

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



11 Veröffentlichungsnummer: **0 318 886 B1**

12

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

- 45 Veröffentlichungstag der Patentschrift: **22.07.92** 51 Int. Cl.⁵: **C25F 5/00, C23F 1/44**
- 21 Anmeldenummer: **88119777.6**
- 22 Anmeldetag: **28.11.88**

- 54 Verfahren zum elektrolytischen Ablösen einer einen hohen Cr- und Ni- und/oder Co-Gehalt aufweisenden Oberflächenschutzschicht vom Grundkörper eines aus einer Superlegierung bestehenden Bauteils.

30 Priorität: **01.12.87 CH 4673/87**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.06.89 Patentblatt 89/23

45 Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
22.07.92 Patentblatt 92/30

84 Benannte Vertragsstaaten:
CH DE LI NL

56 Entgegenhaltungen:
US-A- 3 015 630
US-A- 3 819 494

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

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

EP 0 318 886 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

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.

Die Erfindung bezieht sich auf die Weiterentwicklung von Verfahren zur Reparatur, Instandstellung und
 10 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 elektrochemische Methode als umgekehrter Vorgang zur galvanischen Beschichtung nimmt dabei
 15 eine Sonderstellung ein.

Insbesondere betrifft sie ein Verfahren zum elektrolytischen Ablösen einer einen hohen Cr- und Ni- und/oder Co-Gehalt aufweisenden Oberflächenschutzschicht vom Grundkörper eines aus einer Nickel- oder Kobaltbasis-Superlegierung bestehenden Bauteils.

20 Stand der Technik

Die Entfernung von Schutzschichten auf Substraten aus Superlegierungen wird unter anderem auf chemischem Wege durchgeführt. Das elektrolytische Auflösen ist für derartige Legierungen bisher praktisch nicht angewandt worden. Es sind einige Verfahren bekannt, durch Umkehrung der Methode des galvanischen Auftragens Metalle von ihren Substraten abzulösen. Aus der US-A-2 907 700 ist bekannt, Ueberzüge
 25 von Metallen (Ag, Ni, Cd, Zn, In) von einem Plutonium-Substrat elektrolytisch zu entfernen. Als Elektrolyt wird Schwefelsäure oder Natriumphosphatlösung verwendet. Aus der DE-B-21 46 828 ist ein elektrolytisches Verfahren bekannt, um Metallüberzüge (Cr, Au, Cd, Cu, Ag, Zn, Sn, Ni) von rostfreiem Cr/Ni-Stahl abzulösen. Als Elektrolyte werden bromhaltige Lösungen von Nitraten, Azetaten, Chloriden etc. verwendet.
 30 Angeblich soll der Angriff auf das Substrat gering sein. Gemäss DE-C-25 27 152 sollen Ueberzüge aus Metallen (Ni, Cr, Zn, Sn, Cu, Cd, Ag) von Stahl elektrolytisch entfernt werden, indem Salpetersäure oder nitrathaltige Lösungen mit Jodgehalt als Elektrolyte benutzt werden, denen zusätzlich organische Chlorverbindungen zugesetzt werden.

Diese bekannten Verfahren, welche auf der genügenden Verschiedenheit des Auflösungs potentials des
 35 Metallüberzugs gegenüber demjenigen des Substrats beruht, sind in der vorliegenden Form nicht auf Schutzschichten auf Nickelbasis-Superlegierungen übertragbar. Die enge Verwandtschaft des chemischen Aufbaus zwischen Schutzschicht und Substrat ermöglicht normalerweise ein elektrolytisches Auflösen der ersteren nicht, ohne dass das Substrat gleichzeitig in unzulässiger Weise angegriffen wird. Auch ein Ausweichen auf komplexbildende Zusätze zum Elektrolyten schafft keine Abhilfe.

40 Es kommt dazu, dass die Bedingungen für das Nichtangreifen des Substrats im Falle von Bauteilen aus einer Superlegierung (Gasturbinenschaufel) viel strenger sind als für irgendwelche andere, z.B. oben genannte Gegenstände. Eine auch nur leicht im Kernwerkstoff veränderte Gasturbinenschaufel wäre in den wenigsten Fällen wieder verwendbar.

Es besteht daher ein starkes Bedürfnis, die obigen Mängel weitgehend zu beseitigen und Wege zur
 45 erfolgreichen Anwendung eines elektrolytischen Ablöseverfahrens für auf Nickelbasis- oder Kobaltbasis-Superlegierungen aufgetragene Oberflächenschutzschichten aufzuzeigen.

