(11) **EP 1 860 210 A1** 

(12)

# **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:

28.11.2007 Patentblatt 2007/48

(51) Int Cl.: *C25D 5/18* (2006.01)

C25F 5/00 (2006.01)

- (21) Anmeldenummer: 06010533.5
- (22) Anmeldetag: 22.05.2006
- (84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IS IT LI LT LU LV MC NL PL PT RO SE SI SK TR

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL BA HR MK YU

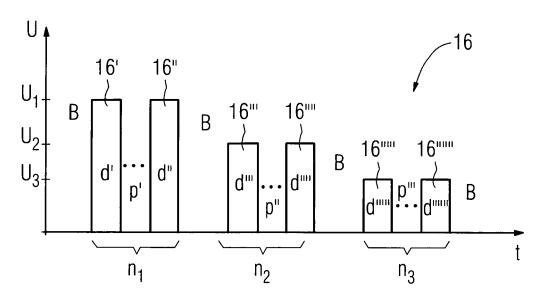
- (71) Anmelder: SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT 80333 München (DE)
- (72) Erfinder: Steinbach, Jan, Dr. 13353 Berlin (DE)

## (54) Verfahren zur elektrolytischen Bearbeitung eines Bauteils

(57) Nach dem Stand der Technik weisen elektrolytische Verfahren gepulste Ströme oder Spannungen auf, die über die Zeit die gleiche Spannungshöhe aufweisen.

Erfindungsgemäß werden ebenfalls gepulste Ströme oder Spannungen (U) verwendet, jedoch nimmt die Höhe der Pulshöhe der Spannung (U) oder des Stroms mit der Zeit (t) entweder ab oder zu.





EP 1 860 210 A1

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur elektrolytischen Bearbeitung eines Bauteils gemäß Oberbegriff des Anspruchs 1.

1

[0002] Elektrolytische Verfahren werden verwendet, um Bauteile zu beschichten oder zu entschichten.

Dabei können entweder Gleichströme oder Wechselströme (DE 697 22 680 T2) verwendet werden.

Ebenso ist bekannt, dass gepulste Ströme (US 2004/0188260) verwendet werden.

Jedoch sind diese Verfahren insbesondere nicht effektiv bei der Entfernung von Schichten oder Schichtbereichen, bei denen Gradienten in der Konzentration eines Bestandteils vorhanden sind.

[0003] Es ist daher Aufgabe der Erfindung ein Verfahren aufzuzeigen, mit der dieses Problem überwunden werden kann.

[0004] Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren gemäß dem Anspruch 1.

[0005] In den Unteransprüchen sind weitere vorteilhafte Maßnahmen aufgelistet, die beliebig in vorteilhafter Art und Weise miteinander verknüpft werden können.

[0006] Es zeigen

Figur 1, 2 Beispiele für Bauteile, die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelt

Figur 3 - 19 beispielhafte Verläufe der Höhe der Strompulse über der Zeit und den dazu korrelierenden Konzentrationsverlauf eines Elementes in einem zu entfernenden Schichtbereich,

Figur 20 eine Gasturbine,

Figur 21 perspektivisch eine Turbinenschaufel,

Figur 22 perspektivisch eine Brennkammer.

[0007] Figur 1 zeigt ein erstes Ausführungsbeispiel für ein Bauteil 1, das mit dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelt werden kann.

Das Bauteil 1 ist beispielsweise ein Bauteil einer Dampfoder Gasturbine 100 (Figur 20) und ist dabei insbesondere eine Turbinenschaufel 120, 130 (Figur 21) oder ein Hitzeschildelement 155 (Figur 22) einer Brennkammer 110 (Figur 22). Die Bauteile bestehen dabei vorzugsweise aus eisen-, nickel- und/oder kobaltbasierten Superlegierungen. Vorzugsweise wird eine Nickellegierung verwendet.

[0008] Beispielsweise ist ein Substrat 4 des Bauteils 1 an der Oberfläche 19 oxidiert und/oder korrodiert, wobei die Oxidationselemente durch Reaktion eines Elements der Legierung des Substrats 4 und einem Heißgas oder korrosivem Medium entstanden sind. Nachdem diese Reaktionsprodukte entfernt worden sind, ist oft noch ein so genannter verarmter Bereich 7 vorhanden, der nicht die ursprüngliche Zusammensetzung des Substrats 4 aufweist. In einer Richtung 22, die senkrecht auf einer Oberfläche 19 des Substrats 4 steht und die von

der Oberfläche 19 wegzeigt, nimmt die Konzentration ab. Daher liegt in der Richtung 22 im Bereich 7 ein Konzentrationsgradient 23 (▲: in Richtung 22 abnehmend; ▼: in Richtung 22 zunehmend) des Elements oder der Elemente vor, die die Reaktionsprodukte gebildet haben, sodass der Bereich 7 entfernt werden soll.

[0009] Figur 2 zeigt ein weiteres Ausführungsbeispiel eines Bauteils 1, 120, 130, 155 als ein Schichtsystem, das mit dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelt werden soll.

