



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2011116352/02, 25.04.2011

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
25.04.2011

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 25.04.2011

(45) Опубликовано: 20.11.2012 Бюл. № 32

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: RU 2227181 C1, 20.04.2004. RU 2373306
C2, 20.11.2008. RU 203 9851 C1, 20.07.1995. RU
2094546 C1, 27.10.1997.

Адрес для переписки:

450081, Республика Башкортостан, г.Уфа,
а/я 20, ООО "НПП Вакууммаш"

(72) Автор(ы):

Таминдаров Дамир Рамилевич (RU),
Смыслов Анатолий Михайлович (RU),
Мингажев Аскар Джамилевич (RU),
Селиванов Константин Сергеевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Общество с Ограниченной
Ответственностью "Научно-
производственное предприятие Вакууммаш"
(RU)**(54) СПОСОБ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОГО УДАЛЕНИЯ ПОКРЫТИЙ ИЗ НИТРИДОВ ТИТАНА ИЛИ НИТРИДОВ СОЕДИНЕНИЙ ТИТАНА С МЕТАЛЛАМИ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к технологии электролитно-плазменного удаления защитных покрытий из нитрида титана с поверхности деталей из титановых сплавов и может быть использовано при восстановлении деталей турбомашин, в частности рабочих и направляющих лопаток паровых турбин, лопаток газоперекачивающих установок и компрессоров газотурбинных двигателей. Способ включает погружение детали в электролит, формирование вокруг обрабатываемой поверхности детали парогазовой оболочки и зажигание разряда между обрабатываемой деталью и электролитом путем подачи на

обрабатываемую деталь электрического потенциала, при этом к обрабатываемой детали прикладывают потенциал от 320 В до 340 В, а в качестве электролита используют 2-7% водный раствор смеси NH₄F и KF, при их содержании, вес. %: NH₄F от 16 до 26, KF - остальное, причем удаление покрытия до полного снятия ведут при величине тока от 0,2 А/дм² до 0,8 А/дм² и температуре от 70°С до 90°С. Технический результат: повышение качества удаления нитридных покрытий с деталей из титана и титановых сплавов при повышении производительности обработки. 9 з.п. ф-лы, 1 пр.

RU 2 467 098 C1

RU 2 467 098 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) ABSTRACT OF INVENTION(21)(22) Application: **2011116352/02, 25.04.2011**(24) Effective date for property rights:
25.04.2011

Priority:

(22) Date of filing: **25.04.2011**(45) Date of publication: **20.11.2012 Bull. 32**

Mail address:

**450081, Respublika Bashkortostan, g.Ufa, a/ja 20,
OOO "NPP Vakuummash"**

(72) Inventor(s):

**Tamindarov Damir Ramilevich (RU),
Smyslov Anatolij Mikhajlovich (RU),
Mingazhev Askar Dzhamilevich (RU),
Selivanov Konstantin Sergeevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Obshchestvo s Ogranichennoj Otvetstvennost'ju
"Nauchno-proizvodstvennoe predpriyatie
Vakuummash" (RU)****(54) METHOD OF PLASMA-ELECTROLYTIC REMOVAL OF COATINGS FROM TITANIUM NITRIDES
OR THOSE OF COMPOUNDS OF TITANIUM WITH METALS**

(57) Abstract:

FIELD: metallurgy.

SUBSTANCE: invention relates to removal of protective coatings from part surfaces of titanium alloys and may be used in reconditioning blades of steam turbines, compressor plant vanes and gas turbine engine vanes. Method comprises dipping the part in electrolyte, making vapor-gas envelopment around part surface and igniting the discharge by

feeding electric potential to said part. Note here that potential of 320-340 V is applied to machined part while 2-7%-water solution of the mix of NH_4F and KF is used as electrolyte at the following ratio, wt %: NH_4F - 16 - 26, KF making the rest. Note here that complete removal is carried out at 0.2 A/dm^2 to 0.8 A/dm^2 and 70°C - 90°C .

