

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Numéro de publication:

0 159 221
A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21)

Numéro de dépôt: 85400428.0

(51)

Int. Cl.⁴: **C 23 G 1/08**
C 23 G 1/00

(22)

Date de dépôt: 06.03.85

(30)

Priorité: 09.03.84 FR 8404169

(43)

Date de publication de la demande:
23.10.85 Bulletin 85/43

(84)

Etats contractants désignés:
BE CH DE FR GB IT LI NL SE

(71)

Demandeur: **SOCIETE NATIONALE D'ETUDE ET DE
CONSTRUCTION DE MOTEURS D'AVIATION,
"S.N.E.C.M.A."
2 Boulevard Victor
F-75015 Paris(FR)**

(72)

Inventeur: **Martinou, Robert Lucien
47, avenue du Général Leclerc
F-94360 Bry Sur Marne(FR)**

(72)

Inventeur: **Ruimi, Michel Meyer
17, allée des Eiders
F-75019 Paris(FR)**

(74)

Mandataire: **Moinat, François
S.N.E.C.M.A. Service des Brevets Boîte Postale 81
F-91003 Evry Cedex(FR)**

(54)

Bain de décapage chimique pour pièces en alliage résistant à chaud.

(57)

Bain de décapage chimique pour des pièces en alliage résistant à chaud à base Nickel ou Fer comprenant notamment du Molybdène en proportion supérieure à 3,5% constitué en une solution aqueuse d'acide chlorhydrique, d'acide nitrique, d'acide acétique, d'acide phosphorique contenant en outre un sel ferrique.

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100

BAIN DE DECAPAGE CHIMIQUE POUR PIECES EN ALLIAGE
RESISTANT A CHAUD

L'invention porte sur un bain de préparation de surface,
5 c'est-à-dire de dissolution chimique et/ou de desoxy-
sulfuration pour des pièces en alliage résistant à
chaud à base Nickel ou Fer notamment d'alliages à teneur
élevée en Molybdène, c'est-à-dire en comportant de 3,5 % à
10 % environ.

10

En cours de fabrication de pièces de turbomachine, avant
une opération de soudage par exemple, il est nécessaire
d'enlever la couche superficielle perturbée comportant des
oxydes de métal qui s'est formée pendant les différents
15 traitements thermiques antérieurs. De même, avant de pro-
céder à la réparation ou à la remise en état de telles
pièces qui ont fonctionné pendant des centaines d'heures
et ont été exposées à des gaz à haute température corrosif,
il est nécessaire d'enlever les couches d'oxysulfures
20 contenant les oxydes des métaux constituant l'alliage et
des sulfures d'origine diverse.

Les procédures usuelles pour éliminer les oxydes formés à
chaud comprennent après un dégraissage alcalin, un décala-
25 minage en milieu alcalin ou acide, suivi d'un conditionne-
ment d'oxydes en milieu permanganate de potassium plus
hydroxyde de potassium ou par passage en bain de soude
fondue. La phase finale de détachement d'oxydes résiduels
et de blanchiment est assurée par immersion dans des bains
30 nitrofluorhydriques.

Cependant on a constaté que ces bains étaient inefficaces
quand il s'agissait de décaper des pièces constituées en
alliage de formule NC22KDA, NC25D ou Z10CNKDW20 et que la
35 gamme opératoire produisait une corrosion intergranulaire

lorsqu'on passait à la phase de blanchiment au bain nitro-fluorhydrique, en particulier sur les pièces à l'état vieilli.

5 L'examen de leur composition chimique a révélé que ces alliages contenaient une proportion plus élevée de Molybdène :

NC22KDA, nom commercial INCO617, comporte 8 à 10 % de
10 Molybdène,

NC25D, nom commercial NIMONIC 86, comporte 10,65 % de
Molybdène,

Z10CNKDW20, nom commercial, HA556, comporte 2,5 à 4 % de
Molybdène,

15 NK17CDAT, nom ASTROLOY, comporte 4,5 à 5,5 % de Molybdène,
NC14K8, nom commercial, RENE 95, comporte 3,5 % de
Molybdène,

cette liste n'étant pas exhaustive.

20

L'objet de l'invention est donc de réaliser un bain de décapage chimique c'est-à-dire de dissolution chimique et/ou de désoxysulfuration comportant des anions en proportion susceptible de dissoudre les oxydes des métaux
25 constituant les alliages et en particulier les oxydes de Molybdène.

L'invention a également pour objet de réaliser un procédé d'utilisation de ce bain pour le décapage chimique de
30 pièces oxydées en cours de fabrication de façon à obtenir un état de surface satisfaisant pour les traitements ultérieurs.

