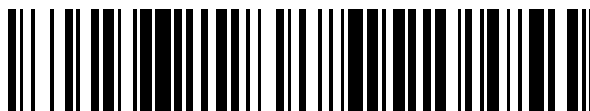


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 773 110**

51 Int. Cl.:

C23G 5/00 (2006.01)

C23F 1/00 (2006.01)

C23F 1/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.04.2016 PCT/JP2016/063267**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.11.2016 WO16181848**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.04.2016 E 16792573 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.01.2020 EP 3266902**

54 Título: **Método de retirada de películas de óxido**

30 Prioridad:

08.05.2015 JP 2015096027

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

09.07.2020

73 Titular/es:

**MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES AERO
ENGINES, LTD. (100.0%)
1200, Higashi-Tanaka, Komaki-shi
Aichi 4850826, JP**

72 Inventor/es:

**SASAKI WATARU;
TAMURA TOMOKO;
HIRAMATSU NORIYUKI y
MORII OSAMU**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 773 110 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método de retirada de películas de óxido

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a un método para retirar película de óxido y, en especial, a un método de retirada de una película de óxido formada en una superficie de una superaleación.

10 Antecedentes en la técnica

Los componentes de un motor de avión, una turbina, una planta, etc. a veces se usan en un entorno de alta temperatura o en un entorno de alto estrés. Se sabe que una pieza que se usa en el entorno de alta temperatura o el entorno de alto estrés está formada por un material de superaleación.

15 En caso de reparar la pieza de superaleación, se sabe que una película de óxido en la superficie de la pieza de superaleación se retira como un proceso previo. Como el proceso de retirada de la película de óxido, se conoce bien la limpieza con iones fluoruro (FIC). Sin embargo, se sabe que el gas fluoruro de hidrógeno, etc., que se usa para la limpieza con iones fluoruro es altamente tóxico.

20 Como técnica relacionada, la Bibliografía de patente 1 desvela un método para la limpieza de un producto metálico. El método que se describe en la Bibliografía de patente 1 contiene la retirada del óxido superficial de la pieza de superaleación mediante el uso de haluro.

25 Además, la Bibliografía de patente 2 desvela un método para la limpieza y reparación de un artículo de superaleación. El método que se describe en la Bibliografía de patente 2 contiene la reducción de un óxido en una grieta de la pieza de superaleación mediante el uso de iones fluoruro activos gaseosos.

30 Además, la Bibliografía de patente 3 desvela un método en lugar de la limpieza con iones fluoruro. El método que se describe en la Bibliografía de patente 3 contiene la expansión de una grieta estrecha, la retirada de una parte del óxido metálico con una solución ácida, y la retirada de una parte del óxido metálico mediante la limpieza en una atmósfera de vacío a alta temperatura o en una atmósfera de hidrógeno a alta temperatura.

Lista de citas

35 [Bibliografía de patente 1] JP H07-91662B
[Bibliografía de patente 2] US 4.098.450A
[Bibliografía de patente 3] US 2011/0120972A1

40 Sumario de la invención

Un objetivo de la presente invención es proporcionar un método de retirada de película de óxido que pueda eliminar de forma eficaz una película de óxido en una superficie de superaleación sin el uso de fluoruro gaseoso altamente tóxico.

45 Este objetivo y otros objetivos y beneficios de la presente invención se podrían confirmar con facilidad a partir de la siguiente descripción y los dibujos adjuntos.

50 Un método de retirada de película de óxido en algunas realizaciones es un método de retirada de una película de óxido formada en una superficie de una pieza de superaleación que contiene un primer metal como metal base y un segundo metal diferente del primer metal. La película de óxido contiene óxido del metal base y óxido del segundo metal.

55 El método de retirada de la película de óxido incluye la disposición de la pieza de superaleación en el interior de una cámara de calentamiento; preparación de una atmósfera de gas de reducción o una atmósfera de vacío en el interior de la cámara de calentamiento; reducción del óxido del metal base de una película de óxido al metal base por calentamiento del interior de la cámara de calentamiento en unas condiciones en las que se mantenga la atmósfera de gas de reducción o la atmósfera de vacío; y realización de un procesamiento ácido para aplicar una solución ácida a la pieza de superaleación después de la reducción. El procesamiento ácido incluye: disolución del metal base; y separación del óxido del segundo metal que queda sin reducirse a través de la reducción de la pieza de superaleación
60 junto con el metal base disuelto.

En el método de retirada de película de óxido, el procesamiento ácido puede no llevarse a cabo antes de la reducción.

65 En el método de retirada de película de óxido, el metal base puede ser níquel o cobalto.

En el método de retirada de película de óxido, el óxido del segundo metal es un óxido metálico en el que la estabilidad termodinámica es mayor que la del óxido del metal base.

5 En el método de retirada de película de óxido, el segundo metal puede contener al menos uno de aluminio, titanio, y cromo.

En el método de retirada de película de óxido, el segundo metal puede contener aluminio.

10 En el método de retirada de película de óxido, la solución ácida puede contener ácido clorhídrico.

En el método de retirada de película de óxido, la pieza de superaleación puede tener una grieta, y la película de óxido puede contener una película de óxido formada en una superficie de la grieta.

15 En el método de retirada de película de óxido, el método puede no contener la expansión de una grieta físicamente.

En el método de retirada de película de óxido, el método puede no contener un proceso de limpieza con iones fluoruro.

20 De acuerdo con la presente invención, se puede proporcionar un método de retirada de película de óxido en el que la película de óxido en la superficie de la superaleación se puede retirar de forma eficaz sin el uso de fluoruro gaseoso altamente tóxico.

Breve descripción de los dibujos

[FIG. 1]

25 La Figura 1 es una vista en sección que muestra de forma esquemática un ejemplo de una pieza de superaleación.

[FIG. 2]

La Figura 2 es una vista en sección que muestra de forma esquemática la pieza de superaleación después de que se haya reducido el óxido de níquel a níquel.