EFFECT: higher quality and efficiency.
10 cl, 1 ex

Изобретение относится к технологии электролитно-плазменного удаления защитных покрытий из нитрида титана с поверхности деталей из титановых сплавов и может быть использовано при восстановлении деталей турбомашин, в частности рабочих и направляющих лопаток паровых турбин, лопаток газоперекачивающих установок и компрессоров газотурбинных двигателей.

Лопатки компрессора газотурбинного двигателя (ГТД) и газотурбинной установки (ГТУ), а также паровых турбин в процессе эксплуатации подвергаются воздействиям значительных динамических и статических нагрузок, а также коррозионному и эрозионному разрушению. Исходя из предъявляемых к эксплуатационным свойствам требований для изготовления лопаток компрессора газовых турбин применяются титановые сплавы, которые по сравнению с техническим титаном имеют более высокую прочность, в том числе и при высоких температурах, сохраняя при этом достаточно высокую пластичность и коррозионную стойкость (например, титановые сплавы марок ВТ5, ВТ6, ВТ8, ВТ18У, ВТ3-1, ВТ22 и др.). Кроме того, для обеспечения повышенных эксплуатационных свойств на поверхность пера лопатки наносят защитные покрытия из нитрида титана. Однако наличие такого покрытия на лопатках турбомашин вызывает проблемы удаления покрытия с технологическими или эксплуатационными дефектами при повторном его нанесении, в том числе и при ремонте.

Традиционно защитные ионно-плазменные покрытия, в частности покрытия из нитрида титана, удаляют химическим травлением.

Известен раствор для травления титановых сплавов (АС СССР №1194907, С23F 1/26, 1983), содержащий, мас. %: хлористо-водородную кислоту 10,0-15,0; фтористый аммоний 2,0-4,0; хлористый натрий 0,05-1,0; уксуснокислый натрий 0,05-0,5; воду - остальное.

Снятие покрытия с использованием известного раствора приводит к ухудшению качества поверхностного слоя, формируется неоднородная поверхность, и, кроме того, такой способ характеризуется невысокой скоростью удаления покрытия.

Известен также раствор для удаления покрытий из нитрида и карбонитрида титана (Патент РФ №2081207, С23F 1/44, 1/26, 1997 г.), содержащий, г/л: плавиковую кислоту - 70-100; соляную кислоту - 40-80; фосфорную кислоту - 100-290; воду - остальное, а также состав для очистки поверхностей из стали и титановых сплавов от комплексных нитридных покрытий (Патент РФ №2151821, С23G 1/02, 2000 г.), содержащий, г/л: азотную кислоту - 28,0-32,0; тетрафтороборат калия - 26,0-30,0; полифосфат натрия - $0,5 \cdot 10^{-3}$ - $1,5 \cdot 10^{-3}$; воду - остальное.

Однако известные способы удаления покрытий из нитрида титана не позволяют обработать детали из титана или титанового сплава без значительного растравливания материала поверхностного слоя. Кроме того, известные способы используют травящие растворы, состав которых неэкологичен.

В связи с тем что лопатки турбин компрессоров и паровых турбин из титана и титановых сплавов обладают повышенной чувствительностью к концентраторам напряжения, возникновение дефектов при снятии с них покрытий недопустимо, поскольку в процессе эксплуатации дефекты, образованные на поверхности лопаток, приводят к их разрушению. Поэтому развитие способов снятия покрытий, позволяющих получать высококачественные поверхности деталей турбомашин при высокой экологичности и производительности процесса удаления покрытия, является весьма актуальной задачей.

Наиболее перспективными методами обработки лопаток турбомашин являются

электрохимические методы (Гриликес С.Я. Электрохимическое и химическое полирование: Теория и практика. Влияние на свойства металлов. Л.:

Машиностроение, 1987), при этом наибольший интерес для рассматриваемой области представляют методы электролитно-плазменной обработки деталей (например, Патент ГДР (DD) №238074 (А1), МПК С25F 3/16, опубл. 06.08.86, а также Патент РБ №1132, МПК С25F 3/16, 1996, Бюл. №3).

Известен способ обработки металлических поверхностей, включающий анодную обработку в электролите (Патент РБ №1132, МПК С25F 3/16, 1996, Бюл. №3), а также способ электрохимической обработки (Патент США N 5028304, МПК В23Н 3/08, С25F 3/16, С25F 5/00, опубл. 02.07.91).