Darstellung der Erfindung

50 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zum Ablösen einer auf einer Ni- und/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 Oberflächenschicht vollständig entfernt werden, ohne dass der Werkstoff des Grundkörpers angegriffen, abgetragen oder beschädigt oder in seinen chemisch-physikalischen Eigenschaften und in seinem Verhalten
 55 bezüglich Verträglichkeit insbesondere beim nachträglichen Wiederaufbringen (Erneuern) einer Oberflächenschutzschicht beeinträchtigt oder verändert wird.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäss mit den kennzeichnenden Merkmalen des Anspruchs 1 gelöst.

Weg zur Ausführung der Erfindung

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

- 5 Fig. 1 einen schematischen Querschnitt durch den aktiven Teil einer Elektrolysezelle zur Durchführung des Verfahrens,
 Fig. 2 den stark schematisierten Verlauf des Cr- und Ni-Gehalts in der Oberflächenschutzschicht und der darunter liegenden Zone des Grundkörpers,
 Fig. 3 ein Fließdiagramm (Blockschema) einer Ausführungsart des Verfahrens.

10 In Fig. 1 ist ein schematischer Querschnitt durch den aktiven Teil einer Elektrolysezelle zur Durchführung des Verfahrens dargestellt. Die unwesentlichen, am prinzipiellen Verfahrensablauf nicht aktiv beteiligten Teile wie Gefäß, Stromzuführungen, Klemmen, Rührreinrichtungen, Steuergeräte etc. sind der Uebersichtlichkeit halber weggelassen worden. 1 ist die Kathode (in der Regel ein Blech aus korrosionsbeständigem Cr/Ni-Stahl), 2 der Elektrolyt (durch horizontale Striche angedeutet), 3 die aus Grundkörper und Oberflächenschutzschicht bestehende Anode. Der Grundkörper (Substrat) 4 besteht aus einer Nickel- oder Kobaltbasis-Superlegierung, der normalerweise überweiegend als unveränderter Teil 5 (Kernwerkstoff) vorliegt. An der Grenze zur Oberflächenschutzschicht 7 befindet sich eine Diffusionszone 6 im Grundkörper 4.

Die Oberflächenschutzschicht 7 ihrerseits setzt sich aus einem ursprünglich unveränderten Teil 8 und einer Diffusionszone 9 zusammen. Letztere bildet sich in der Regel nach dem Aufbringen der Schutzschicht 7 durch eine Diffusionsglühung in der Fabrikation, spätestens aber beim Erreichen der hohen Temperaturen im Betrieb aus. Sie zeichnet sich in der Regel durch eine Verarmung an Chrom und eine Anreicherung an Nickel aus. Im Elektrolyten 2 sind die im vorliegenden Beispiel in der Hauptsache vorhandenen Ionen (H^+ ; Ni^{2+} ; Co^{2+} , NO_3^-) angedeutet. Der elektrochemische Angriff erfolgt zunächst an der Oberfläche der Schutzschicht 7 durch NO_3^- -Ionen, welche vor allem das Nickel herauslösen (durch mit NO_3^- und Ni^{2+} markierte Pfeile angedeutet). Dadurch wird die Schutzschicht 7 aufgelockert, was durch Bildung der Poren 10 angedeutet ist. Auf diese Weise kann der Angriff des Elektrolyten immer tiefer ins Innere der Schutzschicht 7 vorgetragen werden. Das Chrom wird durch den oxydierenden Angriff zum überwiegenden Teil oxydiert und wirkt passivierend. Die gebildeten Cr_2O_3 -Partikel fallen sukzessive aus dem aufgelockerten Verband mechanisch heraus (durch Pfeil angedeutet). Schliesslich wird die an Chrom verarmte und an Nickel angereicherte, gegenüber den Nachbargebieten sich elektrochemisch negativ verhaltende Diffusionszone 9 der Oberflächenschutzschicht 7 bevorzugt angegriffen, indem das Chrom oxydiert wird und als Cr_2O_3 mechanisch herausfällt (durch Pfeil angedeutet).

Fig. 2 stellt den stark schematisierten Verlauf des Cr- und Ni-Gehalts in der Oberflächenschutzschicht und der darunterliegenden Zone des Grundkörpers dar. Auf der Abszisse x ist die Tiefe, gemessen von der Oberfläche in m aufgetragen, die Abszisse gibt den Cr- bzw. Ni-Gehalt in Gew.-% wieder. 4 ist der sich am stärksten elektropositiv (angedeutet durch ++) verhaltende Grundkörper. 7 ist die Oberflächenschutzschicht, deren ursprünglich unveränderter Teil 8 sich unter den Bedingungen der Elektrolyse elektropositiv, jedoch weniger hoch als der Grundkörper 4 einstellt (angedeutet durch +).