[FIG. 3]

30 La Figura 3 es una vista en sección que muestra de forma esquemática la pieza de superaleación 1 durante la aplicación de solución ácida clorhídrico.

[FIG. 4]

La Figura 4 es una vista en sección que muestra de forma esquemática la pieza de superaleación 1 durante la aplicación de solución ácida clorhídrico.

35 [FIG. 5]

La Figura 5 es una vista en sección que muestra de forma esquemática un ejemplo de la pieza de superaleación.

[FIG. 6]

La Figura 6 es una vista en sección que muestra de forma esquemática un ejemplo de un dispositivo de procesamiento de reducción.

40 [FIG. 7]

La Figura 7 es una vista en sección que muestra de forma esquemática un ejemplo de un dispositivo de procesamiento de ácido.

[FIG. 8]

La Figura 8 es un diagrama de flujo que muestra un procedimiento de retirada de una película de óxido.

45 [FIG. 9A]

La Figura 9A muestra un resultado experimental que muestra la eficacia de un método de retirada de película de óxido de acuerdo con una realización.

[FIG. 9B]

50 La Figura 9B muestra el resultado experimental que muestra la eficacia del método de retirada de película de óxido de acuerdo con la realización.

[FIG. 9C]

La Figura 9C muestra el resultado experimental que muestra la eficacia del método de retirada de película de óxido de acuerdo con la realización.

55 Descripción de las realizaciones

En lo sucesivo en el presente documento, se describirá un método de retirada de película de óxido de acuerdo con una realización por referencia a los dibujos adjuntos.

60 (Definición de términos importantes)

En la presente memoria descriptiva, "superaleación" significa una aleación utilizable (en otras palabras, capaz de mantener la resistencia) en un ambiente de alta temperatura (por ejemplo, 800 °C o superior).

65 En la presente memoria descriptiva, un "metal base" significa el componente metálico con el mayor contenido (% en peso) de los componentes metálicos contenidos en una aleación.

(Descripción general del método de retirada de película de óxido)

5 A modo de ejemplo, se describirá un método para la retirada de una película de óxido formada en la superficie de una pieza de superaleación que contiene níquel (Ni) como metal base y aluminio (Al).

10 La Figura 1 es una vista en sección que muestra de forma esquemática un ejemplo de una pieza de superaleación 1. La pieza de superaleación 1 contiene un material base 10 y una película de óxido 20. La película de óxido 20 se forma, por ejemplo, por exposición de la pieza de superaleación 1 al aire (oxígeno) en un ambiente de alta temperatura. Se ha de observar que en la Figura 1 se ilustra de forma clara un límite entre el material base 10 y la película de óxido 20. Sin embargo, en realidad, el límite entre el material base 10 y la película de óxido no siempre está definido.

15 El material base 10 es una superaleación que contiene un metal base y un segundo metal. En el ejemplo que se muestra en la Figura 1, el metal base es níquel y el segundo metal es aluminio.

20 La película de óxido 20 contiene el óxido del metal base y el óxido del segundo metal. En el ejemplo que se muestra en la Figura 1, el óxido del metal base es óxido de níquel (por ejemplo, NiO). Además, el óxido del segundo metal es óxido de aluminio (por ejemplo, Al₂O₃). En la Figura 1, se muestra de forma esquemática una región 22 en la que es rico el óxido de níquel (en otras palabras, una región en la que la concentración de óxido de níquel es relativamente alta) con un símbolo en forma de triángulo blanco. Además, en la Figura 1, se muestra de forma esquemática una región 24 en la que es rico el óxido de aluminio (en otras palabras, una región en la que la concentración de óxido de aluminio es relativamente alta) con un símbolo en forma de círculo blanco.

25 Cuando la pieza de superaleación 1 que se muestra la Figura 1 se dispone en una atmósfera de gas de reducción de alta temperatura o en una atmósfera de vacío de alta temperatura, el óxido de níquel se reduce a níquel. La Figura 2 es una vista en sección que muestra de forma esquemática la pieza de superaleación 1 después de que se haya reducido el óxido de níquel a níquel.

30 En la Figura 2, se muestra de forma esquemática una región 32 en la que se ha enriquecido el níquel a través de la reducción con un símbolo en forma de triángulo negro. Se ha de observar que, aunque no se ilustra en la Figura 2, el óxido de níquel que existe en la región 24 en la que es rico el óxido de aluminio también se ha reducido a níquel.

35 Por otra parte, dado que el óxido de aluminio es un compuesto termodinámicamente estable, el estado del óxido se mantiene incluso si el óxido de aluminio se dispone en la atmósfera de gas de reducción de alta temperatura o en la atmósfera de vacío de alta temperatura. Por lo tanto, el óxido de aluminio es más difícil de reducir que el óxido de níquel.

40 Cuando se aplica la solución ácida clorhídrico a la pieza de superaleación 1 que se muestra en la Figura 2, la región 32 en la que el níquel es rico se disuelve con la solución ácida clorhídrico (más específicamente, el níquel en la región en la que el níquel es rico se disuelve mediante la solución ácida clorhídrico). Además, la solución ácida clorhídrico entra en una cavidad (o un conducto) formado a través de la disolución del níquel. Como resultado, el níquel en una región distinta de la región 32 en la que el níquel es rico (por ejemplo, el níquel en la región 24 en la que el óxido de aluminio es rico) también se disuelve mediante la solución ácida clorhídrico.

45 La Figura 3 es una vista en sección que muestra de forma esquemática la pieza de superaleación 1 durante la aplicación de la solución ácida clorhídrico. Por referencia a la Figura 3, se entiende que la región 32 en la que el níquel es rico desaparece a través de la disolución y se forma una cavidad 42 (o un conducto). Además, se podría entender que se forma una cavidad más pequeña 43 (o un conducto) a partir de la cavidad 42. Debido a la existencia de la cavidad 42 y la cavidad 43, la fuerza de unión entre una parte de la película de óxido 20 y otra parte de la película de óxido 20, y la fuerza de unión entre la película de óxido 20 y el material base 10, se reducen.