Однако известные способы электрохимической обработки не позволяют производить удаление нитридных покрытий с поверхности деталей из титана и титановых сплавов.

Наиболее близким к заявляемому техническому решению является способ электролитно-плазменной обработки поверхности детали из титана или титановых сплавов, включающий погружение детали в электролит, формирование вокруг обрабатываемой поверхности детали парогазовой оболочки и зажигание разряда между обрабатываемой деталью и электролитом путем подачи на обрабатываемую деталь электрического потенциала (Патент РФ №2373306, МПК С25F 3/16. Способ многоэтапного электролитно-плазменного полирования изделий из титана и титановых сплавов. Бюл №32, 2009).

Однако известный способ (Патент РФ №2373306, МПК С25F 3/16) является многостадийным, что приводит с одной стороны к возрастанию сложности процесса обработки деталей, снижению качества и надежности процесса обработки из-за необходимости обеспечения большего количества параметров процесса и их соотношений, а также к повышению его трудоемкости. Кроме того, предназначением этого способа является не удаление покрытий, а полирование поверхностей.

Задачей, на решение которой направлено заявляемое изобретение, является разработка процесса удаления нитридных покрытий, позволяющего получать высококачественные поверхности деталей турбомашин при высокой производительности процесса удаления покрытия с поверхности деталей из титана и титановых сплавов.

Техническим результатом настоящего изобретения является повышение качества удаления нитридных покрытий с деталей из титана и титановых сплавов при повышении производительности процесса обработки.

Поставленная задача решается тем, что способ электролитно-плазменного удаления покрытий из нитрида титана или нитридов соединений титана с металлами с поверхности деталей из титана и титановых сплавов, включающий погружение детали в электролит, формирование вокруг обрабатываемой поверхности детали парогазовой оболочки и зажигание разряда между обрабатываемой деталью и электролитом путем подачи на обрабатываемую деталь электрического потенциала, отличается тем, что к обрабатываемой детали прикладывают электрический потенциал от 320 В до 340 В, а в качестве электролита используют 2-7% водный раствор смеси NH_4F и KF , при их содержании, вес. %: NH_4F от 16% до 26%, KF - остальное, причем удаление покрытия ведут при величине тока от 0,2 А/дм² до 0,8 А/дм², при температуре от 70°C до 90°C до полного снятия покрытия, при этом возможно использование следующих вариантов: удаление покрытия с деталей ведут с площади от 1 см² до 4000 см², а в качестве удаляемого покрытия из нитридов титана и

нитридов соединений титана с металлами используют покрытие TiN, TiN₂ или Ti-Me-N, где Me - Zr, Al, W, Mo, AlZr, AlZrMo или их сочетание, N - азот; в качестве деталей используют лопатки турбомашин; в состав электролита дополнительно вводят поверхностно-активные вещества в концентрации, вес. %: 0,4-0,8; в состав электролита дополнительно вводят TiF₄, вес. %: от 0,3 до 0,8; перед удалением покрытия с деталей, по тем же режимам, что и режимы удаления покрытия с деталей, удаляют аналогичные покрытия со вспомогательных элементов из титана или титанового сплава со смывом образовавшегося осадка в электролит, причем удаление покрытия со вспомогательных элементов ведут до стабилизации процесса удаления покрытия.

