



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Int. Cl.³: C 23 F 1/00

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



PATENTSCHRIFT A5

11

619 985

<p>21 Gesuchsnummer: 1440/76</p> <p>22 Anmeldungsdatum: 05.02.1976</p> <p>30 Priorität(en): 10.02.1975 US 548322</p> <p>24 Patent erteilt: 31.10.1980</p> <p>45 Patentschrift veröffentlicht: 31.10.1980</p>	<p>73 Inhaber: United Technologies Corporation, Hartford/CT (US)</p> <p>72 Erfinder: John Herbert Sizer, Vernon/CT (US) Donald Jay Baron, Tolland/CT (US)</p> <p>74 Vertreter: Dr.-Ing. Hans A. Troesch, Zürich</p>
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

54 Verfahren zum Entfernen eines Aluminid-Ueberzugs.

57 Von Gegenständen aus einer Superlegierung auf Nickel-, Kobalt- oder Nickel-Kobalt-Basis mit einem Gehalt von wenigstens 6 Gewichtsprozent Chrom wird der Aluminid-Ueberzug mit einer wässrigen Lösung, die aus einer wirksamen Menge HNO₃ innerhalb eines Bereichs von 5 bis 40 Volumenprozent, Rest Wasser, besteht, bei einer Temperatur von 10 bis 45° C für eine zum Lösen des Ueberzuges ausreichende Zeit, vorzugsweise wenigstens 15 min, entfernt.

PATENTANSPRÜCHE

Verfahren zum Entfernen eines Aluminid-Überzugs von einem Gegenstand aus einer Superlegierung auf Nickel-, Kobalt- oder Nickel-Kobalt-Basis mit wenigstens 6 Gewichtsprozent Chrom, gekennzeichnet durch Eintauchen des Gegenstands in eine wässrige Lösung, welche im wesentlichen aus einer wirksamen Menge an HNO_3 im Bereich von 5 bis 40 Volumenprozent, Rest H_2O , besteht, bei einer Temperatur von 10 bis 45 °C für eine zur Entfernung des Überzugs ausreichende Zeit.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass eine 15 bis 20 Volumenprozent HNO_3 enthaltende wässrige Lösung verwendet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass ein Aluminid-Überzug von 25 bis 125 μ Stärke eingesetzt wird.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass (a) der Überzug einer wässrigen Lösung, welche im wesentlichen aus einer wirksamen Menge an HNO_3 in einem Bereich von 5 bis 40 Volumenprozent, Rest H_2O , besteht, bei einer Temperatur von 10 bis 45 °C für 0,25 bis 3 h ausgesetzt und (b) die Säurelösung vom Überzug abgespült wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Stufen (a) und (b) nacheinander bis zum vollständigen Entfernen des Überzugs wiederholt werden.

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Entfernen eines Aluminid-Überzugs, von einem Gegenstand aus einer Superlegierung auf Nickel-, Kobalt- oder Nickel-Kobalt-Basis mit wenigstens 6 Gewichtsprozent Chrom.

Auf dem Gebiet von Gasturbinen sind früher Aluminid-Schutzüberzüge auf verschiedenen Nickel-, Kobalt- oder Nickel-Kobalt-Basis-Legierungen vorgesehen worden, um deren Einsatz bei höheren Temperaturen zu ermöglichen, als dies ohne Überzug möglich ist. Durch Diffusion erzeugte Aluminium-Überzüge zum Schutz verschiedener Metalle werden seit über 50 Jahren verwendet. Für die Anwendung solcher Überzüge auf Gasturbinenteile auf Nickel-, Kobalt- oder Nickel-Kobalt-Basis werden im allgemeinen zwei hauptsächliche Verfahren eingesetzt. Zum ersten Verfahren gehört das Überziehen der zu schützenden Metalloberfläche mit einer Aufschlammung von Aluminium in einem flüssigen Träger, worauf getrocknet und bei erhöhter Temperatur gebrannt wird. Beim zweiten Verfahren wird der Gegenstand in einem trockenen Pulvergemisch aus Aluminium, einem inerten Füllstoff, wie z. B. pulverisiertem Aluminiumoxid, und einem Aktivator, wie z. B. Ammoniumchlorid, eingebettet und die Packung auf erhöhte Temperatur für eine zur Bildung eines Überzugs gewünschter Stärke ausreichende Zeitspanne erhitzt. Wenn auch zahlreiche andere Elemente der Aufschlammung oder dem Packungsgemisch zugesetzt werden können, entweder, um die Geschwindigkeit zu steuern, oder dem Überzug einige zusätzliche spezielle Eigenschaften zu verleihen, bestehen doch alle solche Überzüge in erster Linie aus intermetallischen Verbindungen. Die Bildung verschiedener Aluminid-Überzüge sind beispielsweise in den US-PS 3 102 044, 3 343 892, 3 544 348 und 3 573 963 beschrieben, auf die hier bezug genommen sei.