Auf dem Substrat 4 ist eine Schicht 10, insbesondere aus einer MCrAIX-Legierung vorhanden, die im Einsatz oxidiert worden ist. Dabei bildete sich auf der Oberfläche der Schicht 10 eine Oxidschicht aus, die bereits beispielsweise abrasiv entfernt worden ist. Dabei war aus der Schicht 10 Aluminium an die Oberfläche 19 diffundiert, um eine schützende Oxidschicht (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) zu bilden. Nach Entfernen dieser Oxidschicht ist in Richtung 22 in dem Bereich 13 der Schicht 10 oft ein Konzentrationsgradient vorhanden, nämlich an der äußeren Oberfläche ist weniger Aluminium vorhanden als im Inneren. Es liegt ein verarmter Bereich 13 in der Schicht 10 vor. Der verarmte Bereich 13 stellt den bis lang schwer abzutragenden Bereich dar.

Vorzugsweise kann es notwendig sein, dass die gesamte Schicht 10, also dass auch die sich nicht wesentlich in ihrer ursprünglichen Zusammensetzung veränderten Bereiche nahe des Substrats 4 abgetragen werden, um beispielsweise die Schicht 10 vollständig neu aufzutra-30

[0010] Die Figuren 3 bis 17 zeigen beispielhafte, erfindungsgemäße Spannungsverläufe bei einem elektrolytischen Verfahren, das zur Entfernung von Schichtbereichen bzw. Schichten oder zur Beschichtung dient.

[0011] Figur 3 zeigt einen beispielhaften erfindungsgemäßen zeitlichen Verlauf der Spannung U von Spannungspulsen 16', 16", 16"', ....

In der Figur 3 ist die Spannung U über die Zeit t aufgetragen. Die Spannung U wird gepulst, wobei die Höhe der Spannungspulse 16', 16", 16"',... diskontinuierlich oder wie in Figur 5 dargestellt, entlang einer gestrichelt gezeichneten Kurve kontinuierlich, d.h. jeder nachfolgende Spannungspuls ist in der Spannungshöhe U kleiner als der vorhergehende, abnimmt.

So gibt es bei dem Verfahren gemäß Figur 3 beispielsweise eine bestimmte Anzahl n<sub>1</sub> > 1 von Pulsen 16', 16" mit einer Pulshöhe U<sub>1</sub>, eine bestimmte Anzahl n<sub>2</sub> > 1 von Pulsen 16", 16" mit einer Spannungshöhe U2, eine bestimmte Anzahl n<sub>3</sub> > 1 von Pulsen 16''', 16""" mit einer Spannungshöhe  $U_3$ , usw., wobei bspw. gilt  $U_1 > U_2 > U_3$ . [0012] Die Anzahl n<sub>1</sub>, n<sub>2</sub>, n<sub>3</sub> der Pulse können gleich oder verschieden sein:

$$n_1 = n_2 = n_3;$$
  
 $n_1 = n_2 \neq n_3;$   
 $n_1 \neq n_2 = n_3;$   
 $n_1 \neq n_2, n_3 = n_1;$   
 $n_1 \neq n_3 = n_2;$ 

```
\begin{split} &n_1 \neq n_2, \, n_3 \neq n_2, \, n_3 \neq n_1; \\ &n_1 > n_2 > n_3; \\ &n_1 > n_2 = n_3; \\ &n_1 = n_2 \, n_1 > n_3; \\ &\text{oder } n_1 < n_2 < n_3 \, , \, \dots \, . \end{split}
```

**[0013]** Die Anzahl von  $n_1$  Pulsen stellt ein Anfangszyklus, die  $n_2$  Pulse ein Zwischenzyklus und die  $n_3$  Pulse ein Endzyklus des Verfahrens dar. Gegebenenfalls gibt es kein Zwischenzyklus.

[0014] Diese Abfolge von Spannungspulsen 16', 16", 16", ... ist vorzugsweise dann notwendig, wenn eine unterschiedliche Konzentration von einem oder mehreren Elementen, beispielsweise einer Legierung oder auch einer Keramik, gegeben ist. Dies ist beispielsweise bei den MCrAIX-Schichten der Fall, bei denen an der äußeren Oberfläche eine Verarmung an Aluminium stattgefunden hat. Diese Bereiche 13 (Fig. 2), die weniger Aluminium aufweisen, lassen sich schlechter entfernen, sodass im Anfangszyklus höhere Spannungspulse verwendet werden.

**[0015]** Figur 3 offenbart beispielhaft nur gepulste Spannungen U und z.B. drei diskrete Werte für die Spannung U, die diskontinuierlich abnimmt.

[0016] In einem der letzten Verfahrensschritte kann die Pulshöhe beispielsweise über einen längeren Zeitraum (d""" > d', d", ..., d"", Fig. 11) konstant gelassen werden, insbesondere dann, wenn kein Konzentrationsgradient mehr vorliegt, aber noch weitere homogene Bereiche oder Schichtbereiche abgetragen werden sollen. Konstante Spannungen bedeutet, dass die Spannung mindestens 10s konstant ist. In Figur 11 stellen die gepulsten Spannungen den Anfangszyklus und die konstante Spannung den Endzyklus dar.