Заявляемый способ электролитно-плазменного удаления покрытий из нитрида титана или нитридов соединений титана с металлами с поверхности деталей из титана и титановых сплавов осуществляется следующим образом. Обрабатываемую деталь из титана или титанового сплава с покрытием из нитрида титана или нитридов соединений титана с металлами погружают в ванну с водным раствором электролита, прикладывают к изделию положительный электрический потенциал, а к электролиту - отрицательный, в результате чего достигают возникновения разряда между обрабатываемым изделием и электролитом. Процесс электролитно-плазменного удаления покрытия осуществляют при электрическом потенциале от 320 В до 340 В, а в качестве электролита используют 2-7% водный раствор смеси KF и NH₄F, при их содержании, вес. %: 80% KF и 20% NH₄F. Удаление покрытия, в зависимости от параметров детали (при площади полирования от 1 см² до 4000 см²) и заданной микрогеометрии поверхности ведут при величине тока от 0,2 А/дм² до 0,5 А/дм², при температуре от 70°C до 90°C, до полного снятия покрытия. Обрабатываемой деталью может быть лопатка турбомашин. Для повышения качества снятия покрытия в состав электролита могут быть дополнительно введены поверхностно-активные вещества в концентрации, вес. %: от 0,4 до 0,8% и/или TiF₄, вес. %: от 0,3 до 0,8%. Перед удалением покрытия с деталей, по тем же режимам, что и режимы удаления покрытия с деталей, удаляют аналогичные покрытия со вспомогательных элементов из титана или титанового сплава со смывом образовавшегося осадка в электролит, причем удаление покрытия со вспомогательных элементов ведут до стабилизации процесса удаления покрытия. Удаление покрытия ведут в среде электролита при поддержании вокруг детали парогазовой оболочки. В качестве ванны используют емкость, выполненную из материала, стойкого к воздействию электролита. Величина pH электролита находится в пределах 4-9. Температура электролита - в диапазоне 70-90°C.

При осуществлении способа возникают следующие процессы. Под действием протекающих токов происходит нагрев поверхности детали и образование вокруг нее парогазовой оболочки. Излишняя теплота, возникающая при нагреве детали и электролита, отводится через систему охлаждения. При этом поддерживают заданную температуру процесса. Под действием электрического напряжения (электрического потенциала между деталью и электролитом) в парогазовой оболочке возникает разряд, представляющий из себя ионизированную электролитическую плазму, обеспечивающую протекание интенсивных химических и электрохимических реакций между обрабатываемой деталью и средой парогазовой оболочки.

При подаче положительного потенциала на деталь, в процессе протекания указанных реакций, происходит анодирование поверхности детали с одновременным химическим травлением образующегося окисла. Причем при анодной поляризации парогазовый слой состоит из паров электролита, анионов и газообразного кислорода. Поскольку травление происходит, в основном, на микронеровностях, где образуется

тонкий слой окисла, а процессы анодирования продолжаются, то в результате совместного действия этих факторов происходит удаление покрытия с обрабатываемой поверхности деталей.

5 При обработке в электролите 2-7% водного раствора смеси KF и NH₄F, при их содержании, вес. %: NH₄F от 16% до 26%, KF - остальное, поверхность детали покрывается слоем легко растворимого налета из фтористых соединений. При напряжении от 320 В до 340 В температура разряда достаточно высока для ведения стабильного процесса удаления покрытия.

10 При обработке сложнопрофильных деталей из титана и титановых сплавов (например, лопаток турбомашин) целесообразно введение в состав электролита поверхностно-активных веществ (ПАВ). Введение ПАВ уменьшает коэффициент поверхностного натяжения раствора, что улучшает состояние парогазового слоя на границе «газ-жидкость». Однако не следует создавать значительных концентраций ПАВ, поскольку это может привести к образованию нежелательных несмываемых пленок на поверхности изделия. Кроме того, увеличение концентрации ПАВ может привести к обратному эффекту, т.е. увеличению величины коэффициента поверхностного натяжения раствора. Концентрация основных компонентов электролита является величиной, достаточно варьируемой. При этом нижний предел их концентрации определяется необходимостью обеспечения количественного доминирования ионов фтора над ионами кислорода как в образующейся на поверхности изделия пленке, так и в парогазовой оболочке. Верхний предел концентрации раствора электролита лимитируется увеличением количества образующихся, в процессе обработки, токсичных газообразных продуктов (F⁻, NH₃). Для минимизации джоуль-ленцовых потерь электролит должен обладать достаточной электропроводимостью. При подборе концентрации электролита из диапазона от 2 до 7% водного раствора смеси KF и NH₄F (при вес. %: NH₄F от 16% до 26%, KF - остальное), а также дополнительных добавок (поверхностно-активные вещества в концентрации 0,4-0,8% или 0,3-0,8% TiF₄) необходимо также учитывать возможность его продолжительного использования без дополнительной корректировки состава.