Die weit verbreitete Anwendung der Aluminide führt natürlich auch zur Notwendigkeit, solche Aluminide von ihren Basis-Legierungen zu entfernen, ohne dass die Basis-Legierung jedoch beträchtlich angegriffen wird. Verschiedene Techniken und Massnahmen, wozu typischerweise die Behandlung mit einem Säuregemisch, gewöhnlich bei erhöhten Temperaturen, gehört, sind durchgeführt worden: vergleiche z. B. US-PS

3 458 353, 3 607 398, 3 622 391 und 3 833 414.

Wenn auch die bekannten Verfahren zum Entfernen von Aluminidüberzügen wirksam sind, besteht jedoch nach wie vor der Wunsch nach einfacheren, sicheren und wirtschaftlicheren 5 Techniken.

Die Erfindung betrifft daher eine Technik zum vollständigen Entfernen eines Aluminid-Überzuges von einer Superlegierung auf Nickel-, Kobalt- oder Nickel-Kobalt-Basis durch Eintauchen des Gegenstands in eine wässrige Lösung, welche im 10 wesentlichen aus einer wirksamen Menge an HNO_3 im Bereich von 5 bis 40 Volumenprozent, Rest H_2O , besteht, bei einer Temperatur von 10 bis 45 °C für eine zur Entfernung des Überzugs ausreichende Zeit, bevorzugt wenigstens 15 Minuten. Mit dem Ausdruck «wirksame Menge HNO_3 » ist eine Menge gemeint, 15 die unterhalb der Passivierung eintritt.

Gegenstände aus einer Superlegierung mit einem Aluminid-Überzug und einem Gehalt von weniger als 6% Cr, wie z. B. die Nickel-Basis-Legierung NX-188, die kein Cr enthält, werden angegriffen, wenn sie der obigen Lösung für eine Zeitdauer aus- 20 gesetzt werden, die zum Entfernen des Überzugs ausreichen würde.

Beispiele für herkömmliche Superlegierungen sind solche, wie sie in der Industrie folgendermassen bezeichnet werden:

Legierungsbezeichnung	Nennzusammensetzung (Gewichtsprozent)
30 B-1900	8 Cr, 10 Co, 1 Ti, 6 Al, 6 Mo, 0,11 C, 4,3 Ta, 0,15 B, 0,07 Zr, Rest Ni
MAR-M302	21,5 Cr, 10 W, 9 Ta, 0,85 C, 0,25 Zr, 1 Fe, Rest Co
35 IN 100	10 Cr, 15 Co, 4,5 Ti, 5,5 Al, 3 Mo, 0,17 C, 0,75 V, 0,075 Zr, 0,015 B, Rest Ni
MAR-M200	9 Cr, 10 Co, 2 Ti, 5 Al, 12,5 W, 1,15 C, 1 Nb, 0,05 Zr, 0,015 B, Rest Ni
40 WI 52	21 Cr, 1,75 Fe, 11 W, 2(Nb+Ta), 0,45 C, Rest Co
Udimet 700	15 Cr, 18,5 Co, 3,3 Ti, 4,3 Al, 5 Mo, 0,07 C, 0,03 B, Rest Ni
45 MAR-M509	23,4 Cr, 10 Ni, 7 W, 3,5 Ta, 0,2 Ti, 0,5 Zr, Rest Co

