

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03823835.7

[51] Int. Cl.

C23G 1/32 (2006.01)

C23F 1/44 (2006.01)

F01D 5/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 6 月 4 日

[11] 授权公告号 CN 100392152C

[22] 申请日 2003.8.20 [21] 申请号 03823835.7

[30] 优先权

[32] 2002.10.18 [33] EP [31] 02023394.6

[86] 国际申请 PCT/EP2003/009235 2003.8.20

[87] 国际公布 WO2004/038068 德 2004.5.6

[85] 进入国家阶段日期 2005.4.6

[73] 专利权人 西门子公司

地址 德国慕尼黑

[72] 发明人 迈克尔·奥特 拉尔夫·赖歇

奈杰尔-菲利普·考克斯

尤塔·梅尔 罗纳德·齐默

[56] 参考文献

US2002/074017A1 2002.6.20

US5944909 A 1999.8.31

US575858A 1996.11.19

US4044106 A 1977.8.23

审查员 马志锋

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 巫肖南 封新琴

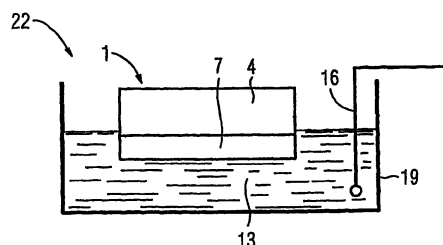
权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图 1 页

[54] 发明名称

除去构件层区域的方法

[57] 摘要

根据现有技术除去构件层区域的方法(剥离)导致不良的结果,因为例如以不均匀的方式进行除去。此外,已知方法耗时。根据本发明的用来除去构件层区域的方法包括,将所要除去的层区域首先用盐浸液然后用酸处理,其中在一个中间或终末步骤中将该构件用络合物成形剂处理。



1. 除去构件(1)的层区域(7, 10)的方法, 其中所述构件(1)首先在至少一种盐浴(13)中处理, 并且然后在另一个操作步骤中至少一次在酸浴(13)中用至少一种第一酸处理, 其特征在于, 将硝酸和磷酸用于所述至少第一酸浴(13), 将氢氧化钠和氢氧化钾用于所述盐浴(13), 其中向盐浴中添加 NaO_2 作为氧供应体。

2. 根据权利要求1的方法, 其特征在于, 将 1: 1 体积% 混合比例的氢氧化钾和氢氧化钠用于盐浴(13)。

3. 根据权利要求1的方法, 其特征在于, 使用两种不同酸浴(13)。

4. 根据权利要求3的方法, 其特征在于, 使用盐酸作为用于所述第二酸浴(13)的酸。

5. 根据权利要求4的方法, 其特征在于, 首先使用硝酸和磷酸, 并且然后使用盐酸。

6. 根据权利要求1的方法, 其特征在于, 在所述浴(13)中使用超声探头(16), 以加快所述操作步骤。

7. 根据权利要求1的方法, 其特征在于, 在构件(1)在盐浴(13)中处理之前, 和/或在盐浴(13)中处理之后, 和/或在所述第一酸处理之后, 和/或在随后的另一种酸处理之后, 具有要除去的层区域(7, 10)的构件(1)进行喷砂处理, 或者用构件(1)进行流体磨削。

8. 根据权利要求1的方法, 其特征在于, 向盐浴添加另外至少一种氧供应体。

9. 根据权利要求8的方法, 其特征在于, 所述至少一种氧供应体是氧化物。

10. 根据权利要求9的方法, 其特征在于, 所述至少一种氧供应体是金属氧化物。

11. 根据权利要求1的方法, 其特征在于, 在至少一个中间步骤中对构件(1)进行冲洗和/或干燥。

12. 根据权利要求1的方法, 其特征在于, 在一个中间或终末步骤中将构件(1)用络合物成形剂处理。

除去构件层区域的方法

本发明涉及除去构件(Bauteil)层区域(Schichtbereich)的方法。

在当今现代发电设备，例如燃气轮机设备中，效率扮演着一个重要角色，因为燃气轮机设备的运行成本可藉此降低。

提高效率并借此降低运转成本的可能性在于提高燃气轮机内部燃烧气的进气温度。

出于这一理由发展出陶瓷隔热层，其被涂于例如由超合金构成的受热的构件上，所述受热的构件不能再单独长时间地经受高入内温度。

在这一复合或层系统中，陶瓷隔热层基于其陶瓷特性提供抗高温的好处，并且金属基质提供良好机械特性的好处。典型地是在陶瓷隔热层的基质之间涂上一层具有 MCrAlY 成分(主要成分)的固着的中介样层，其中 M 的意思是使用选自镍、铬或铁的金属。

