубл. 20.11.12.
17. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.