35 Пример. Удаление покрытий из нитрида титана толщинами от 7 мкм до 20 мкм производили с деталей из титановых сплавов марок ВТ-1, ВТ3-1, ВТ5, ВТ6, ВТ8, ВТ8м. Обрабатываемые образцы погружали в ванну с водным раствором электролита и прикладывали к детали положительное, а к электролиту - отрицательное напряжение. Удаление покрытий проводили в среде электролитов на основе водного раствора, в состав которых входили: от 2 до 7% водного раствора смеси KF и NH₄F (при вес. %: 80% KF и 20% NH₄F), а также дополнительные добавки (поверхностно-активные вещества в концентрации 0,4-0,8% или 0,3-0,8% TiF₄). При обработке производили циркуляционное охлаждение электролита (поддерживалась средняя температура процесса в интервале 70°...90°С).

45 Условия обработки по предлагаемому способу: электрический потенциал (напряжение) от 320 В до 340 В; электролит - 2-7% водный раствор смеси KF и NH₄F, при их содержании, вес. %: NH₄F от 16% до 26%, KF - остальное; добавки в электролит - поверхностно-активные вещества в концентрации 0,4-0,8% или 0,3-0,8% TiF₄; величина тока от 0,2 А/дм² до 0,8 А/дм², при температуре от 70°С до 90°С, время обработки - до 50 полного удаления покрытия, при площади обработки от 1 см² до 4000 см². Перед удалением покрытия с деталей, по тем же режимам (электрический потенциал от 320 В до 340 В), что и режимы удаления покрытия с деталей, удаляли аналогичные покрытия

со вспомогательных элементов из титана или титанового сплава со смывом образовавшегося осадка в электролит, причем удаление покрытия со вспомогательных элементов проводили до стабилизации процесса удаления покрытия. Кроме того, исследовались электролиты: от 2% до 7% (1% - неудовлетворительный результат (Н.Р.); 2%; 3%; 5%; 7%; 8% - (Н.Р.) водный раствор смеси KF и NH₄F, при их содержании, вес.‰: NH₄F от 16% до 26% (14% - (Н.Р.); 16%; 20%; 24%; 26%; 28% - (Н.Р.)), KF - остальное. В качестве удаляемого покрытия из нитридов титана и нитридов соединений титана с металлами использовались детали с покрытиями: TiN, TiN₂ или Ti-Me-N, где Me - Zr, Al, W, Mo, AlZr, AlZrMo или их сочетание, N - азот.

По сравнению с известным способом удаления нитридного покрытия (Патент РФ №2151821, С23G 1/02, 2000 г.) производительность процесса по предлагаемому способу удаления нитридных покрытий возросла, в среднем, в 7-9 раз, а средние значения шероховатости поверхности от Ra 0,65...0,45 мкм для предлагаемого способа улучшаются до Ra 0,09...0,05 мкм.

Таким образом, проведенные исследования показали, что применение предлагаемого способа электролитно-плазменного удаления покрытий из нитрида титана или нитридов соединений титана с металлами с поверхности деталей из титана и титановых сплавов позволяет повысить, по сравнению с известным способом удаления нитридных покрытий (Патент РФ №2151821, С23G 1/02, 2000 г.), качество обработки деталей из титановых сплавов VT-1, VT3-1, VT5, VT6, VT8 и VT8м с вышеприведенными нитридными покрытиями, при повышении производительности обработки деталей.