50 La Figura 4 es una vista en sección que muestra de forma esquemática la pieza de superaleación 1 durante la aplicación de la solución ácida clorhídrico, y que muestra el estado después de que haya transcurrido un tiempo desde el estado que se muestra en la Figura 3. Por referencia a la Figura 4, se podría entender que el óxido de aluminio (o la región 24 en la que el óxido de aluminio es rico) se separa de la pieza de superaleación 1 (o el material base 10) junto con el níquel disuelto, debido a la reducción de la fuerza de unión entre la película de óxido 20 y el material base 10.

55 Se ha de observar que incluso si se aplica la solución ácida clorhídrico a la pieza de superaleación que se muestra en la Figura 1, es difícil que se forme la cavidad 42 o la cavidad 43 que se muestra en la Figura 3, ya que es más difícil que se disuelva el óxido de níquel con la solución ácida clorhídrico que el níquel. Por otra parte, en la presente realización, dado que el óxido del metal base se reduce al metal base antes de la aplicación de la solución ácida clorhídrico, es fácil que se forme la cavidad 42 o la cavidad 43 que se muestra en la Figura 3. Como resultado, como se muestra en la Figura 4, el óxido de aluminio que es difícil de reducir se vuelve capaz de separarse de la pieza de superaleación 1 (o el material base 10).

En un ejemplo que se muestra en la Figura 1 a la Figura 4, es posible separar y retirar de forma eficaz la película de óxido en la superficie de la pieza de superaleación sin el uso de fluoruro gaseoso que tiene un fuerte efecto tóxico.

5 En el ejemplo que se muestra en la Figura 1 a la Figura 4, se ha descrito un caso en el que el metal base es níquel. Sin embargo, el metal base no se limita al níquel. Por ejemplo, el metal base puede ser cobalto.

10 En el ejemplo que se muestra en la Figura 1 a la Figura 4, se ha descrito un caso en el que el segundo metal contenido en la pieza de superaleación 1 es aluminio. Sin embargo, el segundo metal no se limita al aluminio. El segundo metal puede ser cromo o titanio. Alternativamente, el segundo metal puede contener al menos uno de aluminio, titanio, y cromo. Por ejemplo, el segundo metal puede contener aluminio y cromo.

15 En el ejemplo que se muestra en la Figura 1 a la Figura 4, se ha descrito un caso en el que la solución ácida es una solución de ácido clorhídrico. Sin embargo, la solución ácida no se limita a la solución de ácido clorhídrico, y es opcional. La solución ácida puede ser una solución ácida de cualquier tipo si la solución ácida puede disolver el metal base. Además, la solución ácida puede ser un ácido mixto (por ejemplo, el ácido mixto de ácido clorhídrico y ácido nítrico).

(Descripción más detallada del método de retirada de película de óxido)

20 Por referencia de la Figura 5 a la Figura 8, se describirá con detalle el método de retirada de película de óxido de acuerdo con una realización.

(Pieza de superaleación)

25 La Figura 5 es una vista en sección que muestra de forma esquemática un ejemplo de la pieza de superaleación 1. La película de óxido 20 está formada en la superficie de la pieza de superaleación 1. La película de óxido 20 puede estar formada en toda la superficie de la pieza de superaleación 1 y puede estar formada en una parte de la superficie de la pieza de superaleación 1.

30 Por ejemplo, la pieza de superaleación 1 es una pieza de superaleación que tiene una grieta 3. En el ejemplo que se muestra en la Figura 5, la película de óxido 20 también se forma en la superficie de la grieta 3.

35 Por ejemplo, el metal base de la pieza de superaleación 1 es níquel. En otras palabras, de los componentes metálicos contenidos en la pieza de superaleación 1, un primer metal con el mayor porcentaje en peso de contenido es, por ejemplo, níquel. La pieza de superaleación 1 puede ser una pieza de superaleación basada en níquel (en otras palabras, una pieza de superaleación en la que el contenido de níquel es de un 50 % en peso o superior). Por ejemplo, el aluminio puede estar contenido como componente de aleación en la pieza de superaleación 1. En otras palabras, de los componentes metálicos contenidos en la pieza de superaleación 1, el segundo metal que es diferente del primer metal es, por ejemplo, aluminio.

40 El óxido del metal base (por ejemplo, níquel) y el óxido del segundo metal (por ejemplo, aluminio) están contenidos en la película de óxido en la superficie de la pieza de superaleación 1.

(Dispositivo de procesamiento de reducción)

45 La Figura 6 es una vista en sección que muestra de forma esquemática un ejemplo del dispositivo de procesamiento de reducción 5. El dispositivo de procesamiento de reducción 5 incluye, por ejemplo, una sección de unidad principal 51, una puerta 52, un calentador 53, un sensor 54 de temperatura, un controlador 55, una tubería de suministro de gas 56, una primera válvula 57, una tubería de descarga de gas 58 y, una segunda válvula 59.

50 La sección de unidad principal 51 acomoda la pieza de superaleación 1 como un objeto a procesar. La puerta 52 abre y cierra una abertura de la sección de unidad principal 51. La sección de unidad principal 51 y la puerta 52 funcionan como una cámara de calentamiento 50 cuando la pieza de superaleación 1 se va a procesar por reducción (más específicamente, una cámara de calentamiento sellada).

55 El calentador 53 es un dispositivo para el calentamiento de la cámara de calentamiento 50. En otras palabras, el calentador 53 es un dispositivo para el calentamiento de la cámara de calentamiento o la pieza de superaleación 1 dispuesta en la cámara de calentamiento. El sensor 54 de temperatura es un sensor para medir una temperatura en la cámara de calentamiento o una temperatura de la pieza de superaleación 1. Los datos adquiridos por el sensor 54 de temperatura se envían al controlador 55. El controlador 55 controla el calentador 53 basándose en los datos recibidos desde el sensor 54 de temperatura. Mediante el control del calentador 53 mediante el controlador 55, la temperatura en la cámara de calentamiento o la temperatura de la pieza de superaleación 1 se mantienen a la temperatura deseada.