**[0017]** In Figur 4 korreliert die Abnahme der Höhe der Strompulse U(t) (durchgezogene Linie) umgekehrt proportional zu der Zunahme der Konzentration c1 eines Elements, beispielsweise Aluminium, in einer verbrauchten MCrAIX-Schicht (c(x) = gestrichelte Kurve).

Ebenso könnte die Konzentration (c2) eines Elements an der Oberfläche 19 einen hohen Wert aufweisen und in die Tiefe x hinein abnehmen. Wenn die Reaktionsfähigkeit des Elements, das einen Gradienten aufweist, bei hoher Konzentration ein geringes Reaktivvermögen gegenüber dem Elektrolyt aufweist und mit abnehmender Konzentration ein höheres Reaktionsvermögen aufweist, insbesondere dann, wenn es ein Bestandteil einer Legierung ist, korreliert die Abnahme der Höhe der Strompulse U(t) (durchgezogene Linie) proportional zu der Abnahme der Konzentration c2 des Elements.

Ebenso kann die Höhe eines Spannungspulses 16', 16", ... mit der Zeit t kontinuierlich und stetig (gestrichelte Linie in Fig. 5) abnehmen:  $n_1 = n_2 = n_3 = ... = 1$  und U(16') > U(16'') > U(16''') > ....

**[0018]** Figur 5 zeigt einen weiteren beispielhaften erfindungsgemäßen zeitlichen Verlauf der Spannung U. Im Anfangszyklus ( $n_1$  Pulse) werden gepulste Spannungen  $U_1$  verwendet.

Dabei wird im Zwischenzyklus eine konstante Spannung  $U_2$  verwendet, die in ihrer Spannungshöhe  $U_2$  gegenüber der Spannung  $U_1$  der ersten Spannungspulse 16', 16" erniedrigt ist. Für die Dauer einer konstanten Spannung

 $U_2$  gilt vorzugsweise: d"  $\geq$  10 \* Minimum(d', d", ...), d.h. die Dauer einer konstanten Spannung U, hier im Zwischenzyklus, ist mindestens 10mal, insbesondere 50mal so groß wie die kürzeste Pulsdauer d', d", ....

Im Endzyklus werden wieder n<sub>3</sub> Pulse mit einer erneut erniedrigten Spannung U<sub>3</sub> verwendet.

**[0019]** Auch im Anfangszyklus und/oder im Endzyklus können die gepulsten Spannungen stetig und kontinuierlich (gestrichelte Linie) abnehmen (Fig. 7).

**[0020]** Figur 8 zeigt einen weiteren beispielhaften erfindungsgemäßen zeitlichen Verlauf der Spannung U. Hier wird gegenüber der Spannung  $U_1$  in Figur 5 eine Offsetspannung  $U_{\rm off}$  beispielsweise gleich  $U_2$  verwendet, d.h. während den Pulspausen p', p" ist die Spannung U nicht null, sondern  $U_{\rm off}$ 

Die Offsetspannung U<sub>off</sub> kann für den Anfangszyklus, alle Verfahrensstadien oder einen Teil der Verfahrensstadien verwendet werden, wobei die Offsetspannung U<sub>off</sub> auch mit der Zeit t kontinuierlich oder diskontinuierlich zu- oder abnehmen kann. Insbesondere entspricht die Offsetspannung U<sub>off</sub> der Spannung U<sub>2</sub> in Figur 8, also dem Wert für die konstante Spannung.

**[0021]** Figur 9 zeigt einen weiteren beispielhaften erfindungsgemäßen Spannungsverlauf.

Hier wird ausgehend von dem Spannungsverlauf in Figur 5 eine Offsetspannung überlegend, d.h. während den Pulspausen p, p' ist die Spannung nicht null, sondern U<sub>off</sub>. Die Offsetspannung U<sub>off</sub> kann für das Anfangszyklus, alle Verfahrensstadien oder einen Teil der Verfahrensstadien verwendet werden, wobei die Offsetspannung U<sub>off</sub> auch mit der Zeit t kontinuierlich oder diskontinuierlich zu- oder abnehmen kann.

[0022] Figur 10 zeigt einen Spezialfall des Spannungsverlaufs gemäß Figur 3.

[0023] Hier werden nur zwei diskrete Spannungen  $\rm U_1$  (Anfangszyklus),  $\rm U_3$  (Endzyklus) verwendet. Aber auch hier können Offsetspannungen  $\rm U_{off}$  verwendet werden.

[0024] Figur 11 zeigt eine weitere Variante eines Spannungsverlaufs U(t).

Die Spannung der Pulse 16', 16", 16"'', .. nimmt im Anfangszyklus vorzugsweise mit der Zeit t kontinuierlich oder diskontinuierlich (nicht dargestellt) ab und in einem letzten Verfahrensschritt (Endzyklus) wird eine konstante U<sub>cont</sub> angelegt, wobei für den letzten Spannungspuls U (16""")

U (16"") = U<sub>cont</sub> (16"") oder
 U (16"") > U<sub>cont</sub> (16"") sein kann
 und p"" >> Minimum (p', p", P", ...).