Использование способа электролитно-плазменного удаления покрытий из нитрида титана или нитридов соединений титана с металлами с поверхности деталей из титана и титановых сплавов, включающего следующие существенные признаки: погружение детали в электролит; формирование вокруг обрабатываемой поверхности детали парогазовой оболочки и зажигание разряда между обрабатываемой деталью и электролитом путем подачи на обрабатываемую деталь электрического потенциала; приложение к обрабатываемой детали электрического потенциала от 320 В до 340 В; использование в качестве электролита 2-7% водного раствора смеси NH₄F и KF, при их содержании, вес.‰: NH₄F от 16% до 26%, KF - остальное; удаление покрытия при величине тока от 0,2 А/дм² до 0,8 А/дм², при температуре от 70°С до 90°С до полного снятия покрытия; удаление покрытия с деталей с площади от 1 см² до 4000 см²; использование в качестве удаляемого покрытия из нитридов титана и нитридов соединений титана с металлами покрытие TiN, TiN₂ или Ti-Me-N, где Me - Zr, Al, W, Mo, AlZr, AlZrMo или их сочетание, N - азот; использование в качестве деталей лопатки турбомшины; введение в состав электролита дополнительно поверхностно-активных веществ в концентрации, вес.‰: 0,4-0,8; введение в состав электролита дополнительно TiF₄, вес.‰: от 0,3 до 0,8; перед удалением покрытия с деталей, по тем же режимам, что и режимы удаления покрытия с деталей, удаление покрытия из нитрида титана со вспомогательных элементов из титана или титанового сплава со смывом образовавшегося осадка в электролит, при удалении покрытия со вспомогательных элементов до стабилизации процесса удаления покрытия, позволяет достичь технического результата заявляемого способа - повысить качество удаления нитридных покрытий с деталей из титана и титановых сплавов при повышении производительности процесса обработки.

Формула изобретения

1. Способ электролитно-плазменного удаления покрытий из нитридов титана или нитридов соединений титана с металлами с поверхности деталей из титана и титановых сплавов, включающий погружение детали в электролит, формирование вокруг обрабатываемой поверхности детали парогазовой оболочки и зажигание разряда между обрабатываемой деталью и электролитом путем подачи на обрабатываемую деталь электрического потенциала, отличающийся тем, что к обрабатываемой детали прикладывают электрический потенциал от 320 В до 340 В, а в качестве электролита используют 2-7%-ный водный раствор смеси NH_4F и KF при их содержании, вес. %: NH_4F от 16 до 26, KF - остальное, причем удаление покрытия до полного снятия ведут при величине тока от 0,2 А/дм² до 0,8 А/дм² и температуре от 70°C до 90°C.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что удаление покрытия с детали ведут с площади от 1 см до 4000 см, при этом удаляют покрытие из нитридов титана или нитридов соединений титана с металлами в виде TiN , TiN_2 или Ti-Me-N , где Me - Zr, Al, W, Mo или их сочетание, N - азот.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве деталей используют лопатки турбомашин.

4. Способ по п.2, отличающийся тем, что в качестве деталей используют лопатки турбомашин.

5. Способ по любому из пп.1-4, отличающийся тем, что в состав электролита дополнительно вводят поверхностно-активные вещества в концентрации, вес. %: от 0,4 до 0,8.

6. Способ по любому из пп.1-4, отличающийся тем, что в состав электролита дополнительно вводят TiF_4 , вес. %: от 0,3 до 0,8.

7. Способ по п.5, отличающийся тем, что в состав электролита дополнительно вводят TiF_4 , вес. %: от 0,3 до 0,8.

8. Способ по любому из пп.1-4 и 7, отличающийся тем, что перед удалением покрытий с деталей по режиму удаления покрытий с деталей из титана или титанового сплава для образования осадка обрабатывают вспомогательные элементы из титана или титанового сплава со смывом образовавшегося осадка в электролит, причем удаление покрытия со вспомогательных элементов ведут до стабилизации процесса удаления покрытия.

9. Способ по п.5, отличающийся тем, что перед удалением покрытий с деталей по режиму удаления покрытий с деталей из титана или титанового сплава для образования осадка обрабатывают вспомогательные элементы из титана или титанового сплава со смывом образовавшегося осадка в электролит, причем удаление покрытия со вспомогательных элементов ведут до стабилизации процесса удаления покрытия.

10. Способ по п.6, отличающийся тем, что перед удалением покрытий с деталей по режимам удаления покрытий с деталей из титана или титанового сплава для образования осадка обрабатывают вспомогательные элементы из титана или титанового сплава со смывом образовавшегося осадка в электролит, причем обработку вспомогательных элементов ведут до стабилизации процесса удаления покрытия.