65 La tubería de suministro de gas 56 se usa para suministrar gas de reducción al interior de la cámara de calentamiento 50. La primera válvula 57 está dispuesta en el paso de la tubería de suministro de gas 56 y abre y cierra el paso. Por ejemplo, el gas de reducción es gas hidrógeno. Se ha de observar que cuando el dispositivo de procesamiento de

reducción 5 es un dispositivo que lleva a cabo el procesamiento de reducción en una atmósfera de vacío, la tubería de suministro de gas 56 y la primera válvula 57 se pueden omitir.

5 La tubería de descarga de gas 58 se usa para descargar aire (gas) desde la cámara de calentamiento 50. Por ejemplo, la tubería de descarga de gas 58 está conectada a una bomba de vacío (no se ilustra). La segunda válvula 59 está dispuesta en el paso de la tubería de descarga de gas 58 y abre y cierra el paso.

(Dispositivo de procesamiento de ácido)

10 La Figura 7 es una vista en sección que muestra de forma esquemática un ejemplo del dispositivo de procesamiento de ácido 6. Por ejemplo, el dispositivo de procesamiento de ácido 6 tiene un baño de líquido 60. La solución de ácido 62 se llena en el baño de líquido 60. La pieza de superaleación 1 como objeto a procesar se dispone en el baño de líquido 60.

15 (Procedimiento de retirada de película de óxido)

A continuación, por referencia a la Figura 8, se describirá un procedimiento para la retirada de película de óxido. La Figura 8 es un diagrama de flujo que muestra el procedimiento para la retirada de película de óxido.

20 En una primera etapa S1, la pieza de superaleación 1 que contiene níquel (primer metal) como metal base y aluminio (segundo metal diferente del níquel) se dispone en la cámara de calentamiento 50.

25 Se ha de observar que la película de óxido 20 está formada en la superficie de la pieza de superaleación 1. Además, la película de óxido 20 contiene óxido de níquel (el óxido del metal base) y óxido de aluminio (el óxido del segundo metal).

En una segunda etapa S2, se prepara una atmósfera de gas de reducción o una atmósfera de vacío en la cámara de calentamiento 50.

30 Al preparar la atmósfera de gas de reducción, el gas en la cámara de calentamiento 50 se descarga en primer lugar a través de la tubería de descarga de gas 58. Después de eso, se suministra el gas de reducción a la cámara de calentamiento 50 a través de la tubería de suministro de gas 56. Por ejemplo, el gas de reducción es hidrógeno gaseoso (H_2). Cuando el gas de reducción es hidrógeno gaseoso, la calidad del hidrógeno gaseoso que se suministra a la cámara de calentamiento 50 es, por ejemplo, equivalente a G1 (en otras palabras, la pureza del hidrógeno gaseoso es de un 99,99999 % en volumen o superior). Cuando el gas de reducción es hidrógeno gaseoso, por ejemplo, el punto de rocío en la cámara de calentamiento 50 después de la introducción del gas de reducción es igual o inferior a $-80\text{ }^\circ\text{C}$.

40 Como alternativa, cuando se debe preparar la atmósfera de vacío, el gas en la cámara de calentamiento 50 se descarga a través de la tubería de descarga de gas 58. Por ejemplo, a través de la descarga, la presión en la cámara de calentamiento 50 se reduce a 10^{-3} Pa o inferior.

45 Una tercera etapa S3 es una etapa de reducción para la reducción del óxido del metal base al metal base. En la tercera etapa S3, el interior de la cámara de calentamiento 50 se calienta en unas condiciones en las que se mantiene la atmósfera de gas de reducción o la atmósfera de vacío. La temperatura en la cámara de calentamiento se mantiene, por ejemplo, a $800\text{ }^\circ\text{C}$ o superior, $1000\text{ }^\circ\text{C}$ o superior, $1100\text{ }^\circ\text{C}$ o superior (en especial, en el caso de la atmósfera de vacío), o $1200\text{ }^\circ\text{C}$ o superior. Además, la temperatura en la cámara de calentamiento se mantiene por debajo del punto de fusión de la superaleación que configura la pieza de superaleación. El tiempo de procesamiento de calentamiento es, por ejemplo, de 15 minutos a 24 horas, de 30 minutos a 24 horas, o de 60 minutos a 24 horas. Por ejemplo, la temperatura en la cámara de calentamiento es $1000\text{ }^\circ\text{C}$ o superior y el punto de fusión de la superaleación o inferior, y el tiempo de procesamiento de calentamiento es de 30 minutos o superior a 300 minutos o inferior.

50 Mediante la ejecución de la tercera etapa S3 como etapa de reducción, el óxido de níquel (el óxido del metal base) se reduce a níquel (el metal base) del óxido contenido en la película de óxido superficial de la pieza de superaleación 1. Después de que se ejecute la tercera etapa S3, la pieza de superaleación 1 se saca de la cámara de calentamiento 50.

60 Una cuarta etapa S4 es una etapa de procesamiento ácido. En la cuarta etapa S4, se aplica la solución ácida a la pieza de superaleación 1. La aplicación de la solución ácida a la pieza de superaleación 1 se lleva a cabo, por ejemplo, sumergiendo la pieza de superaleación 1 en la solución de ácido 62 en el baño de líquido 60.

65 Cuando el metal base es níquel, es deseable que la solución ácida contenga ácido clorhídrico. Esto se debe a que el níquel tiene una alta solubilidad en el ácido clorhídrico. Puede estar contenido cloruro de hierro (III) ($FeCl_3$) en la solución ácida. El cloruro de hierro (III) refuerza la capacidad de oxidación del ácido clorhídrico. Además, o alternativamente, puede estar contenido ácido nítrico en la solución ácida. Por ejemplo, la solución ácida puede ser una solución que contenga ácido clorhídrico, cloruro de hierro (III) y ácido nítrico.

La temperatura de la solución ácida es, por ejemplo, 10 °C o superior y 40 °C o inferior, 10 °C o superior y 30 °C o inferior, o 20 °C o superior y 30 °C o inferior.

5 El tiempo de procesamiento de la etapa de procesamiento ácido (en otras palabras, un tiempo durante el que la pieza de superaleación 1 está sumergida en la solución ácida) es, por ejemplo, de 20 minutos o superior a 180 minutos o inferior, de 30 minutos o superior a 180 minutos o inferior, de 40 minutos o superior a 180 minutos o inferior.

10 A través de la ejecución de la cuarta etapa S4 como etapa de procesamiento ácido, la solución ácida disuelve el níquel (el metal base) que existe en la superficie de la pieza de superaleación 1. En otras palabras, la solución ácida disuelve el níquel (el metal base) generado a partir del óxido de níquel (el óxido del metal base) en la película de óxido 20 mediante la etapa de reducción.

15 Además, mediante la ejecución de la cuarta etapa S4 como etapa de procesamiento ácido, el óxido de aluminio (el óxido del segundo metal) que quedó sin reducirse en la etapa de reducción se separa de la pieza de superaleación 1 junto con el metal base disuelto. Después de la ejecución de la cuarta etapa S4, la pieza de superaleación 1 se saca de la solución ácida y se lava (por ejemplo, con agua).

20 La película de óxido 20 se retira de forma eficaz de la pieza de superaleación 1 a través de las etapas anteriores.

Se ha de observar que la pieza de superaleación 1 procesada mediante las etapas anteriores es una pieza de superaleación que tiene una grieta 3. En un ejemplo que se muestra en la Figura 5, la película de óxido 20 también está formada en la superficie de la grieta 3. Para la retirada de la película de óxido en la superficie de la grieta 3, a veces no se puede aplicar un método físico tal como el pulido. En tal caso, es eficaz el método de retirada de película de óxido de la presente realización. Cuando se usa el método de retirada de película de óxido de la presente realización, es innecesaria una etapa de expandir físicamente la grieta 3 mediante pulido, etc.

30 Cuando la pieza de superaleación 1 que se procesa mediante las etapas anteriores es una pieza de superaleación que tiene la grieta 3, la grieta 3 se puede reparar, después de que se ejecute el método de retirada de película de óxido de la presente realización (en otras palabras, después de la ejecución de las etapas primera a cuarta mencionadas anteriormente). Por ejemplo, la reparación de la grieta 3 se ejecuta rellenando con un material de soldadura la grieta 3. Por ejemplo, como material de soldadura, se puede usar un material de soldadura que tenga el metal base de la pieza de superaleación 1 como componente principal. Por ejemplo, cuando el metal base de la pieza de superaleación 1 es níquel, se usa un material de soldadura basado en níquel, y cuando el metal base de la pieza de superaleación 1 es cobalto, se puede usar un material de soldadura basado en cobalto.

40 Por ejemplo, la pieza de superaleación 1 puede ser una pieza de superaleación que se ha utilizado en un entorno de alta temperatura igual o superior a 800 °C. La grieta, etc., es fácil de causar debido a la fatiga por calor en la pieza de superaleación que se ha utilizado en el entorno de alta temperatura. Además, la película de óxido en la superficie de la pieza de superaleación tiene una baja solubilidad en la solución ácida debido a la exposición al ambiente de alta temperatura. Por lo tanto, a veces es difícil retirar la película de óxido solo mediante el procesamiento ácido. En tal caso, el método de retirada de película de óxido de la presente realización es eficaz.

45 El óxido de aluminio, el óxido de titanio o el óxido de cromo pueden estar contenidos en la película de óxido 20 de la superficie de la pieza de superaleación 1. El óxido de aluminio, el óxido de titanio y el óxido de cromo son óxidos difíciles de reducir, en comparación con el óxido de níquel. El óxido de aluminio, el óxido de titanio y el óxido de cromo no se reducen mediante la etapa de reducción de la tercera etapa mencionada anteriormente. Por lo tanto, cuando el óxido de aluminio, el óxido de titanio o el óxido de cromo están contenidos en la película de óxido 20 en la superficie de la pieza de superaleación 1, el método de retirada de película de óxido de la presente realización es eficaz en que la etapa de procesamiento ácido se ejecuta después de la etapa de reducción.

50 Se ha de observar que la estabilidad termodinámica de los óxidos metálicos es $Al_2O_3 > TiO_2 > Cr_2O_3 > CoO > NiO$ en orden descendente a 1200 °C. Por lo tanto, en general, la reducción es difícil en el orden del óxido de aluminio, el óxido de titanio, el óxido de cromo, el óxido de cobalto y el óxido de níquel.

55 Para retirar el óxido de aluminio, etc., a veces se usa el fuerte reductor de fluoruro gaseoso (por ejemplo, HF gaseoso). Sin embargo, el fluoruro gaseoso tiene una alta toxicidad. Además, el fluoruro gaseoso a veces daña el límite entre los cristales de la superaleación. Además, la pieza de superaleación a veces se corroe debido al fluoruro gaseoso que queda después del procesamiento de reducción. Además, es necesaria una instalación especial para la aplicación del fluoruro gaseoso. Por otra parte, de acuerdo con el método de retirada de película de óxido de la presente realización, es posible retirar el óxido de aluminio, etc., sin reducirlo. Por esta razón, es posible evitar y reducir el uso del reductor fuerte como el fluoruro gaseoso.

65 La Figura 9A a la Figura 9C son datos experimentales que muestran la eficacia del método de retirada de película de óxido de la presente realización.

En el experimento, se usó una muestra de superaleación en la que el metal base era níquel y contenía aluminio y cromo. En el caso del experimento, en primer lugar, la muestra de superaleación se oxidó en la atmósfera.

5 El estado de la superficie de la muestra de superaleación después de la oxidación se analizó utilizando espectroscopía fotoelectrónica de rayos X. La Figura 9A es un gráfico que muestra el resultado del análisis. En el gráfico de la Figura 9A, el eje horizontal muestra la profundidad (nanómetros) desde la superficie de la muestra de superaleación, y el eje vertical muestra la fuerza de detección (el número de fotoelectrones detectado).

10 Por referencia a la Figura 9A, se pudo encontrar que se forman óxido de níquel, óxido de aluminio y óxido de cromo en la superficie de la muestra de superaleación (la región de 0 nm a 1600 nm de profundidad desde la superficie de la muestra). Además, se pudo encontrar que apenas existe níquel metálico en la región de 0 nm a 800 nm de profundidad desde la superficie de la muestra.

15 A continuación, la muestra de superaleación después de la oxidación mencionada anteriormente se reduce en la tercera etapa S3 mencionada anteriormente. El estado de la superficie de la muestra de superaleación después de la reducción se analiza utilizando la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X. La Figura 9B es un gráfico que muestra el resultado del análisis. En el gráfico de la Figura 9B, el eje horizontal muestra una profundidad (nanómetros) desde la superficie de la muestra de superaleación, y el eje vertical muestra la fuerza de detección (el número de fotoelectrones detectado).

20 Por referencia a la Figura 9B, se pudo descubrir que existieran óxido de aluminio y óxido de cromo en la sección de superficie de la muestra de superaleación (la región de 0 nm a 1600 nm de profundidad desde la superficie de la muestra). En otras palabras, se pudo descubrir que el óxido de aluminio y el óxido de cromo no se reducen demasiado en el proceso de reducción.

25 También por referencia a la Figura 9B, se pudo descubrir que existe níquel metálico en la región de 0 nm a 800 nm de profundidad desde la superficie de la muestra. En otras palabras, se pudo descubrir que el óxido de níquel existente en la región de 0 nm a 800 nm de profundidad desde la superficie de la muestra se redujo a níquel metálico. Además, se pudo descubrir que, dado que apenas se observó óxido de níquel en la región de 800 nm a 1600 nm de profundidad desde la superficie de la muestra, el óxido de níquel que había existido en la región de 800 nm a 1600 nm de profundidad desde la superficie de la muestra también se había reducido a níquel metálico.

30 Como se ha mencionado anteriormente, se demostró que en la etapa de reducción de la presente realización, el óxido de níquel que es el óxido del metal base se redujo de forma eficaz, pero el óxido de aluminio y el óxido de cromo no se redujeron de forma eficaz.

35 A continuación, la muestra de superaleación después del procesamiento de reducción mencionado anteriormente se procesa con ácido en la cuarta etapa S4 mencionada anteriormente. El estado de la superficie de la muestra de superaleación después del procesamiento ácido se analiza mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X. La Figura 9C es un gráfico que muestra el resultado del análisis. En el gráfico de la Figura 9C, el eje horizontal muestra la profundidad (nanómetros) desde la superficie de la muestra de superaleación, y el eje vertical muestra la fuerza de detección (el número de fotoelectrones detectado).

40 Por referencia a la Figura 9C, se pudo descubrir que apenas existen óxido de aluminio y óxido de cromo en la superficie (la región de 0 nm a 1600 nm de profundidad desde la superficie de la muestra de superaleación). Del hecho anterior se descubre que las películas de óxido que habían existido en la superficie de la muestra de superaleación después del procesamiento de reducción habían desaparecido después del procesamiento ácido. Se ha de observar que el óxido de aluminio es insoluble en la solución ácida. Por lo tanto, se deduce que la desaparición de la película de óxido no se debe a la disolución del óxido de aluminio. Se deduce que la desaparición de la película de óxido se produce como resultado de que el níquel de la película de óxido se disuelve de modo que el óxido de aluminio (y el óxido de cromo) pierde la base para combinarse con la muestra de superaleación.

45 Como se ha mencionado anteriormente, se demostró que la película de óxido se retiró de forma eficaz al ejecutar el procesamiento ácido después del procesamiento de reducción.

50 Se ha de observar que la película de óxido se formó cuando la pieza de superaleación se expuso al aire (oxígeno) en un entorno de alta temperatura. La película de óxido se vuelve difícil de disolver por el ácido cuando la película de óxido se expone al aire en el ambiente de alta temperatura. Por lo tanto, el procesamiento de reducción se ejecuta antes que el procesamiento ácido, con el fin de retirar la película de óxido de manera eficaz.

60

REIVINDICACIONES

1. Un método de retirada de películas de óxido para retirar una película de óxido formada en una superficie de una pieza de superaleación que contiene un primer metal como metal base y un segundo metal diferente del primer metal, conteniendo la película de óxido del metal base y óxido del segundo metal, comprendiendo el método de retirada de películas de óxido:
- 5
- disponer la pieza de superaleación en el interior de una cámara de calentamiento;
- preparar una atmósfera de gas de reducción o una atmósfera de vacío en el interior de la cámara de calentamiento;
- 10 reducir el óxido del metal base de la película de óxido al metal base por calentamiento del interior de la cámara de calentamiento en unas condiciones en las que se mantiene la atmósfera de gas de reducción o la atmósfera de vacío; y
- llevar a cabo un procesamiento ácido para aplicar solución ácida a la pieza de superaleación después de la reducción,
- 15 en donde el procesamiento ácido comprende:
- disolver el metal base; y
- separar el óxido del segundo metal que quedó sin reducirse a través de la reducción, de la pieza de superaleación junto con el metal base disuelto.
- 20
2. El método de retirada de películas de óxido de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el procesamiento ácido se lleva a cabo después de la reducción.
3. El método de retirada de películas de óxido de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el que el metal base es níquel o cobalto.
- 25
4. El método de retirada de películas de óxido de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el óxido del segundo metal es un óxido metálico en el que la estabilidad termodinámica es mayor que la del óxido del metal base.
- 30
5. El método de retirada de películas de óxido de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el segundo metal contiene al menos uno de aluminio, titanio, y cromo.
6. El método de retirada de películas de óxido de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el segundo metal contiene aluminio.
- 35
7. El método de retirada de películas de óxido de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la solución ácida contiene ácido clorhídrico.
- 40
8. El método de retirada de películas de óxido de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la pieza de superaleación tiene una grieta, y en el que la película de óxido contiene una película de óxido formada en una superficie de la grieta.
9. El método de retirada de películas de óxido de acuerdo con la reivindicación 8, en donde el método no comprende expandir físicamente una grieta.
- 45
10. El método de retirada de películas de óxido de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde el método no comprende un proceso de limpieza con iones fluoruro.