L'invention a également pour objet de réaliser un procédé
35 d'utilisation de ce bain pour le décapage chimique de

pièces recouvertes d'oxysulfures et/ou d'oxydes après fonctionnement.

Conformément à l'invention, on a réalisé un bain dont les 5 éléments ont été choisis pour leur action sur les métaux présents dans les alliages :

- ion phosphate : chrome, aluminium, nickel,
- ion acétate : molybdène, aluminium,
- 10 - ion sulfate : molybdène, nickel,
- ion chlorure : chrome,
- ion nitrate : chrome, titane.
- ion ferrique : régulateur de l'attaque par les acides

15

Les différents essais ont conduit à la réalisation d'un premier bain dont la composition est la suivante :

- eau : 180 $\pm$ 50 ml/l
- 20 - sulfate ferrique : 160 $\pm$ 45 g/l
- acide chlorhydrique (d=1,18) : 460 $\pm$ 100 ml/l
- acide nitrique (d=1,41) : 160 $\pm$ 40 ml/l
- acide acétique (d=1,05) : 115 $\pm$ 20 ml/l
- acide phosphorique (d=1,70) : 85 $\pm$ 15 ml/l

25

Les tolérances indiquées correspondent, par rapport au montage préféré tel qu'indiqué, aux variations acceptables des concentrations lors des utilisations répétées du bain et qui n'ont pas d'effet sur son efficacité. Les 30 densités (d) mentionnées correspondent aux valeurs usuellement rencontrées pour des produits du commerce.

Le rapport H^+/NO_3^- a été choisi pour diminuer la passi-

vation du matériau au cours de dissolution chimique.

L'acidité libre est très importante (12,25N) pour activer la surface du matériau.

5 On prépare ce bain dans une cuve de préférence à revêtement plastique en introduisant les composants dans l'ordre de la liste ci-dessus : on met dans la cuve la quantité d'eau indiquée, on y ajoute le sulfate ferrique lentement jusqu'à dissolution complète, on verse lentement par petites quantités l'acide chlorhydrique en brassant la solution au moyen d'un jet d'air comprimé, ensuite on introduit dans l'ordre et de la même façon les trois autres acides. Lors de cette préparation, il faut surveiller la température et éviter qu'elle ne dépasse 45°C, surtout lors de l'introduction de l'acide chlorhydrique afin de prévenir d'éventuelles projections.

Au lieu d'utiliser le fer sous forme de sulfate ferrique, il est possible de choisir du chlorure ferrique que l'on combine alors avec de l'acide sulfurique pour assurer la concentration en ion sulfate. La composition du bain sera alors la suivante :

	- eau	180 ± 50 ml/l
25	- acide sulfurique	80 ± 10 ml/l
	- acide chlorhydrique	430 ± 100 ml/l
	- chlorure ferrique	170 ± 50 g/l
	- acide nitrique	140 ± 40 ml/l
	- acide acétique	110 ± 20 ml/l
30	- acide phosphorique	85 ± 15 ml/l

l'ordre et la température de dissolution étant à respecter pour les mêmes raisons que précédemment. Chaque fois que cela sera possible, on préférera utiliser le premier bain,

plus commode car ne comprenant pas de manipulation d'acide sulfurique.

Les conditions d'utilisation et les résultats obtenus avec le premier bain apparaîtront au cours de l'examen des exemples suivants :

Exemple 1

- 10 On a fait subir à six pièces d'alliages différents : Z10 CNKDW20, NC25D, NK17CDAT, NC14K8, NC22KDA et NK15CADT recouverts d'une couche d'oxyde, plusieurs cycles de décalaminage. Chacun de ces cycles comprend :
- 15 - un décalaminage des oxydes par immersion pendant une heure dans un bain alcalin, par exemple le bain connu dans le commerce sous le nom de TURCO 4008-3, dont la température est maintenue à $121^{\circ} \pm 3^{\circ}\text{C}$ suivi d'une immersion pendant une heure dans un bain de conditionnement
- 20 d'oxydes au permanganate alcalin, destiné à rendre les oxydes plus solubles par exemple le bain connu dans le commerce sous le nom TURCO 4338-C, dont la température est réglée à $88^{\circ} \pm 5^{\circ}\text{C}$,
- 25 - enlèvement des oxydes par immersion dans le bain au sulfate ferrique de l'invention pendant 10 minutes, la température étant réglée à $30^{\circ} \pm 5^{\circ}\text{C}$.
- L'épaisseur moyenne des oxydes avant le traitement était,
- 30 suivant les pièces, de 0,010 à 0,030 mm. Après deux cycles complets, la couche d'oxyde pour chacune des pièces avait été complètement éliminée. Aucune dissolution notable des alliages après enlèvement des oxydes n'a été constatée.
- 35 Enfin l'examen micrographique a révélé que le bain n'avait

provoqué aucune corrosion intergranulaire.