Die Aluminid-Überzüge können auf die Superlegierungen 50 auf Nickel-, Kobalt- oder Nickel-Kobalt-Basis nach jeder herkömmlichen Technik angewandt werden, wie z. B. durch Packungszementieren, Beschichten mit einer Aufschlammung, Heisstachen, elektrophoretisch, Dampfabscheidung, durch Plasma oder durch Flammsspritzen oder dergleichen mit Diffusions-Wärmebehandlung. Die typische Stärke der Überzüge ist 25 bis 125 μ (die Diffusions-Zone eingeschlossen) und sie können verschiedene intermetallische Phasen umfassen, wie z. B. NiAl, Ni₂Al₃, CoAl, Co₂Al₃ usw. sowie verschiedene Sekundärelemente, und an ihrer Aussenoberfläche 20 bis 45 Gewichtsprozent 60 Aluminium enthalten. Gemäss einem Aspekt der Erfindung wird der überzogene Gegenstand zuerst entfettet, vorzugsweise durch Eintauchen in ein Bad aus Trichloräthylen-dampf (90 °C) für eine Zeit, z. B. eine halbe Minute, und dann mit Aluminiumoxidteilchen einer Grösse von 74 μ oder feiner 65 trocken gestrahlt. Wie der Fachmann weiss, werden Teile der Überzugsfläche, die nicht entfernt werden sollen, nicht mit den Teilchen gestrahlt, sondern sie werden vor dem Eintauchen mit Wachs maskiert. Das Teil wird in einen geeigneten Korb oder

eine Haltevorrichtung gebracht und in die wässrige Salpetersäurelösung für eine im allgemeinen zwischen 15 und 180 Minuten liegende Zeitspanne eingetaucht, wobei das Bad durch eine geeignete Einrichtung kräftig durchrührt wird, um örtliches Anätzen zu vermeiden. In der Praxis hat sich entweder Druckluftfrühren oder mechanisches Rühren als zufriedenstellend erwiesen. Nach dem Eintauchen in das Säurebad für die erforderliche Zeitdauer wird das Teil herausgenommen und gründlich in sauberem Wasser von Raumtemperatur gespült, worauf eine Druckluft/Sprühwasser-Spülung folgt. Das Teil wird dann entweder einem nass- oder trockenschleifenden Abstrahlen mit Aluminiumoxidteilchen von 74 μ oder feiner bei einem Druck von 2,10 kp/cm² in einer mit Sog arbeitenden Maschine oder bei einem Druck von 4,9 kp/cm² in einer mit Druck arbeitenden Maschine unterworfen. Nach dem Abstrahlen wird das Teil wieder in sauberem Wasser von Raumtemperatur gespült. Ist der Überzug nicht vollständig entfernt, kann das Teil dann wieder in die kräftig gerührte Salpetersäure für eine weitere Zeitdauer, typischerweise 1 Stunde, eingetaucht werden. Danach wiederholt sich der Zyklus Spülen, nass Abblasen oder Abstrahlen und Spülen, und wenn der Überzug immer noch vorhanden ist, kann nochmals eingetaucht werden. Typischerweise ist eine maximale Gesamteintauchzeit von bis zu 5 Stunden in der Salpetersäure als geeignet anzusehen, wenn auch sogar 10 Stunden oder mehr ohne Einwirkung auf die Basis-Legierung eingewirkt werden kann. Im allgemeinen sollten Nickel-Basis-Legierungen nicht mehr als 20 Stunden der Säure ausgesetzt werden, da bei langer Behandlung (z. B. 50 bis 100 Stunden) die Nickelphase selektiv angegriffen werden kann.

Im Verlauf der Versuche wurde überraschenderweise gefunden, dass die höheren Konzentrationen (45% und darüber) an Salpetersäure zur Entfernung der Überzüge unwirksam waren. Bei niedrigeren Konzentrationen jedoch, im allgemeinen 5 bis 40%, bevorzugt 15 bis 20%, wurden die Überzüge leicht und vollständig bei minimaler Schlamm- und ohne dass die Basis-Legierung angegriffen wurde, entfernt. Wie später beschrieben, entwickeln die Aluminid-Überzüge bei den höheren Konzentrationen Passivierung, d. h. sie zeigen geringe oder gar keine Reaktion gegenüber der Säure.