**[0025]** Im Anfangszyklus können ebenso gepulste Spannungen verwendet werden, die alle gleich (U(16') = U(16'') = U(16''') = ...) sein können. Im Endzyklus wird wieder eine erniedrigte konstante Spannung  $U_{cont}$  angelegt.

[0026] Figur 14 zeigt einen weiteren beispielhaften er-

findungsgemäßen Spannungsverlauf.

Im Anfangszyklus wird eine konstante Spannung 16' verwendet, d.h. p' >> p", p"", p"" , .... Danach werden wieder gepulste Spannungen 16", 16"', .... (Endzyklus) verwendet, die in der Höhe entweder nur zu- (nicht dargestellt) oder nur abnehmen.

**[0027]** Bei allen Spannungsverläufen können dauernd oder zeitweise entgegengesetzte (reverse) Spannungen angelegt werden, die zur Wasserstoffgenerierung (desorption) dienen.

[0028] Figur 15 zeigt einen weiteren beispielhaften erfindungsgemäßen Spannungsverlauf.

Im Anfangszyklus wird eine konstante Spannung 16' verwendet.

**[0029]** Im Zwischenzyklus werden gepulste Spannungen 16", 16", 16" verwendet, deren Spannungshöhe U konstant ist, aber kleiner als die Spannungshöhe U1 der konstanten Spannung 16' im Anfangszyklus.

Ebenso kann die Spannungshöhe der gepulsten Spannungen im Zwischenzyklus kontinuierlich mit der Zeit t annehmen.

[0030] Im Endzyklus wird eine konstante Spannung U3 verwendet, die kleiner/gleich ist als die Spannung U2 oder die Spannung des zuletzt verwendeten Pulses im Zwischenzyklus.

**[0031]** In Figur 13 ist wiederum die Konzentration c eines Elements über eine Tiefe x in einer Schicht dargestellt (gestrichelte Kurve).

Der Punkt 0 stellt die äußere Oberfläche 19 dar. Ausgehend von der Oberfläche 19 nimmt die Konzentration c1 des Elements in die Tiefe der Schicht ab.

Dementsprechend nimmt die Höhe der Spannungspulse 16, 16', 16'', ... mit der Zeit t zu (Fig. 12).

Ebenso können beim gepulsten Elektrolyseverfahren in der Höhe ansteigende Pulse verwendet werden, wenn ein umgekehrter Konzentrationsverlauf c2 gegeben ist.

**[0032]** Steigende oder fallende Pulshöhen werden verwendet, wenn die Schicht sich über eine Tiefe x in ihrer Konzentration c derart verändert, dass sie sich leichter oder schlechter entfernen lässt.

Nach dem Stand der Technik wurden immer gleich hohe Pulshöhen für den Strom oder die Spannung verwendet. [0033] Bei allen Spannungsverläufen (Figur 3 - 13) kann die Pulsdauer d der Spannungspulse 16', 16" mit der Höhe  $U_1$  von den Pulsdauern d', d" der anderen Pulse

**[0034]** Ebenso können die Pulspausen p', p", p" zwischen den einzelnen Pulsen 16', 16", 16" mit der Zeit t variieren, beispielsweise zu- oder abnehmen.

16', 16", 16"', ... verschieden sein.

**[0035]** Das erfindungsgemäße Verfahren kann wie oben beschrieben zum Entfernen von Material eines Bauteils oder einer Schicht verwendet werden.

Ebenso ist es möglich, das Verfahren zur elektrolytischen Beschichtung zu verwenden, insbesondere dann, wenn ein Konzentrationsgradient zumindest eines Elements in der herzustellenden Schicht vorhanden sein soll.

So kann wie in Figur 3 dargestellt, ausgehend von einer Substratoberfläche (x=0) die Konzentration c eines Ele-

ments hin zur Oberfläche zunehmen (gestrichelte Kurve) und die Höhe der Pulse 16, 16', 16" nimmt mit der Zeit t je nach Element ab oder zu.

Je nach dem, welches Element einen Konzentrationsgradienten aufweisen soll, kann auch bei abnehmender Konzentration von einer Substratoberfläche hin zu einer äußeren Oberfläche (Fig. 4), durchgezogene Linie) die Höhe der Pulse 16', 16", 16"' mit der Zeit t ab- oder zunehmen.

10 **[0036]** Die Figur 16 zeigt ein weiteres Ausführungsbeispiel der Erfindung.

In einem Anfangszyklus wird eine konstante Spannung 16' = U1 verwendet.

In einem Endzyklus des Verfahrens werden gepulste Spannungen U2 mit den Spannungspulsen 16", 16" verwendet.

Die Spannung U1 der konstanten Spannung und die Spannungen U2 der gepulsten Spannungen können gleich (Fig. 16) oder verschieden sein.

[0037] Figur 17 zeigt ein weiteres Ausführungsbeispiel der Erfindung.

**[0038]** In ihrem Anfangszyklus werden gepulste Spannungen 16', 161" verwendet und in einem Endzyklus wird eine konstante Spannung 16'' angelegt.