Exemple 2

5 Le bain de l'invention au sulfate ferrique a été utilisé pour la désoxysulfuration d'aubes de turbine en alliage à base Nickel (NK15CADT) qui après 12000 heures de fonctionnement étaient recouvertes d'un dépôt important d'oxysulfures.

10

Pour ce traitement on a remplacé dans l'étape de conditionnement des oxydes les bains alcalins par un bain de soude fondue également connu en soi qui a donné des résultats équivalents. On a également constaté que

15 l'exécution d'un léger sablage sec au Corindon de granulométrie 160 microns sous une pression de trois bars en interopération entre le conditionnement et le bain acide final augmentait l'efficacité de ce dernier et permettait de réduire le nombre de cycles de décalaminage.

20 Les résultats ont été satisfaisants et il est apparu à l'examen micrographique que ce bain n'avait aucun effet de corrosion intergranulaire sur un alliage vieilli en service.

25 Exemple 3

Des essais d'enlèvement des oxydes et des oxysulfures sur des pièces moteur ayant fonctionné plusieurs centaines d'heures ont été réalisés. Ces pièces n'avaient subi
30 aucune protection thermochimique avant fonctionnement ; elles consistaient en aubes ou secteurs de distributeur, aubes mobiles de turbine ou morceaux de chambre de combustion.

35 La gamme opératoire comprenait les séquences suivantes :

- premier cycle, les oxydes ont été décalaminés et conditionnés dans un bain acide suivi d'un bain au permanganate alcalin. Après ce conditionnement connu en soi, on a immergé les pièces dans le bain de l'invention pendant 7 5 minutes, la température du bain étant maintenue à $30^{\circ} \pm 2^{\circ}$ C. On a ensuite soumis les pièces à un sablage à l'alumine dont la granulométrie était de 70 microns, sous une pression de 4 bars pendant 1 minute environ.

10 - cycles suivants ; seules les immersions dans le bain acide de l'invention pendant 7 minutes à $30^{\circ} \pm 2^{\circ}$ C et le sablage ont été effectués. En effet, l'efficacité du sablage pour fracturer la couche d'oxydes et faciliter l'action du bain acide a rendu inutile l'étape de décalaminage des oxydes par immersion dans les bains alcalin ou 15 minage des oxydes par immersion dans les bains alcalin ou acide et le conditionnement au permanganate pour ces deux cycles.

Entre chaque cycle, on a évalué les éventuelles dissolu- 20 tions par mesure des variations de masse ; et, un examen micrographique a été réalisé sur les pièces désoxydées, pour vérifier qu'il n'y avait pas de corrosion intergranulaire.

25 Les résultats ont montré pour les pièces en NK15CADT (Nom commercial IN100), NK10CAD (nom commercial 81900) et NC13A (nom commercial INCO713) une épaisseur de dissolution des oxydes et des oxysulfures de 0,010 à 0,040 mm après le premier cycle et de 0,010 à 0,020 mm après le deuxième 30 cycle. La désoxydation et l'enlèvement des oxysulfures étaient complets après ce deuxième cycle.

Il apparaît donc que le nombre de cycles avec sablage et immersion dans le bain de l'invention après le premier 35 cycle dépendra de l'épaisseur de la couche d'oxysulfures.

En appliquant le bain de l'invention à des pièces témoins
entièrement désoxydées, on a pu déterminer une vitesse de
dissolution des alliages base Nickel de l'ordre de 0,0013
à 0,0017 mm par minute à la température de 30°C. Cette
5 vitesse augmente sensiblement lorsque la température du
bain est à 35°C, pour devenir 0,0024 à 0,0035 mm par
minute. Cette dissolution des alliages à base Nickel
conduit à prévoir un masquage des zones à tolérances
serrées comme les pieds d'aubes, de même à limiter la
10 durée et le nombre des immersions pour des pièces à parois
minces et, à maintenir la température du bain de
préférence en-dessous de 30°C.

Exemple 4

15

Des essais de décalaminage et de désoxysulfuration ont été
réalisés sur des pièces fissurées après fonctionnement,
notamment des aubes de distributeur en NW11AC (nom
commercial PD21). L'objet du traitement dans ce cas est de
20 préparer les pièces en vue d'une réparation des fissures
par brasage diffusion.