Bei zahlreichen Untersuchungen wurde eine Vielzahl von Aluminid-Diffusionsüberzügen verschiedenen Salpetersäurelösungen ausgesetzt. Einige repräsentative Überzüge sind die folgenden:

Überzug A - Aluminid-Überzüge von 25 bis 75 μ Stärke auf Turbinenblättern und -schaufeln aus MAR-M509-Legierung. Der Aluminid-Überzug wurde nach einem Dampfabscheidungs-Packungsverfahren aufgebracht und enthielt 30 bis 35 Gewichtsprozent Aluminium an der Aussenfläche.

Überzug B - Aluminid-Überzüge von 25 bis 75 μ Stärke auf Turbinenschaufeln aus WI-52-Legierung. Die Aluminid-Überzüge wurden nach einem Dampfabscheidungs-Packungsverfahren aufgebracht und enthielten 30 Gewichtsprozent Aluminium an der äusseren Oberfläche.

Überzug C - durch Diffusion aufgebraute Aluminium/Silicium-Überzüge von 25 bis 75 μ Stärke auf Turbinenblättern und -schaufeln aus B-1900-Legierung. Die Überzüge wurden gemäss der Lehre der US-PS 3 102 044 unter Verwendung einer Aufschlammung erzeugt, welche aus 90% Aluminium- und 10% Siliciumpulver, dispergiert in einem Lackmedium auf Nitrocellulose-Basis, bestand. Die Aluminid-Überzüge enthielten 22 bis 32 Gewichtsprozent Aluminium und 1 bis 3 Gewichtsprozent Silicium an der Aussenfläche.

Überzug D - durch Diffusion erzeugte Aluminid-Überzüge von 25 bis 75 μ Stärke auf WI-52-Turbinenschaufeln. Die Überzüge können nach einem Dampfabscheidungs-Packungsverfahren erzeugt werden, wobei die Packung aus metallischem Chrom und metallischem Aluminium, einem geeigneten Halogenid, wie z. B. Ammoniumchlorid, und einem inerten Material,

wie z. B. pulverförmigem Aluminiumoxid, besteht. Der Aluminid-Überzug enthielt 25 bis 30 Gewichtsprozent Aluminium an der Aussenfläche.

Überzug E - Aluminid-Überzüge von 12,5 bis 100 μ Stärke auf Turbinenblättern und -schaufeln aus B-1900-Legierung. Die Aluminid-Überzüge wurden nach einem Dampfabscheidungs-Packungsverfahren gemäss der Lehre der US-PS 3 544 348 erzeugt und enthielten 22 bis 29 Gewichtsprozent Aluminium an der Aussenfläche.

Überzug F - Aluminid-Überzüge von 75 bis 100 μ Stärke auf Stücken aus B-1900-Legierung. Die Aluminid-Überzüge wurden nach einem Dampfabscheidungs-Packungsverfahren ähnlich dem des Überzugs E, doch bei einer höheren Anwendungstemperatur des Überzugs (bis 1040 °C) erzeugt. Die Aluminid-Überzüge enthielten 22 bis 30 Gewichtsprozent Aluminium an ihrer Aussenfläche.

Mehrere der vorstehenden Überzüge wurden einer 70%igen Salpetersäurelösung bei 57 °C ausgesetzt und nach 1,5- und 6stündigem Eintauchen geprüft. Die schlechten Ergebnisse sind, da die Säure zu stark war, in der folgenden Tabelle I wiedergegeben.