MCrAlY 层的成分可以变化，然而尽管有位于上面的陶瓷层，所有 MCrAlY 层仍然遭受氧化、硫化或其它化学和/或机械攻击的腐蚀。

此外 MCrAlY 层比金属基质(例如 Ni-, Co 基的超合金)以更经常的程度更经常地剥蚀，也就是说，由基质和层组成的复合系统的寿命由 MCrAlY 层的寿命所决定。

在长时间的使用后，MCrAlY 层只是还相对有条件地运转良好，与此相反基质则还完全运转良好。

还存在如下需求，即在使用期间清理剥蚀的构件，例如涡轮机转叶或导叶，或燃烧室部分，其中为了有可能涂上新 MCrAlY 层或其它保护层和/或重新涂上一层隔热层，被腐蚀的 MCrAlY 层或基质的层或区域必须被除去。利用现有的、已使用的基质导致燃气轮机设备运转的成本降低。

此外，必须注意的是，涡轮机叶片和导叶的设计不能被改变，也就是说，要进行材料的均匀表面除去。此外，不应遗留任何腐蚀产物，所述腐蚀产物可能在新涂的一层 MCrAlY 层和/或一层另外的保护层和/或一层陶瓷隔热层期间造成误差，或导致这些层的较差附着。

EP 759 098 B1 显示清洗涡轮机叶片的方法，所述方法使用氢氧化钾。

正如从 US-PS 5,944,909 中所认识到的，通过酸剥离除去腐蚀层同样是现有技术。

已知方法常常导致无法去除或不均匀的去除，并且也非常耗时。

因此，本发明的任务是克服这些问题。

通过下述方法解决了这一任务，所述方法在一次酸处理前在一个盐浴中进行所述构件的处理。

项 1：本发明提供了一种除去构件（1）的层区域（7，10）的方法，其中所述构件（1）首先在至少一种盐浴（13）中处理，并且然后在另一个操作步骤中至少一次在酸浴（13）中用至少一种第一酸处理，其特征在于，将硝酸和磷酸用于所述至少第一酸浴（13），将氢氧化钠和氢氧化钾用于所述盐浴（13），其中向盐浴中添加 NaO_2 作为氧供应体。

项 1 的方法，其特征在于，将 1: 1 体积 % 混合比例的氢氧化钾和氢氧化钠用于盐浴（13）。

项 1 的方法，其特征在于，使用两种不同酸浴（13）。

项 3 的方法，其特征在于，使用盐酸（HCl）作为用于所述第二酸浴（13）的酸。

项 4 的方法，其特征在于，首先使用硝酸和磷酸，并且然后使用盐酸。

项 1 的方法，其特征在于，在所述浴（13）中使用超声探头（16），以加快所述操作步骤。

项 1 的方法，其特征在于，在构件（1）在盐浴（13）中处理之前，和/或在盐浴（13）中处理之后，和/或在所述第一酸处理之后，和/或在随后的另一种酸处理之后，具有要除去的层区域（7，10）的构件（1）进行喷砂处理，或者用构件（1）进行流体磨削。

项 1 的方法，其特征在于，向盐浴添加另外至少一种氧供应体。

项 9 的方法，其特征在于，所述至少一种氧供应体是氧化物。

项 9 的方法，其特征在于，所述至少一种氧供应体是金属氧化物。

项 1 的方法，其特征在于，在至少一个中间步骤中对构件（1）进行冲洗和/或干燥。

项 1 的方法，其特征在于，在一个中间或终末步骤中将构件（1）用络

合物成形剂处理。

其显示

图 1: 一个构件。

图 2: 一个层系统。

图 3: 用来实施根据本发明的方法的一个装置。

图 4: 一个用根据本发明的方法处理过的构件。

图 1 显示一个构件 1, 所述构件应该用根据本发明的方法处理。

该构件 1, 所述构件 1 由例如金属或一种金属合金组成, 显露出一一个表面区域 10, 所述表面区域例如被腐蚀、氧化或以别的方式被剥蚀, 并且应该被除去。

表面区域 10 由例如一种由高温情况下产生的氧化物组成。

同样, 没有剥蚀的区域也可以通过根据本发明的方法除去。

图 2 显示另外的构件 1, 其是用根据本发明的方法处理。

构件 1 由一个基质 4 (例如镍、钴基的超合金) 和一个层 7 (例如 MCrAlY) 组成, 所述层 7 是被剥蚀的, 应该用根据本发明的方法除去。

同样, 基质 4 也可以是被剥蚀的, 其中基质 4 的所述被剥蚀区域此后例如同样地被除去。

例如, 在最初的操作步骤中, 可通过粗的机械预清洗, 例如喷砂处理或流体磨削, 以进行所要被除去的层区域 7, 10 和/或还有置于层 7 上方的陶瓷隔热层的最初除去。

用喷砂处理和/或流体磨削进行处理也可以在各个盐和酸处理之间或之后, 或者在最后进行。

随后将构件 1, 特别是所要除去的层区域 7, 10 在液态盐浴 (Salzbad) (熔盐液) 中处理, 其中至少使构件 1 的区域 7, 10 被浸入所述液态盐浴。

概念“盐” (Salz) 可此外理解为例如由金属 (金属离子) 和酸根 (少一个氢离子的酸), 也就是说例如 NaHCO_3 、 Na_2CO_3 、 CaCO_3 ……, 和/或碱根组成的化合物。

将一种这样的化合物用于所述盐浴是以所述盐对所述构件 1 发生化学攻击为先决条件。

也可以将可能配备有掩蔽物(Maskierung)的全部构件 1 浸入盐浴。

所述盐浴由例如氢氧化钠 (NaOH) 或氢氧化钾 (KOH) 组成 (也就是说例如熔盐浴, 也就是说在高温和室温条件下是液态的)。两种盐也可被同时使用, 并且于是特别指出是 50: 50 体积百分比的混合比例。

另外的盐浴是可设想的。

同样例如可在上面提到的盐中添加氧化钠 (NaO_2) 作为氧供应体 (Sauerstofflieferant), 其对所要除去的区域增强化学攻击。另外的氧供应体也是可设想的, 例如一种氧供应体, 氧化物或金属氧化物。

也可在不同盐浴中相继地对构件 1 进行处理。

例如在一次, 例如在每次在盐浴中处理之后, 进行一次冲洗和/或干燥。在这种情况下, 利用例如盐浴和冲洗介质之间的温度差进行热休克, 从而对所要除去的层区域通过形成裂缝机械地进行削弱。

在至少一次盐浴处理后, 在一个至少第一酸浴(Säurebad)中进行一次酸处理, 所述酸浴由一种酸或一种酸混合物组成。

与此同时在一个第一步骤中例如用硝酸 HNO_3 和/或磷酸 H_3PO_4 进行一次酸处理。

另外的酸 (例如硫酸、亚硫酸、亚硝酸、碳酸、氢氟酸.....) 和/或酸混合物也是可用的, 并与相应的酸浴相一致。

在一次可能的另外冲洗和干燥后, 进行例如仍然一个至少一次的用盐酸 HCl 作为第二酸浴的处理。

对所述可能的第二酸浴也可用另外的酸, 然而不同于第一酸浴的酸。

例如在一次, 例如在每次用酸处理后, 进行一次冲洗和/或干燥。

各个处理步骤 (在所述处理步骤中所述构件与所述盐浴或所述不同酸接触) 以及冲洗和干燥各可多次重复。

图 3 显示一个装置 22, 可用所述装置实施根据本发明的方法。

装置 22 由一个容器 19 组成, 在所述容器中存在有一种液态盐或者盐混合物, 或者一种酸。

构件 1 被浸入这一液体。

当一个超声探头 16 在所述浴 13 中存在并被运转时, 该方法可以缩短, 或者更确切地说可改善。

图 4 显示一个构件 1, 所述构件已经根据本发明的方法处理过。

该构件 1 不再显露被腐蚀的区域。

下面列出了示例性的处理顺序：

1. 流体磨削
2. 盐浴或者盐混合物浴 1.0 小时，
3. 磷酸浴 1.0 小时，
4. 喷砂处理
5. 盐酸浴 1.5 小时，
6. 冲洗和/或干燥
7. 盐酸浴 1.5 小时，
8. 用络合物成形剂超声清洗

1. 喷砂处理
2. 盐浴 1.0 小时，
3. 磷酸浴 1.0 小时，
4. 流体磨削
5. 盐酸浴 2.0 小时，
6. 冲洗和/或干燥
7. 盐酸浴 2.0 小时，
8. 用络合物成形剂超声清洗

1. 喷砂处理
2. 盐浴 1.0 小时，
3. 磷酸浴 1.0 小时，
4. 流体磨削
5. 用络合物成形剂超声清洗
6. 盐酸浴 2.0 小时，
9. 冲洗和/或干燥
7. 盐酸浴 2.0 小时

1. 盐浴 1.0 小时，
2. 磷酸浴 1.0 小时，

1. 盐浴
2. 磷酸浴
3. 冲洗
4. 磷酸浴

1. 喷砂处理
2. 盐浴 1.0 小时,
3. 磷酸/硝酸浴 1.0 小时

1. 喷砂处理
2. 盐浴 1.0 小时,
3. 磷酸/硝酸浴 1.0 小时
4. 盐酸浴

1. 喷砂处理
2. 盐浴 1.0 小时,
3. 磷酸浴 1.0 小时
4. 盐酸浴

1. 喷砂处理
2. 盐浴 1.0 小时,
3. 硝酸浴 1.0 小时,
4. 盐酸浴

所述流体磨削（参见 DE 199 02 422 A1）特别适用于构件 1，尤其用于具有内腔的涡轮机叶片，在所述叶片中剥蚀区域存在于内腔。

外部区域主要是喷砂处理，其中在那里使用例如氧化铝。

与此同时特别地必须调整射束材料的最大射束压力和颗粒大小，使其不损伤基质。

对盐浴而言特别使用 Degussa 公司的一种盐，所述盐以商品名

DUFERRIT RS DGS 被大量销售。

盐浴所取出的构件的氧化物转化成具有更好的酸溶解性的富含氧化物的化合物。

氧化物和金属的膨胀系数在一般情况下是不同的。通过将所述构件 1 从一个热盐浴移入一个激冷的水浴引起一种热休克，其中在所要除去的区域（7，11）中产生裂缝，并且例如通过扩大盐和/或酸攻击面这些被机械性地削弱。

这些热休克被作为清洗的附加效果而使用。

在淬火处理期间注意不要超越构件的一定温度梯度，以使其在基质或构件中不产生裂缝。

使用 EDTA 二铵作为络合物成形剂。络合物成形剂可结合金属，从而将这些除去。用络合物成形剂处理可在各个盐和酸处理之间、之前或之后进行。

此外在此，也同样可将浴 13 中的一个超声探头 16 和络合物成形剂一起使用，以加快所述操作步骤。

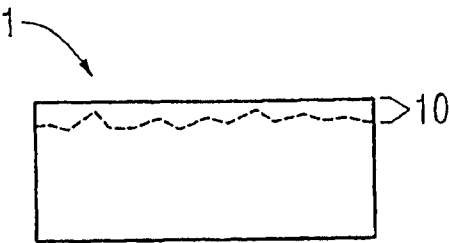


图 1

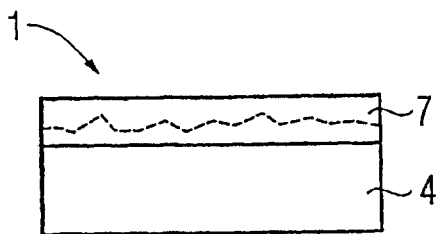


图 2

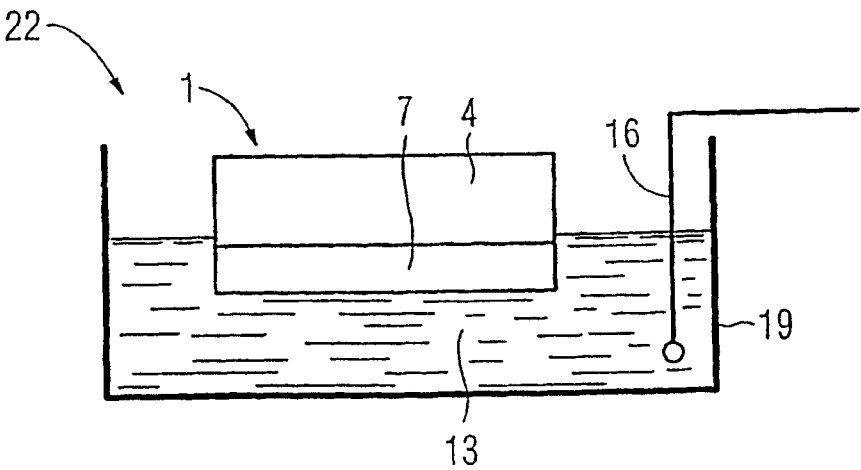


图 3

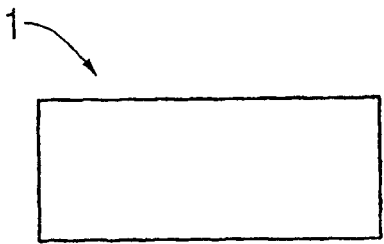


图 4