Fig. 1

1

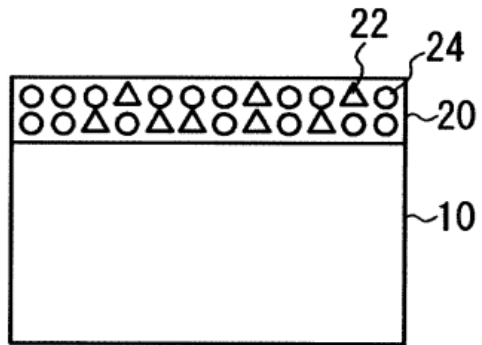


Fig. 2

1

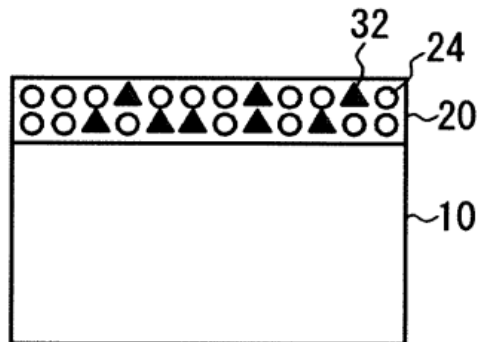


Fig. 3

1

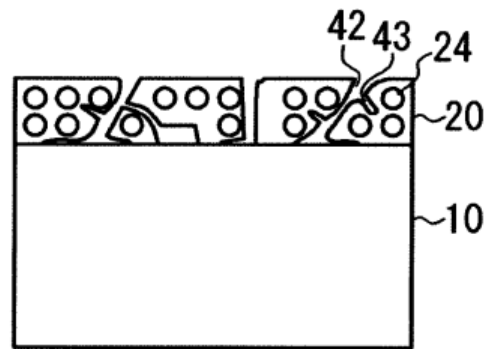


Fig. 4

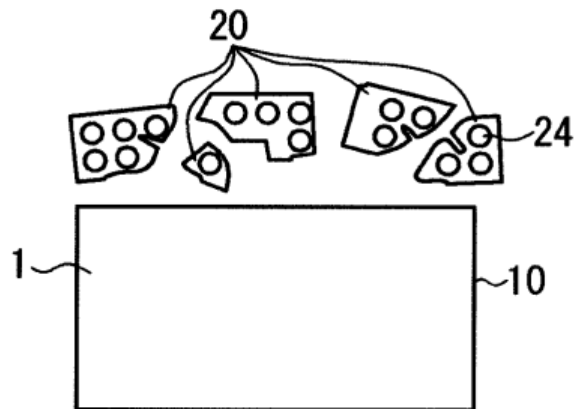


Fig. 5

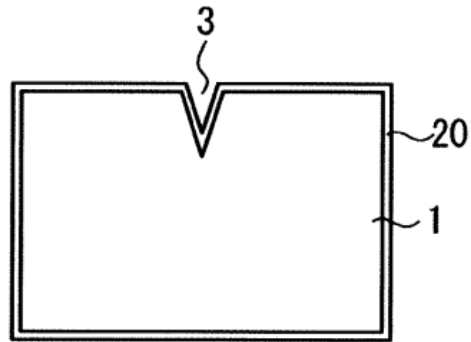