La gamme opératoire mise au point consiste en :

- 25 a) - décalaminage d'oxyde en bain alcalin à 120°C
pendant une heure puis un conditionnement en bain au
permanganate alcalin à 87°C pendant une heure comme
dans l'exemple 1,
- 30 b) - projection de grenaille métallique (à base nickel)
dont la granulométrie est comprise entre 60 et 120
microns sous une pression de 6 bars pendant une
minute. On a choisi pour la grenaille un métal dont
la base est la même que celle de la pièce à traiter,
35 afin de ne pas nuire au procédé ultérieur de brasage-

diffusion.

- c) - désoxydation chimique dans le bain de l'invention à une température de 23°C pendant 3 minutes, la température et la durée ont été choisies en fonction de l'épaisseur de la paroi des pièces. Dans le cas
5 présent, la paroi étant mince, on a limité l'action du bain. Il est préférable de ne pas descendre en-dessous de la température ambiante, soit 20°C.
- 10 d) - rinçage à l'eau avec application d'une agitation ultrasonore pendant 3 minutes,
- e) - blanchiment dans un bain d'acide phosphorique
15 contenant des inhibiteurs, à une température de 40°C pendant 20 minutes, pour éliminer les oxydes résiduels,
- f) - rinçage à l'eau avec application d'une agitation
20 ultrasonore pendant 3 minutes.

Les opérations de b à f sont répétées deux fois avant le séchage. Les résultats ont montré que les épaisseurs dissoutes étaient de l'ordre de 0,030 mm et que l'état de
25 surface hors-fissures était très bon. La pollution rapide des bains de rinçage par les produits oxydes a montré l'efficacité de l'agitation ultrasonore pour éliminer les produits du bain dans les fissures. Enfin, l'examen micrographique a montré que cette gamme opératoire n'engendrait
30 pas non plu de corrosion intergranulaire.

Exemple 5

L'emploi de ce bain peut être étendu à la préparation de
35 surface avant soudage de pièces à base Nickel.

Actuellement, avant l'assemblage de certaines pièces de turbomachines telles que les carters, la préparation des surfaces pour l'opération de soudage consiste en un enlèvement superficiel de matière par traitement mécanique. Ce mode de préparation est long et onéreux. L'utilisation du bain selon l'invention pour l'élimination de la couche perturbée dans une opération d'usinage chimique permet d'envisager la réduction des coûts de fabrication.

- 10 La gamme opératoire comprend un dégraissage alcalin de la surface (ou équivalent) suivi d'une dépassivation en milieu Hcl enfin l'immersion directe dans le bain de l'invention pendant une durée de 7 minutes à une température de 30°C. Les pièces sont ensuite rincées à l'eau et
- 15 blanchies dans un bain nitrofluorhydrique pendant 3 minutes à température ambiante. Pour cette température et cette durée d'immersion dans le bain de décapage chimique l'épaisseur dissoute était de 0,010mm. On a pu observer que, même après un oubli de la pièce dans le bain et une
- 20 immersion prolongée de 25 minutes où la dissolution était de 0,048 mm, le substrat n'avait subi aucune corrosion intergranulaire.

25

30

35

REVENDICATIONS

- 1) Bain de décapage chimique de pièces en alliage résis-
tant à chaud à base Nickel ou Fer notamment en alliage
5 dont la teneur en Molybdène est au moins de 3,5 %
caractérisé en ce qu'il comprend un mélange d'acide
chlorhydrique, d'acide nitrique, d'acide acétique,
d'acide phosphorique en milieu aqueux et qu'il
contient également un sel ferrique.
- 10 2) Bain de décapage chimique selon la revendication 1,
caractérisé en ce que le sel est du sulfate ferrique.
- 3) Bain de décapage chimique selon la revendication précé-
15 dente, caractérisé en ce que la composition est la
suivante :
- | | | | |
|--------------------------|-----|---|----------|
| . eau | 180 | ± | 50 ml/l |
| . sulfate ferrique | 160 | ± | 45 g/l |
| 20 . acide chlorhydrique | 460 | ± | 100 ml/l |
| . acide nitrique | 160 | ± | 40 ml/l |
| . acide acétique | 115 | ± | 20 ml/l |
| . acide phosphorique | 85 | ± | 15 ml/l |
- 25 4) Bain de décapage chimique selon la revendication 1,
caractérisé en ce que le sel est du chlorure ferrique.
- 5) Bain de décapage chimique selon la revendication 4,
caractérisé en ce qu'il comprend également de l'acide
30 sulfurique.
- 6) Bain de décapage chimique selon la revendication 5,
caractérisé en ce que sa composition est la suivante :