Tabelle I

Wirkung einer 70-Vol.-%igen Salpetersäurelösung bei 57 °C

Überzug	Eintauchzeit (h)	Metallographische Ergebnisse
A	1,5	Etwa 60% des Überzugs entfernt. Korrosion in der Diffusionszone. Bis zu 50 μ Basislegierungskarbid angegriffen.
A	6,0	Der gesamte Überzug in der Diffusionszone entfernt. Bis zu 81 μ Basislegierungskarbid angegriffen.
B	1,5	Überzug bis zum Basismetall durchfressen.
C	1,5	Kein Angriff
C	6,0	Kein Angriff
D	1,5	Zacken und Lochfrass bis zur Diffusionszone.
D	6,0	Der gesamte Überzug entfernt, etwa 30% der Diffusionszone angegriffen.
E	1,5	Kein Angriff
E	6,0	Kein Angriff

Weitere Untersuchungen der Wirkung einer 70%igen Salpetersäurelösung auf die Überzüge nach 1,5 und 6 Stunden Eintauchzeit wurden mit der Salpetersäurelösung bei einer Temperatur von 32 °C durchgeführt. Die schlechten Ergebnisse, die ausserhalb der Erfindung liegen, zeigt die Tabelle II.

Tabelle II

Wirkung einer 70-Vol.-%igen Salpetersäurelösung bei 32 °C.

Überzug	Eintauchzeit (h)	Metallographische Ergebnisse
A	1,5	Kein Angriff
A	6,0	Kein Angriff
B	1,5	Kein Angriff
B	6,0	Kein Angriff
D	1,5	Kein Angriff
D	6,0	Kein Angriff

Weitere Untersuchungen zeigten, dass, um ein wirksames Entfernen der Aluminid-Überzüge bei den tieferen Temperaturen zu erreichen, die Salpetersäure verhältnismässig verdünnt

sein musste, und einen bestimmten kritischen Volumenprozentwert von 40 Vol.-Prozent nicht überschreiten durfte. Wie die folgende Tabelle III zeigt, wonach Überzüge A, C und F verschiedenen Konzentrationen an HNO_3 für 15,75 und 135 Minuten ausgesetzt wurden, stieg das Ausmass des Angriffs des Überzugs innerhalb des Bereichs von 5 bis 45 Vol.-Prozent HNO_3 , und zwar von 5% HNO_3 bis zum Passivierungspunkt, enorm an und fiel dann plötzlich nahezu auf Null ab. Natürlich variiert die genaue Konzentration, bei welcher die Passivierung eintritt, etwas zwischen Aluminid-Überzügen. So ist beispielsweise zu erkennen, dass der Überzug A bei einer Salpetersäurekonzentration zwischen 40 und 45 Vol.-Prozent passiviert wird, während sowohl die Überzüge C als auch F bei

einer Salpetersäurekonzentration zwischen 30 und 35 Vol.-Prozent passiviert werden. In manchen Fällen kann eine Reaktivierung durch einfaches Reinigen der Oberfläche mit einer Scheuerbürste erreicht werden. Als Ausgleich wird eine Konzentration von 15 bis 20% bevorzugt, da bei dieser Konzentration alle Aluminid-Überzüge in verhältnismässig kurzer Zeitspanne ohne das Auftreten der Passivierung und ohne Angriff der Basislegierung entfernt werden können.

¹⁰ Dem Fachmann stellen sich die vorstehenden Ausführungen in erster Linie als beispielhaft dar, versetzen ihn jedoch in die Lage, im Rahmen der Ansprüche die Erfindung abzuwandeln und zu verbessern.

Tabelle III
Gewichtsverlust* einer mit Aluminid überzogenen Legierung über der Zeit in Minuten

Säurekonzentration Vol.-% HNO_3 Minuten:	Art des Überzugs								
	A			C			F		
	15	75	135	15	75	135	15	75	135
5	9	24	50	13	64	101	23	83	111
10	9	30	80	22	107	200	40	109	200
15	24	168	200	34	200	200	50	200	200
20	29	150	200	45	200	200	61	200	200
25	21	181	200	57	200	200	65	65**	200
30	110	200	200	69	69**	200	59	59**	59
35	145	200	200	2	2	16	8	8	8
40	145	200	200	1	1	3	2	3	4
45	0	2	3	1	1	1	1	1	1
50	1	3	3	1	1	1	1	1	1

* Relative Gewichtsverlustmessungen nach einer Skala von 0 bis 200, wobei 200 vollständige Entfernung des Überzugs

bedeutet.

** Gereinigt mit einer Scheuerbürste nach 75 Minuten.