Die Spannung U1 der gepulsten Spannungen der Spannungspulsen 16', 16" oder die Spannung U2 der konstanten Spannung 16'" können gleich (Fig. 17) oder verschieden sein.

[0039] Figur 18 zeigt ein weiteres Ausführungsbeispiel der Erfindung.

Hier wird im Anfangszyklus eine konstante Spannungen 16' verwendet, in einem Zwischenzyklus werden gepulste Spannungen 16", 16"' verwendet und in einem Endzyklus wird wieder eine konstante Spannung 16"" verwendet. Die Spannungshöhen U1, U2, U3 können gleich (Fig. 18) oder unterschiedlich sein.

**[0040]** Figur 19 zeigt ein weiteres Ausführungsbeispiel der Erfindung.

Hier werden im Anfangszyklus gepulste Spannungen 16', 16" mit der Spannung U1 verwendet.

In einem Zwischenzyklus wird eine konstante Spannung 16 " = U2 angelegt, wobei in einem Endzyklus wiederum gepulste Spannungen U3 mit den Spannungspulsen 16", 16"" verwendet werden.

Die Spannungen der gepulsten Spannung oder der konstanten Spannung U1, U2 und U3 können gleich (Fig. 19) oder verschieden sein.

[0041] In den Figuren 3 bis 19 ist mit dem Bezugszeichen B eine mögliche Zwischenbehandlung gekennzeichnet, bei der das Bauteil nicht elektrolytisch behandelt wird, sondern aus der elektrolytischen Behandlung herausgenommen und insbesondere gespült wird und einem anderen Abtragungsverfahren unterzogen wird. Dies ist insbesondere ein mechanisch wirkendes Abtragungsverfahren, insbesondere Sandstrahlen. Vorzugsweise wird immer am Ende des elektrolytischen Verfahrens eine Sandstrahlreinigung vorgenommen.

Vorzugsweise findet die mechanisch wirkende Behand-

50

lung dann statt, wenn der Übergang von gepulster Spannung zu konstanter Spannung oder von konstanter Spannung zu gepulster Spannung erfolgen soll.

**[0042]** Vorzugsweise findet die mechanisch wirkende Behandlung dann statt, wenn die Spannung reduziert wird (siehe Figur 3, Figur 5, Figur 7, Figur 8, Figur 10, Figur 11, Figur 12, Figur 14 oder Figur 15).

**[0043]** Werden nur gepulste Spannungen verwendet, die kontinuierlich abnehmen (Figur 5), so kann an beliebiger Stelle das Verfahren unterbrochen werden, um die mechanisch wirkende Behandlung durchzuführen.

[0044] Die Figur 20 zeigt beispielhaft eine Gasturbine 100 in einem Längsteilschnitt.

Die Gasturbine 100 weist im Inneren einen um eine Rotationsachse 102 drehgelagerten Rotor 103 mit einer Welle 101 auf, der auch als Turbinenläufer bezeichnet wird.

Entlang des Rotors 103 folgen aufeinander ein Ansauggehäuse 104, ein Verdichter 105, eine beispielsweise torusartige Brennkammer 110, insbesondere Ringbrennkammer, mit mehreren koaxial angeordneten Brennern 107, eine Turbine 108 und das Abgasgehäuse 109

Die Ringbrennkammer 110 kommuniziert mit einem beispielsweise ringförmigen Heißgaskanal 111. Dort bilden beispielsweise vier hintereinander geschaltete Turbinenstufen 112 die Turbine 108.

Jede Turbinenstufe 112 ist beispielsweise aus zwei Schaufelringen gebildet. In Strömungsrichtung eines Arbeitsmediums 113 gesehen folgt im Heißgaskanal 111 einer Leitschaufelreihe 115 eine aus Laufschaufeln 120 gebildete Reihe 125.

[0045] Die Leitschaufeln 130 sind dabei an einem Innengehäuse 138 eines Stators 143 befestigt, wohingegen die Laufschaufeln 120 einer Reihe 125 beispielsweise mittels einer Turbinenscheibe 133 am Rotor 103 angebracht sind.

An dem Rotor 103 angekoppelt ist ein Generator oder eine Arbeitsmaschine (nicht dargestellt).

[0046] Während des Betriebes der Gasturbine 100 wird vom Verdichter 105 durch das Ansauggehäuse 104 Luft 135 angesaugt und verdichtet. Die am turbinenseitigen Ende des Verdichters 105 bereitgestellte verdichtete Luft wird zu den Brennern 107 geführt und dort mit einem Brennmittel vermischt. Das Gemisch wird dann unter Bildung des Arbeitsmediums 113 in der Brennkammer 110 verbrannt. Von dort aus strömt das Arbeitsmedium 113 entlang des Heißgaskanals 111 vorbei an den Leitschaufeln 130 und den Laufschaufeln 120. An den Laufschaufeln 120 entspannt sich das Arbeitsmedium 113 impulsübertragend, so dass die Laufschaufeln 120 den Rotor 103 antreiben und dieser die an ihn angekoppelte Arbeitsmaschine.