	. eau	180	± 50 ml/l
	. acide sulfurique	80	± 10 ml/l
	. acide chlorhydrique	430	± 100 ml/l
	. chlorure ferrique	170	± 50 g/l
5	. acide nitrique	140	± 40 ml/l
	. acide acétique	110	± 20 ml/l
	. acide phosphorique	85	± 15 ml/l

7) Procédé de décapage chimique de pièces en alliage
10 résistant à chaud à base Nickel ou Fer notamment en
alliage dont la teneur en Molybdène est au moins de 3,5%
comprenant l'immersion dans un bain selon l'une des
revendications précédentes caractérisé en ce que la
température du bain est comprise entre 20 et 35°C.

15

8) Procédé de décapage chimique selon la revendication
précédente caractérisé le temps d'immersion est compris
entre 3 et 10 minutes.

20 9) Procédé selon l'une des revendications 7 et 8 caracté-
risé en ce que ladite pièce est soumise à un prétraite-
ment en vue de favoriser l'action du bain de décapage.

10) Procédé selon la revendication précédente caractérisé
25 en ce que ledit prétraitement consiste à décalaminer
les oxydes de la couche superficielle dans un bain
alcalin ou acide suivi d'un conditionnement dans un
bain au permanganate alcalin, lesdits bains étant
connus en soi.

30

11) Procédé selon la revendication précédente caractérisé
en ce que le conditionnement des oxydes est effectué
dans un bain de soude fondue.

35

12) Procédé selon la revendication 9, 10 ou 11 caractérisé en ce que le prétraitement comprend une projection de poudre dont la granulométrie est comprise entre 60 et 120 microns.

5

13. Procédé selon la revendication précédente, caractérisé en ce que la poudre est un métal correspondant au constituant de base de l'alliage de la pièce à traitée.

10 14. Procédé selon la revendication 9 caractérisé en ce que le prétraitement comprend un dégraissage de la surface.

15 15. Procédé selon la revendication précédente caractérisé en ce que ce dégraissage étant alcalin, il est suivi d'une dépassivation acide.

20 16. Procédé selon l'une des revendications 7 à 15 caractérisé en ce que la pièce est soumise à un blanchiment dans un bain nitrofluoré ou phosphorique inhibé après le traitement dans ledit bain de décapage.

25 17. Procédé selon l'une des revendications 7 à 16 caractérisé en ce qu'il comprend des immersions dans des bains de rinçage à l'eau.

25

18. Procédé selon la revendication 17 caractérisé en ce qu'au moins l'un des bains de rinçage dans lequel la pièce est immergée est soumis à une agitation ultrasonore.

30



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

01 59221

Numéro de la demande

EP 85 40 0428

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 4)
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 88, no. 6, 6 février 1978, page 187, réf. no. 40722k, Columbus, Ohio, US; & SU - A - 566 866 (V.N. KIDALYUK et al.) 30.07.1977 * Résumé en entier; colonne 3, lignes 22-30 *	1-6	C 23 G 1/08 C 23 G 1/00
Y	--- US-A-2 890 944 (S.A. HAYS) * Colonne 3, lignes 45-65; exemple 4; colonne 8, lignes 66-75 *	1-8	
Y	--- US-A-2 940 838 (H.B. SNYDER) * Revendications 1,6; table IV, colonne 10; table VIII, colonne 13 *	1-8	
A	--- FR-A-1 292 467 (GENERAL ELECTRIC) * Résumé, point 3; page 1, colonne de gauche, lignes 3-9 *	1, 7, 9, 10, 14, 15	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 4) C 23 G 1/00 C 23 F 1/00
A	--- US-A-3 197 341 (W.J. WALLACE) * Revendications 1,2; colonne 2, lignes 8-12 *	1, 7, 9, 11	
A	--- US-A-1 939 241 (M. TAYLOR) --- -/-		
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 19-06-1985	Examineur TORFS F.M.G.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0159221

Numéro de la demande

EP 85 40 042S

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			Page 2
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 4)
A	US-A-3 253 968 (C.C. SHEPHERD)		

A	US-A-3 467 599 (A.S. PUGLIARISSI)		

A	FR-A-2 400 069 (VER. ÖSTERREICHISCHE EISEN- UND STAHLWERKE)		

			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 4)
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 19-06-1985	Examineur TORRES F.M.G.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X particulièrement pertinent à lui seul		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
Y particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant	