



 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

 Anmeldenummer: **88118502.9**


 Int. Cl.4: **C23F 1/44**

 Anmeldetag: **07.11.88**


 Priorität: **01.12.87 CH 4675/87**


 Anmelder: **BBC Brown Boveri AG**
Haselstrasse
CH-5401 Baden(CH)

 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.06.89 Patentblatt 89/23

 Erfinder: **Sova, Vladimir**
Schürmattstrasse 17
CH-5453 Remetschwil(CH)

 Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI NL SE

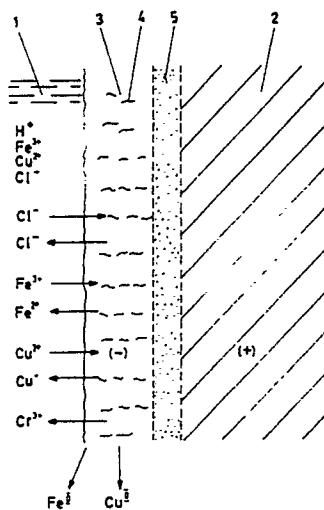
 **Verfahren zum chemischen Ablösen einer hochchromhaltigen Oberflächenschutzschicht vom Grundkörper eines aus einer Nickel- oder Kobaltbasis-Superlegierung bestehenden Bauteils.**

 Verfahren zum stromlosen chemischen Ablösen einer hochchromhaltigen Oberflächenschutzschicht (3) vom Grundkörper (2) eines aus einer Nickel- oder Kobaltbasis-Superlegierung bestehenden Bauteils durch Eintauchen in eine nicht Sauerstoff abgebende, Eisen III und Kupfer II enthaltende Chlorid-Lösung (1), welche noch weitere Zusätze, jedoch keinerlei Chromoxyd bildende Bestandteile enthält. Temperatur des Bades 50 bis 70 °C. Zeitdauer des Verweilens des Bauteils im Bad 10 bis 150 h.

Typische Badzusammensetzung:

200 - 400 g/l	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
0,5 - 5 g/l	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
10 - 20 ml/l	Glyzerin
120 - 200 ml/l	konzentrierte HCl
Rest	H_2O

Fig.1



EP 0 318 724 A1

Verfahren zum chemischen Ablösen einer hochchromhaltigen Oberflächenschutzschicht vom Grundkörper eines aus einer Nickel- oder Kobaltbasis-Superlegierung bestehenden Bauteils

Technisches Gebiet

5 Gasturbinen für höchste Ansprüche. Kritisches Bauteil ist die Schaufel, wobei Schutzschichten gegen Erosion, Verschleiss, Korrosion und Oxydation bei hohen Temperaturen an Bedeutung gewinnen. Die Schutzschicht hat meist eine geringere Lebensdauer als der Kernwerkstoff der Schaufel, weshalb die Erneuerbarkeit der ersteren mehr und mehr in den Vordergrund rückt.

10 Die Erfindung bezieht sich auf die Weiterentwicklung von Verfahren zur Reparatur, Instandstellung und Erneuerung von durch Erosion, Verschleiss, Korrosion, Oxydation oder mechanische Beschädigung unbrauchbar gewordenen, mit Schutzschichten versehenen Bauteilen thermischer Maschinen. Dabei muss zunächst die alte bestehende Schutzschicht entfernt werden, was grundsätzlich mechanisch oder chemisch erfolgen kann. Die chemische Methode nimmt ganz allgemein auf dem Gebiet der Oberflächenveränderung durch Abtrag eine führende Stellung ein.

15 Insbesondere betrifft sie ein Verfahren zum chemischen Ablösen einer hochchromhaltigen Oberflächenschutzschicht vom Grundkörper eines aus einer Nickel- oder Kobaltbasis-Superlegierung bestehenden Bauteils.

Stand der Technik

20

Die Entfernung von Schutzschichten auf Grundkörpern (Substrat) aus Superlegierungen wird in herkömmlicher Weise unter anderem nach dem stromlosen chemischen Auflösungsverfahren durch Einwirkung von Lösungen vorgenommen, welche oxydierende Säuren als wesentlichen Bestandteil enthalten. So wird 25 allgemein die Verwendung von HNO_3 -haltigen Lösungen zur Auflösung von Nickelaluminide enthaltenden Schutzschichten empfohlen (Vergl. US-A-4 425 185; AU-B-10761/76; US-A-4 339 282; US-A-3607 398; US-A-3 622 391; US-A-3 833 414). Andere oxydierende Lösungen enthalten zum Beispiel H_2O_2 und werden zur Ablösung von Nickel eingesetzt (Vergl. US-A-4 554 049). Es ist ferner bekannt, Lösungen, welche Nitrobenzolsulfonsäure und Na-Verbindungen enthalten, zum chemischen Ablaugen von sogenannten 30 "Aluminium-Diffusionsschichten" auf Schaufelwerkstoffen einzusetzen (Vergl. EP-A- 0 161 387). Des weiteren werden Eisensulfat und Salzsäure enthaltende Lösungen zum Entfernen von Chrom und Aluminium enthaltenden Schutzüberzügen auf Kobaltbasis empfohlen, wobei das Eisensulfat direkt oder über Hydrolyse als Schwefelsäure oxydierend einwirkt (Vergl. DE-B-27 17 435). Ausserdem wurden schon Lösungen mit HNO_3 und HF zur Ablösung chrom- und aluminiumhaltiger oder aluminiumhaltiger Schutzschichten von 35 Nickel- oder Kobaltbasislegierungen mit einem Chromgehalt von mehr als 18 % (Vergl. US-A-3 458 353) verwendet.

Die bekannten, mit oxydierenden Lösungen arbeitenden Verfahren, stützen sich auf die Erfahrungstatsache, dass sie den Kernwerkstoff des Grundkörpers, im vorliegenden Fall eine Nickel- oder Kobaltbasis-Superlegierung nur schwach angreifen, wenn er wenigsten 7 Gew.-% Cr enthält. Ein Verfahren, bei dem 40 ausser der der Schutzschicht auch noch der Grundkörper abgetragen wird, ist selbstverständlich in den meisten Fällen für die Praxis unbrauchbar.

Durch den Uebergang zu immer höheren Cr-Gehalten der Schutzschichten werden jedoch die Verhältnisse der elektrochemischen Potentiale des Kernwerkstoffs zu demjenigen der Schutzschicht gerade umgekehrt: Die Schutzschicht wird in oxydierender Lösung gegenüber dem Grundkörper positiv. Das hat zur Folge, 45 dass die Schutzschicht weder elektrolytisch noch stromlos-chemisch entfernt werden kann. Es wird immer der Grundkörper bevorzugt angegriffen, während die zu entfernende Schutzschicht länger standhält. Deshalb sind die oben genannten bekannten Verfahren auf die neuzeitlichen Materialkombinationen hochchromhaltige Schutzschicht / mässig chromhaltige Superlegierung nicht anwendbar.

50

Darstellung der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zum Ablösen einer auf einer Ni- oder Co-

Legierung mit hohem Cr-Gehalt basierenden Oberflächenschutzschicht vom Grundkörper eines Bauteils anzugeben, der aus einer chromhaltigen Ni- und/oder Co-Basislegierung besteht. Dabei soll die Oberflächenschutzschicht vollständig entfernt werden, ohne dass der Werkstoff des Grundkörpers angegriffen, abgetragen oder beschädigt oder in seinen chemisch-physikalischen Eigenschaften und in seinem Verhalten
 5 bezüglich Verträglichkeit insbesondere beim nachträglichen Wiederaufbringen (Erneuern) einer Oberflächenschutzschicht beeinträchtigt oder verändert wird.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, dass im eingangs erwähnten Verfahren das Bauteil während einer Zeit von 10 h bis 150 h bei einer Temperatur im Bereich von 50 bis 70 °C in eine nicht Sauerstoff abgebende, Eisen III und Kupfer II enthaltende wässrige Chlorid-Lösung, welche noch weitere Zusätze,
 10 jedoch keinerlei Chromoxyd bildende Bestandteile enthält, getaucht wird.

Weg zur Ausführung der Erfindung

15

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden, durch Figuren näher erläuterten Ausführungsbeispiele beschrieben.

Dabei zeigt:

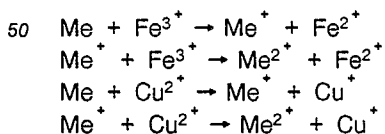
Fig. 1 einen schematischen Querschnitt durch den aktiven Teil des Inhalts eines Gefäßes zur
 20 Durchführung des Verfahrens,

Fig. 2 einen schematischen metallographischen Schnitt durch die Kornstruktur der Oberflächenschutzschicht.

In Fig. 1 ist ein schematischer Querschnitt durch den aktiven Teil des Inhalts eines Gefäßes zur
 25 Durchführung des Verfahrens dargestellt. Die unwesentlichen Teile, welche nicht massgebend am prinzipiellen Verfahrensablauf beteiligt sind, wie das Gefäß selbst, Rührer etc. sind der Uebersichtlichkeit halber weggelassen worden. 1 ist die Chlorid-Lösung für den chemischen Angriff, 2 der Grundkörper (Substrat) aus einer Nickel- oder Kobaltbasis-Superlegierung (Kernwerkstoff). 3 stellt die hochchromhaltige Oberflächenschutzschicht dar. Sie kann grundsätzlich auf einer Nickel- oder Kobaltbasis aufgebaut sein. 4
 30 sind Poren in der Oberflächenschutzschicht 3, welche sich durch den chemischen Angriff der Chlorid-Lösung 1 gebildet haben. 5 ist eine Diffusions-Zwischenschicht zwischen dem Grundkörper 2 und der Oberflächenschutzschicht 3, welche sich durch eine Wärmebehandlung während der Fabrikation oder im Betrieb bildet. Die Oberflächenschutzschicht 3 zeigt beim Eintauchen in die Lösung 1 gegenüber dem Grundkörper 2 ein negatives Potential (durch Vorzeichen - und + angedeutet), worauf das Verfahren des stromlosen selektiven Abtragens der ersteren beruht. In der Chlorid-Lösung 1 sind die hauptsächlich
 35 vorhandenen Ionen (H^+ ; Fe^{3+} ; Cu^{2+} ; Cl^-) angedeutet. Der Mechanismus der Auflösung ist schematisch durch Symbole und Pfeile dargestellt. Dabei geht vor allem das unedlere Chrom bevor zugt in Lösung (Cr^{3+}), während ein Teil des Eisens und des Kupfers als Schlamm zu Boden sinken (Fe^0 ; Cr^0), der übrige in Form niedriger Valenzen (Fe^{2+} ; Cu^+) in Lösung bleibt.

Fig. 2 stellt einen schematischen metallographischen Schnitt durch die Kornstruktur der Oberflächenschutzschicht dar. 6 sind Körner der hochchromhaltigen Oberflächenschutzschicht 3 auf Nickelbasis oder Kobaltbasis, welche ausser Cr in der Regel noch Al und Si enthalten. Wenigstens ein Teil der Oberfläche der Körner 6 ist mit einer Cr_2O_3 -Deckschicht überzogen, die passivierend wirkt. Die hauptsächlich wirksamen Reaktionsmechanismen sind durch Pfeile und Symbole angedeutet.

Die Erfindung beruht auf der durch verschieden hohe elektrochemische Potentiale charakterisierten selektiven Auflösung von Metallen, die in eine aggressive chemische Lösung getaucht werden. Dabei verdrängt in der Regel das unedlere elementare Metall das edlere aus der Lösung und geht dabei selbst in Lösung. Das allgemeine Reaktionsschema stellt sich dabei wie folgt:



55

EP 0 318 724 A1

Ausführungsbeispiel 1:

Eine mit einer Oberflächenschutzschicht versehene, an ihrem Schaufelblatt korrodierte und teilweise mechanisch beschädigte Gasturbinenschaufel hatte folgende Abmessungen (Schaufelblatt):

5

Länge =	185 mm
Grösste Breite =	93 mm
Grösste Dicke =	24 mm
Profilhöhe =	30 mm

10

Der Kernwerkstoff der Gasturbinenschaufel bestand aus einer oxyddispersionsgehärteten Nickelbasis-Superlegierung mit dem Handelsnamen MA 6000 von INCO von folgender Zusammensetzung:

15

Cr =	15 Gew.-%
W =	4,0 Gew.-%
Mo =	2,0 Gew.-%
Al =	4,5 Gew.-%
Ti =	2,5 Gew.-%
Ta =	2,0 Gew.-%
C =	0,05 Gew.-%
B =	0,01 Gew.-%
Zr =	0,15 Gew.-%
Y ₂ O ₃ =	1,1 Gew.-%
Ni =	Rest

20

25

Die Oberflächenschutzschicht von 100 µm Dicke war durch Plasmaspritzen auf den Kernwerkstoff aufgetragen worden und hatte folgende Zusammensetzung:

30

Cr =	20,5 Gew.-%
Al =	11,5 Gew.-%
Si =	2,5 Gew.-%
Ta =	1 Gew.-%
Co =	12 Gew.-%
Ni =	Rest

35

Die gebrauchte Schaufel wurde gereinigt, indem sie zunächst während 24 h bei 100 °C in eine 20%ige Lösung von NaOH getaucht. Dann wurde die Schaufel aus der Lösung herausgenommen, gespült und während 24 h bei 40 °C in konzentrierte HCl getaucht. Zum Schluss wurde die Schaufel gespült und mit einer Stahlbürste gebürstet.

40

Nach der Reinigung wurde die Schaufel in eine 70 °C warme Lösung der nachfolgenden Zusammensetzung getaucht:

45

300 g/l	FeCl ₃ • 6H ₂ O
2,5 g/l	CnCl ₂ • 2H ₂ O
15 ml/l	Glyzerin
150 ml/l	konzentrierte HCl
Rest	H ₂ O

50

Die Schaufel wurde während 15 h in diesem Bad belassen, nachher herausgenommen, gespült und gebürstet. Dabei konnte keine Beeinträchtigung des Kernwerkstoffs durch chemischen Angriff festgestellt werden.

55

Ausführungsbeispiel 2:

Eine mit einer Oberflächenschutzschicht versehene, auf der ganzen Länge des Schaufelblattes unregelmässig abgenutzte Gasturbinenschaufel wurde nach dem stromlosen Verfahren gemäss Beispiel 1 behandelt. Das Schaufelblatt hatte die gleichen Abmessungen und der Kernwerkstoff (MA 6000) die gleiche Zusammensetzung wie in Beispiel 1.

Die Oberflächenschutzschicht von 120 μm Dicke war durch Plasmaspritzen auf den Kernwerkstoff aufgetragen worden und hatte die gleiche Zusammensetzung wie in Beispiel 1. Die gebrauchte Schaufel wurde gemäss Beispiel 1 durch Eintauchen in NaOH- und HCl-Lösung und Behandlung mit einer Stahlbürste gereinigt.

Nach der Reinigung wurde die Schaufel in ein Bad der nachfolgenden Zusammensetzung getaucht:

500 g/l	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
5 g/l	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
20 ml/l	Glyzerin
Rest	H_2O

Das Bad hatte eine Temperatur von 50 °C. Nach einer Reaktionszeit von 14 h wurde die Schaufel aus dem Bad herausgenommen, gespült, gebürstet und getrocknet. Die Oberflächenschutzschicht war vollständig aufgelöst worden, ohne dass das Substrat angegriffen worden war.

Ausführungsbeispiel 3:

Eine mit einer Oberflächenschutzschicht versehene, an ihrem Schaufelblatt teilweise korrodierte Gasturbinenschaufel hatte folgende Abmessungen (Schaufelblatt):

Länge =	170 mm
Grösste Breite =	86 mm
Grösste Dicke =	22 mm
Profilhöhe =	27 mm

Der Kernwerkstoff der Gasturbinenschaufel bestand aus einer Nickelbasis-Guss-Superlegierung mit dem Handelsnamen IN 738 von INCO mit folgender Zusammensetzung:

Cr =	16,0 Gew.-%
Co =	8,5 Gew.-%
Mo =	1,75 Gew.-%
W =	2,6 Gew.-%
Ta =	1,75 Gew.-%
Nb =	0,9 Gew.-%
Al =	3,4 Gew.-%
Ti =	3,4 Gew.-%
Zr =	0,1 Gew.-%
B =	0,01 Gew.-%
C =	0,11 Gew.-%
Ni =	Rest

Die Oberflächenschutzschicht von 120 μm Dicke war durch Plasmaspritzen auf den Kernwerkstoff aufgetragen worden und hatte die nachfolgende Zusammensetzung:

EP 0 318 724 A1

5

Cr =	25 Gew.-%
Al =	7 Gew.-%
Y =	0,7 Gew.-%
C <	0,002 Gew.-%
Co =	Rest

Die teilweise korrodierte Schaufel wurde gemäss Beispiel 1 gereinigt und dann in eine Lösung der folgenden Zusammensetzung gestellt:

10

200 g/l	FeCl ₃ • 6H ₂ O
1 g/l	CuCl ₂ • 2H ₂ O
10 ml/l	Glyzerin
30 ml/l	konzentrierte HCl
Rest	H ₂ O

15

20

Das Bad hatte eine Temperatur von 70 ° C. Die behandelte Gasturbinenschaufel wurde nach 144 h Reaktionszeit aus dem Bad herausgenommen, gespült, gebürstet und getrocknet. Nach vollständiger Auflösung der Oberflächenschutzschicht konnte kein Angriff des Kernwerkstoffs festgestellt werden.

Ausführungsbeispiel 4:

25

Eine mit einer Oberflächenschutzschicht versehene, auf der ganzen Länge des Schaufelblattes unregelmässig korrodierte Gasturbinenschaufel wurde nach dem stromlosen Verfahren ähnlich Beispiel 1 behandelt. Das Schaufelblatt hatte die gleichen Abmessungen und der Kernwerkstoff (IN 738) die gleiche Zusammensetzung wie in Beispiel 3.

30

Die Oberflächenschutzschicht war durchschnittliche 150 µm dick und war ehemals durch Plasmaspritzen auf den Kernwerkstoff aufgetragen worden. Sie hatte die gleiche Zusammensetzung wie diejenige von Beispiel 3.

Die gebrauchte Schaufel wurde gemäss Beispiel 1 gereinigt und daraufhin in eine Lösung der folgenden Zusammensetzung eingetaucht:

35

300 g/l	FeCl ₃ • 6H ₂ O
2 g/l	CuCl ₂ • 2H ₂ O
20 ml/l	konzentrierte HCl
Rest	H ₂ O

40

Das Bad hatte eine Temperatur von 60 ° C. Die Schaufel wurde nach 120 h Reaktionszeit aus der Lösung herausgenommen, gespült, gebürstet und getrocknet. Bei vollständiger Auflösung der Oberflächenschutzschicht konnte keinerlei Angriff des Kernwerkstoffs festgestellt werden.

45

Ausführungsbeispiel 5:

50

Der Versuch gemäss Beispiel 4 wurde wiederholt, wobei jedoch die Lösung zur Entfernung der Oberflächenschutzschicht die nachfolgende Zusammensetzung hatte:

55

300 g/l	FeCl ₃ • 6H ₂ O
1 g/l	CuCl ₂ • 2H ₂ O
30 g/l	NH ₄ HF ₂
Rest	H ₂ O

Die Badtemperatur betrug 60 ° C, die totale Reaktionszeit 1 h. Nach der Behandlung war der

Kernwerkstoff unangegriffen geblieben.

Ausführungsbeispiel 6:

5

Eine mit einer Oberflächenschutzsicht versehene, auf der ganzen Länge des Schaufelblattes unregelmässige korrodierte Gasturbinenschaufel wurde nach dem stromlosen Verfahren ähnlich Beispiel 1 behandelt. Das Schaufelblatt hatte die gleichen Abmessungen und der Kernwerkstoff (IN 738) die gleiche Zusammensetzung wie in Beispiel 3.

10 Die Oberflächenschutzsicht war durchschnittliche 120 µm dick und war ehemals durch Plasmaspritzen auf den Kernwerkstoff aufgetragen worden. Sie hatte die gleiche Zusammensetzung wie diejenige von Beispiel 3.

Die gebrauchte Schaufel wurde gemäss Beispiel 1 gereinigt und daraufhin in eine Lösung der folgenden Zusammensetzung eingetaucht:

15

250 g/l	FeCl ₃ • 6H ₂ O
1 g/l	CuCl ₂ • 2H ₂ O
100 g/l	NaCl
200 g/l	Zitronensäure
Rest	H ₂ O

20

Das Bad hatte eine Temperatur von 65 °C. Die Schaufel wurde nach 100 h Reaktionszeit aus der Lösung herausgenommen, gespült, gebürstet und getrocknet. Bei vollständiger Auflösung der Oberflächenschutzsicht konnte keinerlei Angriff des Kernwerkstoffs festgestellt werden.

25

Ausführungsbeispiel 7:

30

Der Versuch gemäss Beispiel 6 wurde wiederholt, wobei jedoch die Lösung zur Entfernung der Oberflächenschutzschicht die nachfolgende Zusammensetzung hatte:

300 g/l	FeCl ₃ • 6H ₂ O
0,5 g/l	CuCl ₂ • 2H ₂ O
50 g/l	NaCl
100 g/l	Oxalsäure
Rest	H ₂ O

35

Die Badtemperatur betrug 60 °C, die totale Reaktionszeit 1 h. Nach der Behandlung war der Kernwerkstoff unangegriffen geblieben.

40

Die Erfindung ist nicht auf die Ausführungsbeispiele beschränkt. Das stromlose chemische Ablösen einer hochchromhaltigen Oberflächenschutzsicht von einer Nickel- oder Kobaltbasis-Superlegierung wird durch Eintauchen des betreffenden Bauteils in eine nicht Sauerstoff abgebende, Eisen III und Kupfer II enthaltende wässrige Chlorid-Lösung, welche noch weitere Zusätze jedoch keinerlei Chromoxyd bildende Bestandteile enthält, während einer Zeit von 1 h bis 150 h bei einer Temperatur von 50 bis 70 °C bewerkstelligt. Vorteilhafterweise hat die Chlorid-Lösung die Zusammensetzung:

45

200 - 400 g/l	FeCl ₃ • 6H ₂ O
0,5 - 5 g/l	CuCl ₂ • 2H ₂ O
10 - 20 ml/l	Glyzerin
120 - 200 ml/l	konzentrierte HCl
Rest	H ₂ O

50

55

Ansprüche

1. Verfahren zum chemischen Ablösen einer hochchromhaltigen Oberflächenschutzschicht (3) vom Grundkörper (2) eines aus einer Nickel- oder Kobaltbasis-Superlegierung bestehenden Bauteils, dadurch gekennzeichnet, dass das Bauteil während einer Zeit von 1 h bis 150 h bei einer Temperatur im Bereich von 50 bis 70 °C in eine nicht Sauerstoff abgebende, Eisen III und Kupfer II enthaltende wässrige Chlorid-Lösung (1), welche noch weitere Zusätze jedoch keinerlei Chromoxyd bildende Bestandteile enthält, getaucht wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Lösung (1) die nachfolgende Zusammensetzung hat:

200 - 400 g/l	FeCl ₃ • 6H ₂ O
0,5 - 5 g/l	CuCl ₂ • 2H ₂ O
10 - 20 ml/l	Glyzerin
120 - 200 ml/l	konzentrierte HCl
Rest	H ₂ O

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Lösung (1) die nachfolgende Zusammensetzung hat:

500 g/l	FeCl ₃ • 6H ₂ O
5 g/l	CuCl ₂ • 2H ₂ O
20 ml/l	Glyzerin
Rest	H ₂ O

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Lösung (1) die nachfolgende Zusammensetzung hat:

200 g/l	FeCl ₃ • 6H ₂ O
1 g/l	CuCl ₂ • 2H ₂ O
10 ml/l	Glyzerin
30 ml/l	konzentrierte HCl
Rest	H ₂ O

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Lösung (1) die nachfolgende Zusammensetzung hat:

300 g/l	FeCl ₃ • 6H ₂ O
2 g/l	CuCl ₂ • 2H ₂ O
20 ml/l	konzentrierte HCl
Rest	H ₂ O

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Lösung (1) die nachfolgende Zusammensetzung hat:

300 g/l	FeCl ₃ • 6H ₂ O
1 g/l	CuCl ₂ • 2H ₂ O
30 g/l	NH ₄ HF ₂
Rest	H ₂ O

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Lösung (1) die nachfolgende Zusammensetzung hat:

EP 0 318 724 A1

5

250 g/l	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
1 g/l	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
100 g/l	NaCl
200 g/l	Zitronensäure
Rest	H_2O

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Lösung (1) die nachfolgende Zusammensetzung hat:

10

300 g/l	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
0,5 g/l	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
50 g/l	NaCl
100 g/l	Oxalsäure
Rest	H_2O

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Fig.1

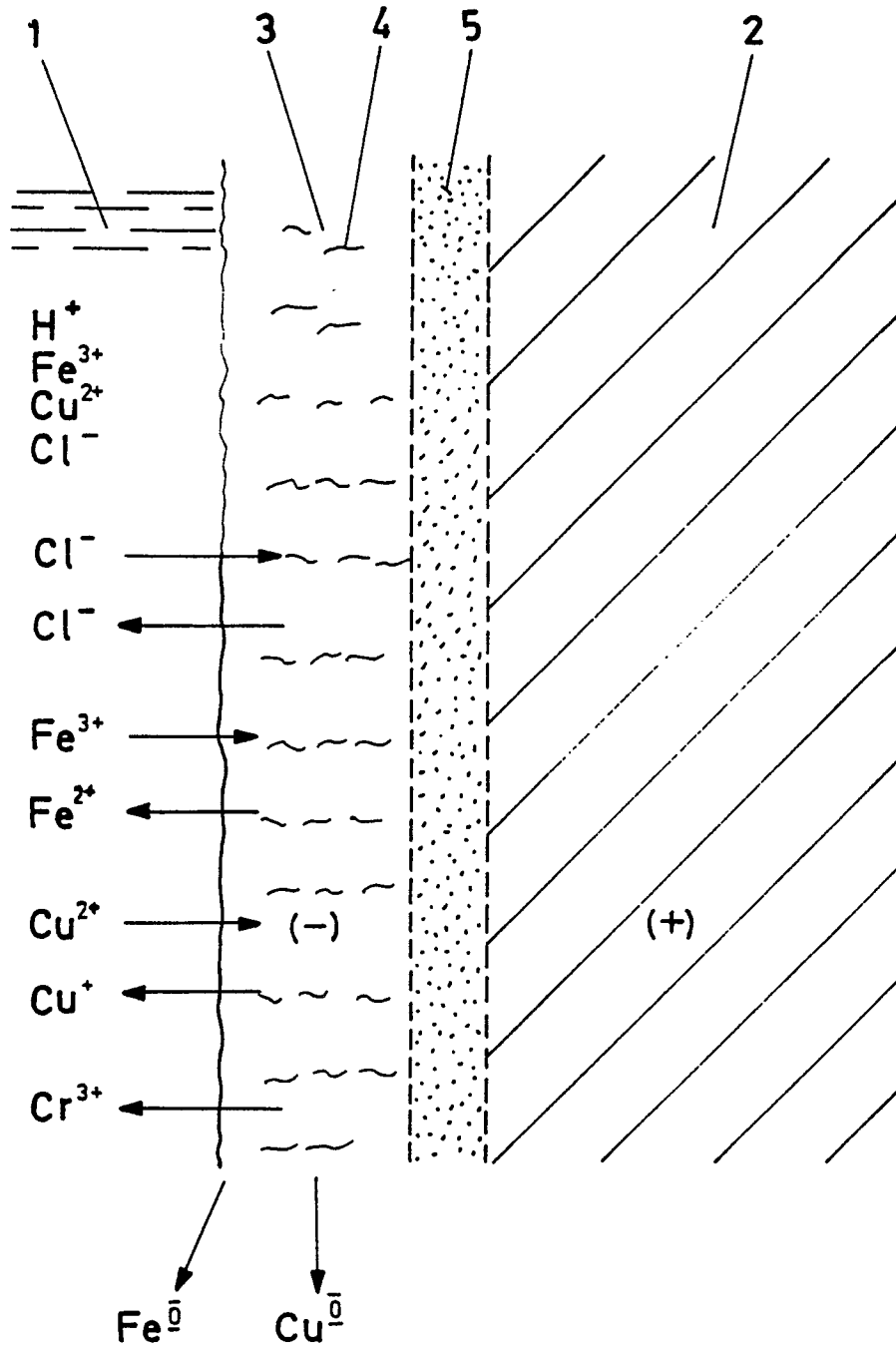
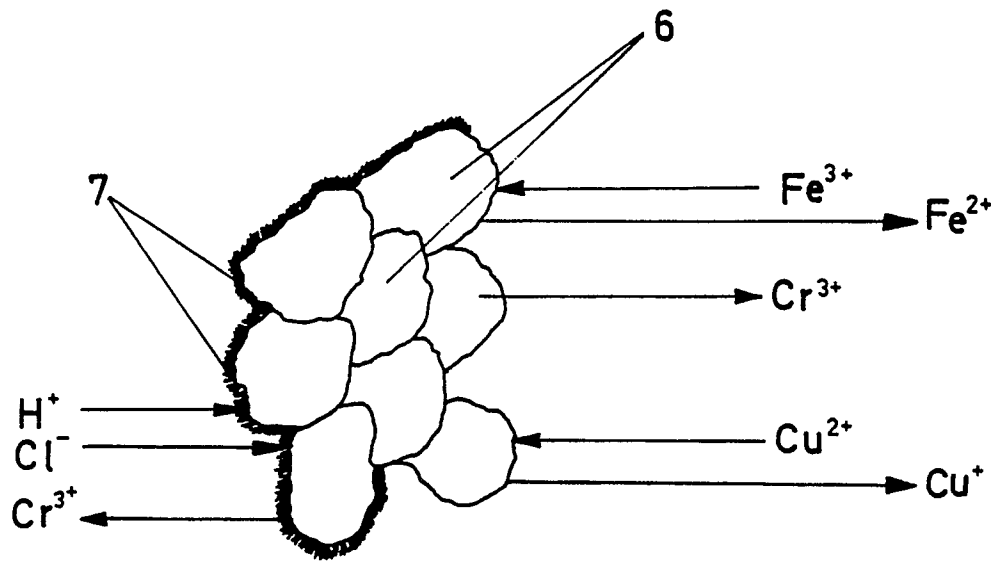


Fig.2





EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
A	FR-A-2 349 663 (ROLLS-ROYCE LTD) * Ansprüche 1-8 * & DE-B-2 717 435 (Kat. D) ---	1	C 23 F 1/44
D,A	US-A-4 339 282 (H. LADA) * Ansprüche 1-5 * ---	1	
A	FR-A-2 233 418 (OXX METAL INDUSTRIES CORP.) * Seite 3, Beispiel 1 * ---	1	
A	SURFACE TREATMENT TECHNOLOGY ABSTRACTS, Band 29, Nr. 2, März/April 1987, Seite 74, 2. "Pickling and descaling", linke Spalte, C, Teddington, Middlesex, GB; O.A. NAZAROV et al.: "Etchant composition for nickel coatings on cast iron hardened by various methods of chemical thermal treatment", & VNII REZINO-TEKHN MASHINOSTR. TAMBOV, 1985 ---		
A	US-A-3 562 040 (G.A. GARIES) -----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			C 23 F 1/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 14-03-1989	Prüfer TORFS F.M.G.
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			