[0047] Die dem heißen Arbeitsmedium 113 ausgesetzten Bauteile unterliegen während des Betriebes der Gasturbine 100 thermischen Belastungen. Die Leitschaufeln 130 und Laufschaufeln 120 der in Strömungsrichtung des Arbeitsmediums 113 gesehen ersten Tur-

binenstufe 112 werden neben den die Ringbrennkammer 110 auskleidenden Hitzeschildelementen am meisten thermisch belastet.

Um den dort herrschenden Temperaturen standzuhalten, können diese mittels eines Kühlmittels gekühlt werden.

Ebenso können Substrate der Bauteile eine gerichtete Struktur aufweisen, d.h. sie sind einkristallin (SX-Struktur) oder weisen nur längsgerichtete Körner auf (DS-Struktur).

Als Material für die Bauteile, insbesondere für die Turbinenschaufel 120, 130 und Bauteile der Brennkammer 110 werden beispielsweise eisen-, nickel- oder kobaltbasierte Superlegierungen verwendet.

[0048] Solche Superlegierungen sind beispielsweise aus der EP 1 204 776 B1, EP 1 306 454, EP 1 319 729 A1, WO 99/67435 oder WO 00/44949 bekannt; diese Schriften sind bzgl. der chemischen Zusammensetzung der Legierungen Teil der Offenbarung.

20 [0049] Die Leitschaufel 130 weist einen dem Innengehäuse 138 der Turbine 108 zugewandten Leitschaufelfuß (hier nicht dargestellt) und einen dem Leitschaufelfuß gegenüberliegenden Leitschaufelkopf auf. Der Leitschaufelkopf ist dem Rotor 103 zugewandt und an einem 25 Befestigungsring 140 des Stators 143 festgelegt.

**[0050]** Die Figur 21 zeigt in perspektivischer Ansicht eine Laufschaufel 120 oder Leitschaufel 130 einer Strömungsmaschine, die sich entlang einer Längsachse 121 erstreckt.

[0051] Die Strömungsmaschine kann eine Gasturbine eines Flugzeugs oder eines Kraftwerks zur Elektrizitätserzeugung, eine Dampfturbine oder ein Kompressor sein.

[0052] Die Schaufel 120, 130 weist entlang der Längsachse 121 aufeinander folgend einen Befestigungsbereich 400, eine daran angrenzende Schaufelplattform 403 sowie ein Schaufelblatt 406 und eine Schaufelspitze 415 auf

Als Leitschaufel 130 kann die Schaufel 130 an ihrer 40 Schaufelspitze 415 eine weitere Plattform aufweisen (nicht dargestellt) .

**[0053]** Im Befestigungsbereich 400 ist ein Schaufelfuß 183 gebildet, der zur Befestigung der Laufschaufeln 120, 130 an einer Welle oder einer Scheibe dient (nicht dargestellt).

Der Schaufelfuß 183 ist beispielsweise als Hammerkopf ausgestaltet. Andere Ausgestaltungen als Tannenbaumoder Schwalbenschwanzfuß sind möglich.

[0054] Die Schaufel 120, 130 weist für ein Medium, das an dem Schaufelblatt 406 vorbeiströmt, eine Anströmkante 409 und eine Abströmkante 412 auf.

**[0055]** Bei herkömmlichen Schaufeln 120, 130 werden in allen Bereichen 400, 403, 406 der Schaufel 120, 130 beispielsweise massive metallische Werkstoffe, insbesondere Superlegierungen verwendet.

Solche Superlegierungen sind beispielsweise aus der EP 1 204 776 B1, EP 1 306 454, EP 1 319 729 A1, WO 99/67435 oder WO 00/44949 bekannt; diese Schriften

40

sind bzgl. der chemischen Zusammensetzung der Legierung Teil der Offenbarung.

Die Schaufel 120, 130 kann hierbei durch ein Gussverfahren, auch mittels gerichteter Erstarrung, durch ein Schmiedeverfahren, durch ein Fräsverfahren oder Kombinationen daraus gefertigt sein.

**[0056]** Werkstücke mit einkristalliner Struktur oder Strukturen werden als Bauteile für Maschinen eingesetzt, die im Betrieb hohen mechanischen, thermischen und/oder chemischen Belastungen ausgesetzt sind.

Die Fertigung von derartigen einkristallinen Werkstücken erfolgt z.B. durch gerichtetes Erstarren aus der Schmelze. Es handelt sich dabei um Gießverfahren, bei denen die flüssige metallische Legierung zur einkristallinen Struktur, d.h. zum einkristallinen Werkstück, oder gerichtet erstarrt.

Dabei werden dendritische Kristalle entlang dem Wärmefluss ausgerichtet und bilden entweder eine stängelkristalline Kornstruktur (kolumnar, d.h. Körner, die über die ganze Länge des Werkstückes verlaufen und hier, dem allgemeinen Sprachgebrauch nach, als gerichtet erstarrt bezeichnet werden) oder eine einkristalline Struktur, d.h. das ganze Werkstück besteht aus einem einzigen Kristall. In diesen Verfahren muss man den Übergang zur globulitischen (polykristallinen) Erstarrung meiden, da sich durch ungerichtetes Wachstum notwendigerweise transversale und longitudinale Korngrenzen ausbilden, welche die guten Eigenschaften des gerichtet erstarrten oder einkristallinen Bauteiles zunichte machen.