Die Diffusionszone 9 der Oberflächenschutzschicht 7 stellt sich gegenüber den ihr benachbarten Bereichen elektronegativ ein (angedeutet durch -). Kurve "a" zeigt den Verlauf des Chromgehalts, Kurve "b" denjenigen des Nickelgehalts in Funktion der Tiefe x. Die Werte sind stark schematisierte Mittelwerte von zahlreichen Proben. Der Verlauf kann quantitativ andere Werte annehmen, zeigt aber grundsätzlich stets das gleiche Bild der Cr-Verarmung und der Ni-Anreicherung in der Diffusionszone 9.

15 In Fig. 3 ist ein Fließdiagramm in Form eines Blockschemas einer möglichen Ausführungsart des Verfahrens dargestellt. Das Diagramm erklärt sich von selbst und bedarf keiner weiteren Erläuterungen.

Elektrolytische Trennverfahren beruhen auf der Verschiedenheit des Abscheide- bzw. Auflösungspotentials der beteiligten Komponenten und/oder Phasen. Im vorliegenden Fall liegen die Potentiale des Grundkörpers (Substrat) 4 und der Oberflächenschutzschicht 7 normalerweise nahe beisammen, da es sich je um Nickellegierungen mit nicht wesentlich voneinander abweichenden Chromgehalten handelt. Auf den ersten Blick scheint es deshalb beinahe ausgeschlossen, dass eine Ablösung der Schutzschicht 7 ohne gleichzeitigen Angriff des Grundkörpers 4 möglich sei, da es sich um gleiche Ionen handelt. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass durch die thermische Behandlung von beschichteten Bauteilen auch bei sehr verwandten Legierungen für Schutzschicht und Grundkörper durch Diffusion signifikante Konzentrations- und Potentialunterschiede auftreten. Durch Interdiffusion bildet sich eine Zwischenschicht (Diffusionszone 9), welche (in einem oxydierenden Elektrolysebad) gegenüber ihrer Umgebung ein negatives elektrochemisches Potential annimmt und demzufolge leichter angegriffen und abgelöst wird.

Ausführungsbeispiel 1:

EP 0 318 886 B1

Es lag eine mit einer Oberflächenschutzschicht versehene, an ihrem Kopfende durch Erosion teilweise beschädigte Gasturbinschauel folgender Abmessungen des Schaufelblattes vor:

5

| | |
|----------------|--------|
| Länge | 175 mm |
| Grösste Breite | 90 mm |
| Grösste Dicke | 23 mm |
| Profilhöhe | 28 mm |

10

Der Kernwerkstoff der Gasturbinschauel bestand aus einer Nickelbasis-Knet-Superlegierung mit dem Handelsnamen Nimonic 80A von folgender Zusammensetzung:

15

| | |
|----|--------------|
| Cr | 19,5 Gew.-% |
| Al | 1,4 Gew.-% |
| Ti | 2,4 Gew.-% |
| Zr | 0,06 Gew.-% |
| Mn | 0,30 Gew.-% |
| Si | 0,30 Gew.-% |
| B | 0,003 Gew.-% |
| C | 0,06 Gew.-% |
| Ni | Rest |

20

Die Oberflächenschutzschicht von 100 bis 150 μm Dicke war durch Plasmaspritzen auf dem Kernwerkstoff aufgetragen worden und hatte folgende Zusammensetzung:

25

| | |
|----|------------|
| Cr | 17 Gew.-% |
| Si | 4,5 Gew.-% |
| Fe | 4,5 Gew.-% |
| B | 3,5 Gew.-% |
| Ni | Rest |

30

Die Gasturbinschauel wurde gereinigt, indem sie bei einer Temperatur von 100 °C während 2 h in eine Lösung von 20% NaOH eingelegt wurde, gespült und nochmals in konzentrierter HCl nachbehandelt wurde. Dann wurde die Schauel mit einer Stahlbürste gebürstet.

35

Nach der Reinigung wurde die Schauel aktiviert. Zu diesem Zweck wurde sie nochmals in 20% NaOH gebracht und anschliessend während 2 h in konzentrierte HCl eingelegt.

40

Die gereinigte und aktivierte Schauel wurde als Anode in ein Elektrolysebad eingehängt. Der Elektrolyt hatte die nachfolgende Zusammensetzung:

| | |
|------------------------|-----------------------------------|
| 30 Teile konzentrierte | HNO ₃ |
| 2 Teile | Ni(NO ₃) ₂ |
| 1 Teil | Co(NO ₃) ₂ |
| 70 Teile | H ₂ O. |

45

Als Kathode diente ein Blech aus korrosionsbeständigem 18 Cr/8 Ni-Stahl.

Nun wurde unter einer Zellenspannung von 1000 mV bei einer anodischen Stromdichte von 0,2 A/dm² während einer Zeit von 144 h elektrolysiert. Die Badtemperatur betrug dabei 25 °C. Nach dieser Behandlung wurde die Schauel aus dem Bad herausgenommen, gespült, gebürstet und getrocknet.

50 Ausführungsbeispiel 2:

Eine auf einem grossen Teil ihrer Oberflächenschutzschicht des Schaufelblattes abgenutzte Gasturbinschauel mit den Abmessungen:

55

EP 0 318 886 B1

| | |
|----------------|--------|
| Länge | 180 mm |
| Grösste Breite | 93 mm |
| Grösste Dicke | 22 mm |
| Profilhöhe | 29 mm |

5

wurde einer elektrolytischen Behandlung zur Entfernung der verbliebenen Schutzschicht unterworfen. Der Kernwerkstoff hatte den Handelsnamen IN 939 von INCO, stellte eine Nickelbasis-Guss-Superlegierung dar und hatte folgende Zusammensetzung:

10

| | |
|----|-------------|
| Cr | 22,4 Gew.-% |
| Co | 19,0 Gew.-% |
| Ta | 1,4 Gew.-% |
| Nb | 1,0 Gew.-% |
| Al | 1,9 Gew.-% |
| Ti | 3,7 Gew.-% |
| Zr | 0,1 Gew.-% |
| C | 0,15 Gew.-% |
| Ni | Rest |

15

20

Die ca. 120 μm im Durchschnitt messende Oberflächenschutzschicht hatte folgende Zusammensetzung:

25

| | |
|----|-----------|
| Cr | 49 Gew.-% |
| Si | 6 Gew.-% |
| Fe | 2 Gew.-% |
| Ni | Rest |

30

Zunächst wurde die Gasturbinenschaufel gemäss Beispiel 1 gereinigt, gebürstet und aktiviert. Dann wurde die Schaufel als Anode in ein Elektrolysebad eingehängt. Der Elektrolyt hatte folgende Zusammensetzung:

35

| | |
|------------------------|------------------------|
| 10 Teile konzentrierte | HNO_3 |
| 5 Teile | AgNO_3 |
| 90 Teile | H_2O . |

Als Kathode diente ein Blech aus korrosionsbeständigem Cr-Ni-Stahl. Die elektrolytische Ablösung der Oberflächenschutzschicht wurde unter einer Zellenspannung von 1100 mV bei einer anodischen Stromdichte von 0,2 A/dm² während 120 h vorgenommen. Die Badtemperatur betrug 20 °C.

40

Ausführungsbeispiel 3:

Eine mit einer Oberflächenschutzschicht versehene, an ihrem Kopfbende stark beschädigte Gasturbinenschaufel musste vor ihrer Reparatur zuerst von ihrer Schutzschicht befreit werden. Die Abmessungen des Schaufelblattes waren die gleichen wie bei Beispiel 1. Der Kernwerkstoff der Schaufel bestand aus einer Nickelbasis-Guss-Superlegierung mit dem Handelsnamen IN 738 von INCO mit der folgenden Zusammensetzung:

50

55

EP 0 318 886 B1

| | |
|----|-------------|
| 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 |

5

10

15 Die Schutzschicht wies eine mittlere Dicke von 100 μm auf und hatte folgende Zusammensetzung:

| | |
|----|-----------|
| Cr | 20 Gew.-% |
| Fe | 2 Gew.-% |
| B | 3 Gew.-% |
| Ni | Rest |

20

25 Die Gasturbinenschaufel wurde gemäss Beispiel 1 gereinigt und aktiviert. Dann wurde sie in eine elektrochemische Zelle gegeben und einem Elektrolyseprozess unterworfen. Der Elektrolyt hatte folgende Zusammensetzung:

20 Teile CrO_3
80 Teile H_2O

30 Als Kathode diente, wie bei Beispiel 1 ein Blech aus korrosionsbeständigem 18/8-Stahl. Die Zellenspannung betrug 1050 mV, die Stromdichte an der Anode 0,2 A/dm². Bei einer Badtemperatur von 22 °C wurde während 140 h elektrolysiert.

Ausführungsbeispiel 4:

35 Der Kernwerkstoff einer Gasturbinenschaufel mit den Schaufelblattabmessungen gemäss Beispiel 2 bestand aus einer Nickelbasis-Knet-Superlegierung mit der Handelsbezeichnung IN 105 von INCO mit der nachfolgenden Zusammensetzung:

| | |
|----|-------------|
| Cr | 13,5 Gew.-% |
| Co | 18 Gew.-% |
| Al | 4,2 Gew.-% |
| Mo | 4,5 Gew.-% |
| Ti | 0,9 Gew.-% |
| Mn | 1 Gew.-% |
| Si | 1 Gew.-% |
| C | 0,2 Gew.-% |
| Ni | Rest |

40

45

50 Die Schutzschicht hatte eine Dicke von durchschnittlich 140 μm und wies folgende Zusammensetzung auf:

| | |
|----|-----------|
| Cr | 10 Gew.-% |
| Si | 6 Gew.-% |
| Fe | 4 Gew.-% |
| Co | 20 Gew.-% |
| Ni | Rest |

55

Nach der Reinigung und Aktivierung des Bauteils gemäss Beispiel 1 wurde das letztere als Anode in ein Elektrolysebad eingehängt. Der Elektrolyt hatte folgende Zusammensetzung:

10 Teile H_2SO_4
 10 Teile $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$
 5 80 Teile H_2O

Als Kathode diente ein Blech aus korrosionsbeständigem 18 Cr/8 Ni-Stahl.

Es wurde unter einer Zellenspannung von 1100 mV mit einer anodischen Stromdichte von 0,18 A/dm² während 150 h elektrolysiert. Badtemperatur 24 °C. Nach der Behandlung wurde das Bauteil in üblicher Weise gespült, gebürstet und getrocknet.

10 Ausführungsbeispiel 5:

Eine mit einer Oberflächenschutzschicht versehene, durch kombinierte Erosion und Korrosion teilweise beschädigte Gasturbinenschaufel wurde gemäss Beispiel 1 zunächst gereinigt und aktiviert. Die Schaufel
 15 hatte die gleichen Abmessungen wie in Beispiel 1. Der Kernwerkstoff bestand aus einer Nickelbasis-Guss-Superlegierung mit der Handelsbezeichnung IN 738. Zusammensetzung siehe oben! Die Schutzschicht hatte eine Dicke von 150 µm und entsprach in der Zusammensetzung derjenigen in Beispiel 1.

Nachdem das Bauteil gemäss Beispiel 1 gereinigt und aktiviert worden war, wurde es in ein Elektrolysebad als Anode eingehängt. Der Elektrolyt hatte folgende Zusammensetzung:

20 30 Teile HNO_3
 70 Teile H_2O
 10 g/l AgNO_3
 20 g/l NH_4HF_2

Als Kathode diente ein Blech aus korrosionsbeständigem 18/8-Stahl. Nun wurde unter einer Zellenspannung von 1100 mV bei einer anodischen Stromdichte von 0,2 A/dm² elektrolysiert. Alle 20 min wurde die
 25 Zellenspannung während der Zeitdauer von 15 sec. auf den Wert von 2800 mV erhöht (zusätzliche Ueberspannung von 1700 mV bezogen auf den stationären Wert der Zelle). Dies führte zu einer rascheren Abtragung der schwer löslichen Oxyde von der jeweiligen aktiven Oberfläche der noch verbliebenen Schutzschicht. Auf diese Weise wurde periodisch neuer Elektrolyt an die Oberfläche herangeführt. Nach
 30 einer totalen Betriebszeit von 60 h war die Oberflächenschutzschicht vollständig abgetragen, ohne dass der Grundkörper angegriffen worden war. Mit diesem Verfahren des gepulsten Verlaufs der Zellenspannung kann somit die Zeit für das Ablösen der Schutzschicht um 40 bis 70% verringert werden.

Die Erfindung ist nicht auf die Ausführungsbeispiele beschränkt. Das Verfahren bezieht sich speziell auf das elektrolytische Ablösen von Oberflächenschutzschichten mit hohem Cr-Gehalt und mit hohem Ni- oder
 35 Co-Gehalt oder gleichzeitig hohem Ni- und Co-Gehalt. Es handelt sich also um hochchromhaltige Nickel- oder Kobaltbasis-Legierungen oder solche, die auf einer Nickel/Kobalt-Mischung basieren. Die Aktivierung erfolgt durch 20%ige NaOH und nachfolgendes Einlegen in konzentrierte HCl während 2 h bei 40 °C. Das Bauteil wird hierauf als Anode in einen Elektrolyten gebracht, der Sauerstoff abgebende, oxydierende Bestandteile enthält. Dort wird es bis zum völligen Auflösen und Abfallen der Oberflächenschutzschicht der
 40 Elektrolyse unterworfen. Die Oberflächenschutzschicht wird gegebenenfalls vor dem Elektrolysieren durch Schleifen und/oder Sand- oder Kugelstrahlen vorbehandelt. In hartnäckigen Fällen wird mit gepulster Zellenspannung gearbeitet. Der stationären Zellenspannung wird intermittierend in Intervallen von 10 bis 30 min. während einer jeweiligen Zeitdauer von 5 bis 10 sec eine zur Zellenspannung zusätzliche Ueberspannung von 1500 bis 2000 mV überlagert.

45 **Patentansprüche**

1. Verfahren zum elektrolytischen Ablösen einer einen hohen Cr- und Ni- und/oder Co-Gehalt aufweisenden Oberflächenschutzschicht (7) vom Grundkörper (4) eines aus einer Nickel- oder Kobaltbasis-Superlegierung bestehenden Bauteils, dadurch gekennzeichnet, dass das mit einer Schutzschicht (7) überzogene Bauteil zunächst zur Aktivierung in eine Lösung von 20% NaOH und anschliessend bei 40 °C während 2 h in eine solche von konzentrierter HCl getaucht wird, dass das Bauteil mit seiner aktivierten Schutzschicht (7) als Anode in einen wässrigen Elektrolyt (2), der zusätzlich eine oxydierend wirkende Sauerstoffsäure und ggf. Salze einer solchen Säure enthält, gebracht wird und bis zum
 55 völligen Auflösen und Abfallen der Schutzschicht (7) der Elektrolyse unterworfen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Elektrolyt (2) die nachfolgende Zusammensetzung hat:

| | | |
|----------|---------------|-----------------------------------|
| 30 Teile | konzentrierte | HNO ₃ |
| 2 Teile | | Ni(NO ₃) ₂ |
| 1 Teil | | Co(NO ₃) ₂ |
| 70 Teile | | H ₂ O. |

5

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Schutzschicht (7) durch Schleifen und/oder Sand- oder Kugelstrahlen vor dem Eintauchen in den Elektrolyt (2) vorbehandelt wird und dass der letztere die nachfolgende Zusammensetzung hat:

| | | |
|----------|---------------|-------------------|
| 10 Teile | konzentrierte | HNO ₃ |
| 5 Teile | | AgNO ₃ |
| 90 Teile | | H ₂ O. |

10

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

| | |
|----------|-------------------|
| 20 Teile | CrO ₃ |
| 80 Teile | H ₂ O. |

15

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

| | |
|----------|---|
| 10 Teile | H ₂ SO ₄ |
| 10 Teile | Na ₂ S ₂ O ₈ |
| 80 Teile | H ₂ O. |

20

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

| | |
|----------|-----------------------------------|
| 30 Teile | HNO ₃ |
| 70 Teile | H ₂ O |
| 10 g/l | AgNO ₃ |
| 20 g/l | NH ₄ HF ₂ . |

25

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass während des Elektrolyseprozesses der stationären Zellenspannung intermittierend in Intervallen von 10 bis 30 min während einer jeweiligen Zeitdauer von 5 bis 10 sec eine zusätzliche Ueberspannung von 1500 bis 2000 mV überlagert wird.

30

35 Claims

1. Process for electrolytically stripping a surface protection layer (7) having a high Cr and Ni and/or Co content from the parent body (4) of a structural member consisting of a nickel-based or cobalt-based superalloy, characterised in that the structural member coated with a protective layer (7) is first immersed in a solution of 20%-strength NaOH and then at 40 ° C for 2h in a similar one of concentrated HCl for the purpose of activation, and in that the structural member with its activated protective layer (7) is introduced as anode into an aqueous electrolyte (2), which additionally contains an oxidising oxo acid and, optionally, salts of such an acid, and is subjected to electrolysis until the protective layer (7) completely dissolves and drops off.

45

2. Process according to Claim 1, characterised in that the electrolyte (2) has the following composition:

| | | |
|----------|-----------------|-----------------------------------|
| 30 parts | of concentrated | HNO ₃ |
| 2 parts | | Ni(NO ₃) ₂ |
| 1 part | | Co(NO ₃) ₂ |
| 70 parts | | H ₂ O. |

50

3. Process according to Claim 1, characterised in that the protective layer (7) is pretreated by grinding and/or sand or shot blasting before immersion in the electrolyte (2), and in that the latter has the following composition:

| | | |
|----------|-----------------|-------------------|
| 10 parts | of concentrated | HNO ₃ |
| 5 parts | | AgNO ₃ |
| 90 parts | | H ₂ O. |

55

4. Process according to Claim 1, characterised in that the electrolyte (2) has the following composition:
 20 parts CrO_3
 80 parts H_2O .

- 5 5. Process according to Claim 1, characterised in that the electrolyte (2) has the following composition:
 10 parts H_2SO_4
 10 parts $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$
 80 parts H_2O .

- 10 6. Process according to Claim 1, characterised in that the electrolyte (2) has the following composition:
 30 parts HNO_3
 70 parts H_2O
 10 g/l AgNO_3
 20 g/l NH_4HF_2 .

- 15 7. Process according to Claim 1, characterised in that, during the electrolysis process, an additional overvoltage of 1500 to 2000 mV is intermittently superimposed on the steady cell voltage at intervals of 10 to 30 min during a respective time period of 5 to 10 sec.

20 **Revendications**

1. Procédé pour la dissolution électrolytique d'un film protecteur formant couche superficielle (7) présentant un contenu élevé de Cr et Ni et/ou Co, d'une substance de base (4) d'un élément composé d'un super-alliage à base de nickel ou de cobalt, caractérisé en ce que l'élément recouvert d'un film protecteur (7) est d'abord plongé, pour activation, dans une solution de NaOH à 20% et ensuite à 40 °C, pendant 2 heures, dans une solution de HCl concentré, et en ce que l'élément est placé, avec son film protecteur activé (7), en tant qu'anode dans un électrolyte aqueux (2), qui contient en outre un acide oxygéné oxydant et le cas échéant des sels d'un tel acide et est soumis à électrolyse jusqu'à totale dissolution et complète séparation du film protecteur (7).

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'électrolyte (2) a la composition suivante :
 30 parties de HNO_3 concentré
 2 parties de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$
 1 partie de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$
 70 parties de H_2O .

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le film protecteur (7) est préalablement traité par ponçage et/ou jets de sable ou de billes avec d'être plongé dans l'électrolyte (2) et que ce dernier a la composition suivante :
 10 parties de HNO_3 concentré
 5 parties de AgNO_3
 90 parties de H_2O .

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'électrolyte (2) a la composition suivante :
 20 parties de CrO_3
 80 parties de H_2O .

5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'électrolyte (2) a la composition suivante :
 10 parties de H_2SO_4
 10 parties de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$
 80 parties de H_2O .

6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'électrolyte (2) a la composition suivante :
 30 parties de HNO_3
 70 parties de H_2O
 10 g/l de AgNO_3
 20 g/l de NH_4HF_2 .

EP 0 318 886 B1

7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que pendant le processus d'électrolyse, on superpose une surtension additionnelle à la tension cellulaire stationnaire, de façon intermittente à des intervalles de 10 à 30 min et pendant une durée de chaque fois 5 à 10 sec.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Fig.1