Fig. 6

5

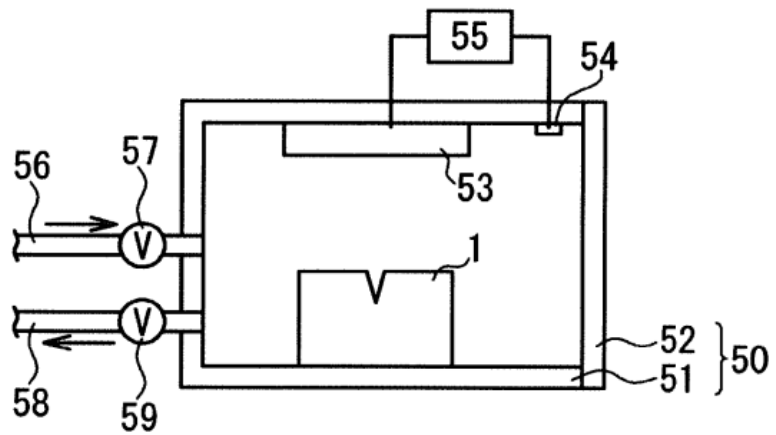


Fig. 7

6

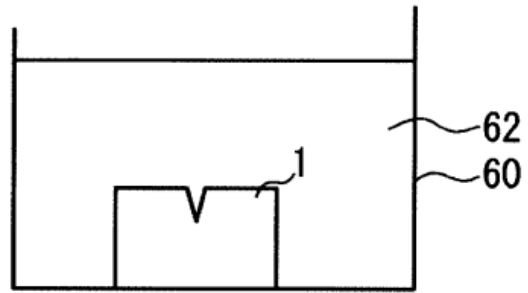


Fig. 8

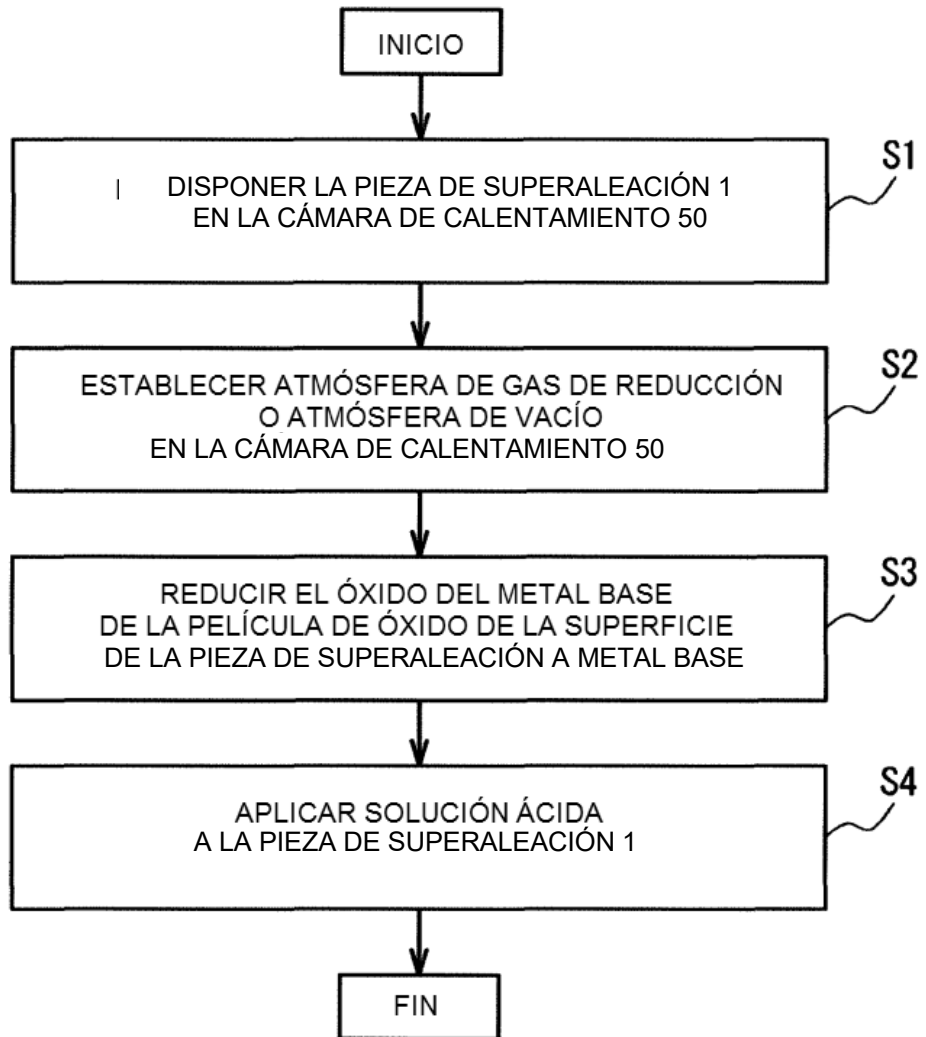


Fig. 9A

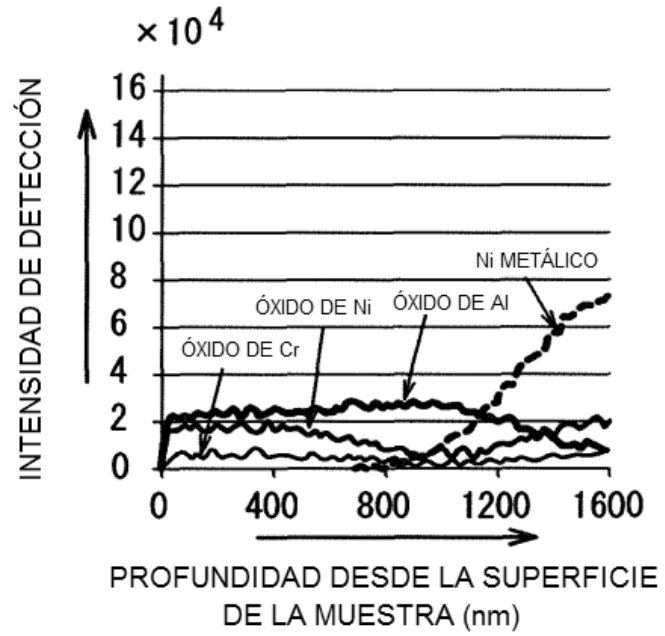


Fig. 9B

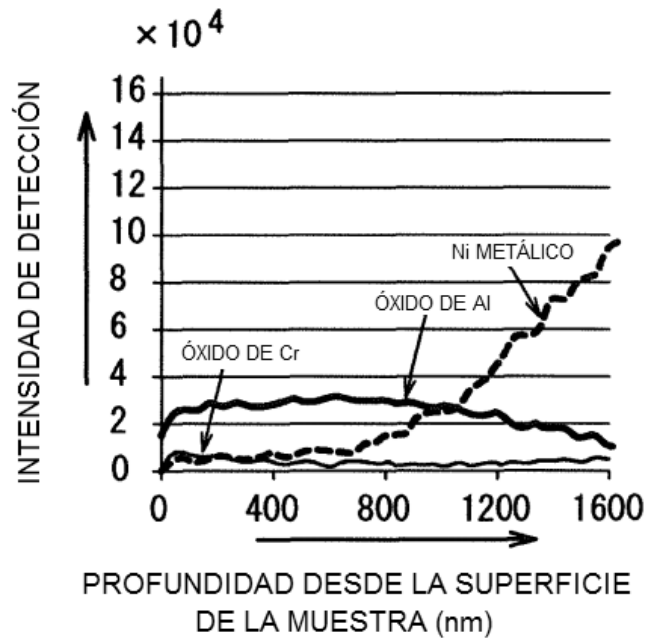


Fig. 9C