Ist allgemein von gerichtet erstarrten Gefügen die Rede, so sind damit sowohl Einkristalle gemeint, die keine Korngrenzen oder höchstens Kleinwinkelkorngrenzen aufweisen, als auch Stängelkristallstrukturen, die wohl in longitudinaler Richtung verlaufende Korngrenzen, aber keine transversalen Korngrenzen aufweisen. Bei diesen zweitgenannten kristallinen Strukturen spricht man auch von gerichtet erstarrten Gefügen (directionally solidified structures).

Solche Verfahren sind aus der US-PS 6,024,792 und der EP 0 892 090 A1 bekannt; diese Schriften sind bzgl. des Erstarrungsverfahrens Teil der Offenbarung.

[0057] Ebenso können die Schaufeln 120, 130 Beschichtungen gegen Korrosion oder Oxidation aufweisen, z. B. (MCrAIX; M ist zumindest ein Element der Gruppe Eisen (Fe), Kobalt (Co), Nickel (Ni), X ist ein Aktivelement und steht für Yttrium (Y) und/oder Silizium und/oder zumindest ein Element der Seltenen Erden, bzw. Hafnium (Hf)). Solche Legierungen sind bekannt aus der EP 0 486 489 B1, EP 0 786 017 B1, EP 0 412 397 B1 oder EP 1 306 454 A1, die bzgl. der chemischen Zusammensetzung der Legierung Teil dieser Offenbarung sein sollen.

Die Dichte liegt vorzugsweise bei 95% der theoretischen Dichte.

Auf der MCrAIX-Schicht (als Zwischenschicht oder als äußerste Schicht) bildet sich eine schützende Aluminiumoxidschicht (TGO = thermal grown oxide layer).

**[0058]** Auf der MCrAIX kann noch eine Wärmedämmschicht vorhanden sein, die vorzugsweise die äußerste Schicht ist, und besteht beispielsweise aus ZrO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>, d.h. sie ist nicht, teilweise oder vollständig stabilisiert durch Yttriumoxid und/oder Kalziumoxid und/oder Magnesiumoxid.

Die Wärmedämmschicht bedeckt die gesamte MCrAIX-Schicht.

**[0059]** Durch geeignete Beschichtungsverfahren wie z.B. Elektronenstrahlverdampfen (EB-PVD) werden stängelförmige Körner in der Wärmedämmschicht erzeugt.

Andere Beschichtungsverfahren sind denkbar, z.B. atmosphärisches Plasmaspritzen (APS), LPPS, VPS oder CVD. Die Wärmedämmschicht kann poröse, mikro- oder makrorissbehaftete Körner zur besseren Thermoschockbeständigkeit aufweisen. Die Wärmedämmschicht ist also vorzugsweise poröser als die MCrAIX-Schicht.

**[0060]** Die Schaufel 120, 130 kann hohl oder massiv ausgeführt sein. Wenn die Schaufel 120, 130 gekühlt werden soll, ist sie hohl und weist ggf. noch Filmkühllöcher 418 (gestrichelt angedeutet) auf.

[0061] Die Figur 22 zeigt eine Brennkammer 110 der Gasturbine 100. Die Brennkammer 110 ist beispielsweise als so genannte Ringbrennkammer ausgestaltet, bei der eine Vielzahl von in Umfangsrichtung um eine Rotationsachse 102 herum angeordneten Brennern 107 in einen gemeinsamen Brennkammerraum 154 münden, die Flammen 156 erzeugen. Dazu ist die Brennkammer 110 in ihrer Gesamtheit als ringförmige Struktur ausgestaltet, die um die Rotationsachse 102 herum positioniert ist.

[0062] Zur Erzielung eines vergleichsweise hohen Wirkungsgrades ist die Brennkammer 110 für eine vergleichsweise hohe Temperatur des Arbeitsmediums M von etwa 1000°C bis 1600°C ausgelegt. Um auch bei diesen, für die Materialien ungünstigen Betriebsparametern eine vergleichsweise lange Betriebsdauer zu ermöglichen, ist die Brennkammerwand 153 auf ihrer dem Arbeitsmedium M zugewandten Seite mit einer aus Hitzeschildelementen 155 gebildeten Innenauskleidung versehen.

[0063] Aufgrund der hohen Temperaturen im Inneren der Brennkammer 110 kann zudem für die Hitzeschildelemente 155 bzw. für deren Halteelemente ein Kühlsystem vorgesehen sein. Die Hitzeschildelemente 155 sind dann beispielsweise hohl und weisen ggf. noch in den Brennkammerraum 154 mündende Kühllöcher (nicht dargestellt) auf.

[0064] Jedes Hitzeschildelement 155 aus einer Legierung ist arbeitsmediumsseitig mit einer besonders hitzebeständigen Schutzschicht (MCrAIX-Schicht und/oder keramische Beschichtung) ausgestattet oder ist aus hochtemperaturbeständigem Material (massive keramische Steine) gefertigt.