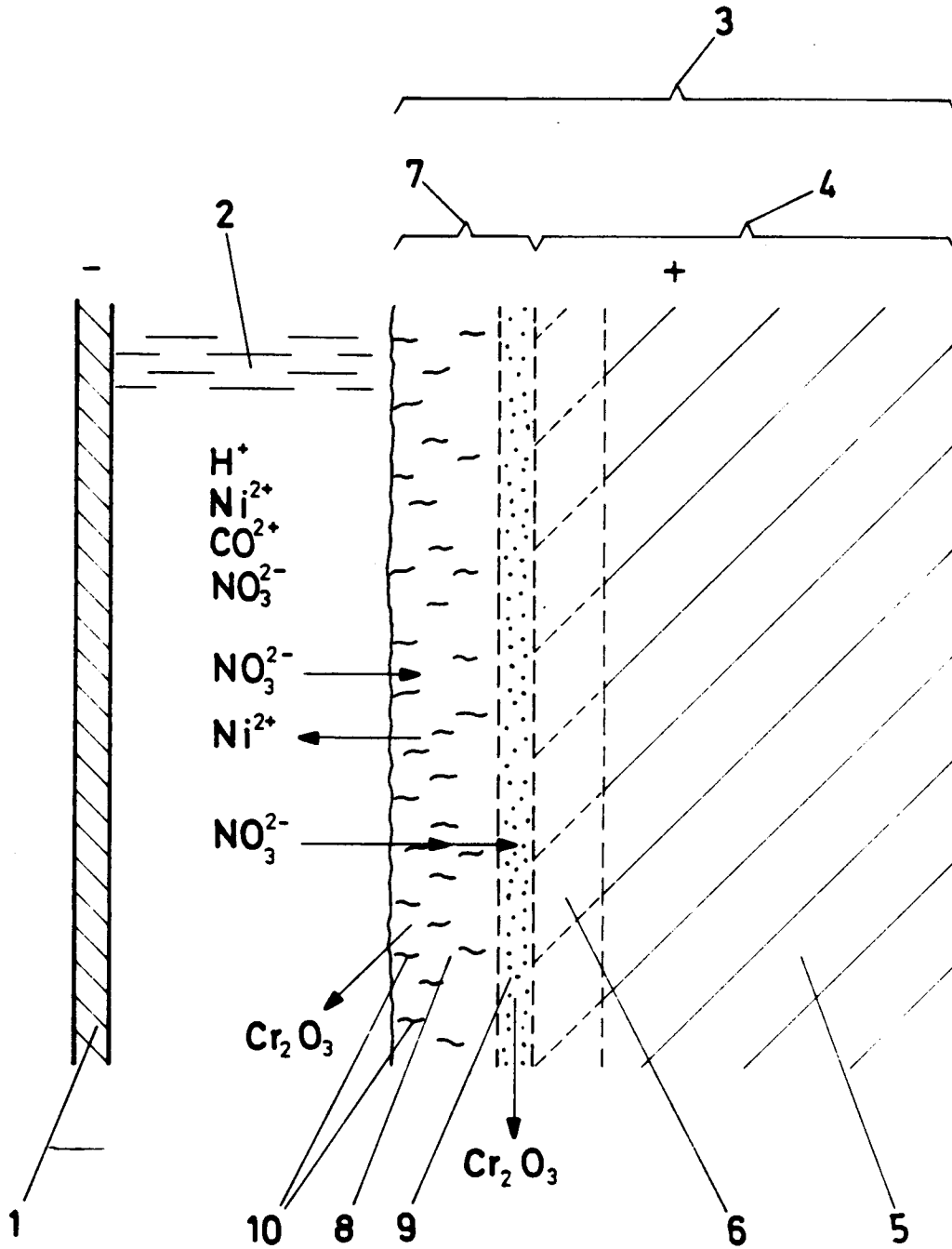


Fig.2

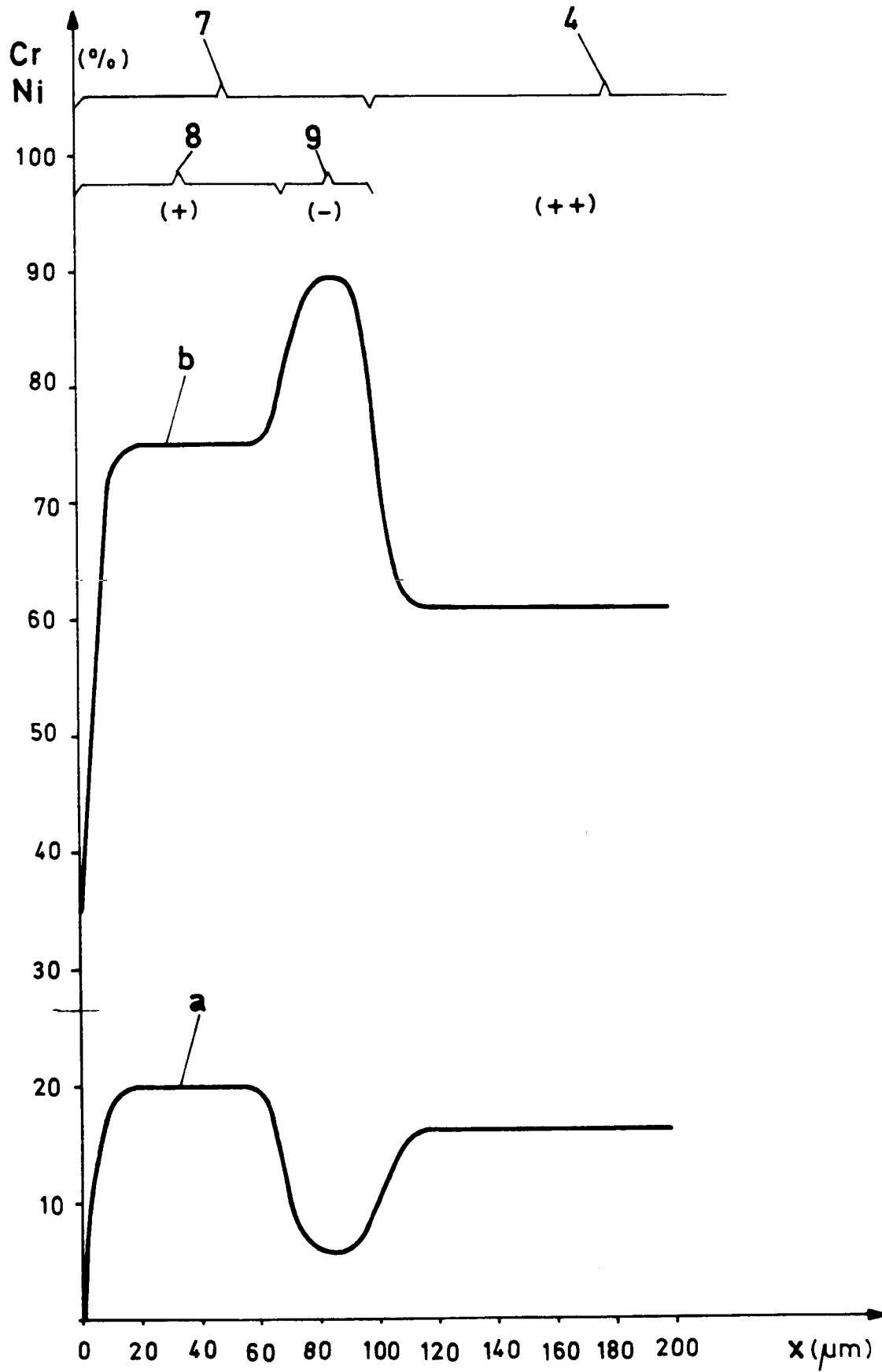


Fig.3