Diese Schutzschichten können ähnlich der Turbinenschaufeln sein, also bedeutet beispielsweise MCrAIX: M

10

20

25

30

35

40

45

50

ist zumindest ein Element der Gruppe Eisen (Fe), Kobalt (Co), Nickel (Ni), X ist ein Aktivelement und steht für Yttrium (Y) und/oder Silizium und/oder zumindest ein Element der Seltenen Erden, bzw. Hafnium (Hf). Solche Legierungen sind bekannt aus der EP 0 486 489 B1, EP 0 786 017 B1, EP 0 412 397 B1 oder EP 1 306 454 A1, die bzgl. der chemischen Zusammensetzung der Legierung Teil dieser Offenbarung sein sollen.

**[0065]** Auf der MCrAIX kann noch eine beispielsweise keramische Wärmedämmschicht vorhanden sein und besteht beispielsweise aus ZrO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>, d.h. sie ist nicht, teilweise oder vollständig stabilisiert durch Yttriumoxid und/oder Kalziumoxid und/oder Magnesiumoxid. Durch geeignete Beschichtungsverfahren wie z.B. Elektronenstrahlverdampfen (EB-PVD) werden stängelförmige Körner in der Wärmedämmschicht erzeugt.

Andere Beschichtungsverfahren sind denkbar, z.B. atmosphärisches Plasmaspritzen (APS), LPPS, VPS oder CVD. Die Wärmedämmschicht kann poröse, mikro- oder makrorissbehaftete Körner zur besseren Thermoschockbeständigkeit aufweisen.

[0066] Wiederaufarbeitung (Refurbishment) bedeutet, dass Turbinenschaufeln 120, 130, Hitzeschildelemente 155 nach ihrem Einsatz gegebenenfalls von Schutzschichten mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens befreit werden müssen. Danach erfolgt eine Entfernung der Korrosions- und/oder Oxidationsschichten bzw.-produkte. Gegebenenfalls werden auch noch Risse in der Turbinenschaufel 120, 130 oder dem Hitzeschildelement 155 repariert. Danach erfolgt eine Wiederbeschichtung der Turbinenschaufeln 120, 130, Hitzeschildelemente 155 und ein erneuter Einsatz der Turbinenschaufeln 120, 130 oder der Hitzeschildelemente 155.

#### Patentansprüche

 Verfahren zur elektrolytischen Bearbeitung eines Bauteils (1, 120, 130, 155),

bei dem zumindest teilweise gepulste Spannungen (U) verwendet werden,

#### dadurch gekennzeichnet,

**dass** optional konstante Spannungen (16', 16", 16"', ...) verwenden werden und

dass die Höhe der Spannungen (U) der Spannungspulse (16', 16", 16"', ...) oder der konstanten Spannungen (16', 16", 16"', ...) während der elektrolytischen Bearbeitung mit der Zeit (t) entweder nur zuoder nur abnehmen.

2. Verfahren nach Anspruch 1,

#### dadurch gekennzeichnet, dass

die Zu- oder Abnahme der Höhe der Spannungen (U) der Spannungspulse (16', 16", 16"', ...) oder der konstanten Spannungen (16', 16", 16"', ...) kontinuierlich erfolgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1,

#### dadurch gekennzeichnet, dass

die Zu- oder Abnahme der Höhe der Spannungen (U) der Spannungspulse (16', 16", 16"', ...) oder der konstanten Spannungen (16', 16"', 16"', ...) diskontinuierlich erfolgt.

- **4.** Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Spannungen (U) nur gepulst werden.
- Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass gepulste und konstante Spannungen (U) verwendet werden.
- 6. Verfahren nach Anspruch 3, 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, dass zwei diskrete Spannungen für die Spannungspulse (16', 16'', 16''', ...) und/oder die konstante Spannung (16', 16'', 16''', ...) verwendet werden.
- 7. Verfahren nach Anspruch 1, 2, 3, 4, 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass durch die elektrolytische Bearbeitung Material von einem Bauteil (1, 120, 130, 155) oder von einem Schichtsystem (1, 120, 130, 155) abgetragen wird.
- 8. Verfahren nach Anspruch 1, 2, 3, 4, 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass durch die elektrolytische Bearbeitung Material auf ein Bauteil (1, 120, 130, 155) oder ein Schichtsystem (1, 120, 130, 155) aufgetragen wird.
- **9.** Verfahren nach Anspruch 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet,

dass ein zu entfernender Bereich (7, 13) des Bauteils (1, 120, 130, 155) oder eines Schichtsystems (1, 120, 130, 155) oder ein aufzutragender Bereich auf ein Bauteil (1, 120, 130, 155) oder auf ein Schichtsystem (1, 120, 130, 155) mehrere chemische Elemente und einen Konzentrationsgradienten (23) in der Zusammensetzung aufweist und dass Zu- oder Abnahme der Höhe der Spannungen (U) an den Konzentrationsgradienten (23) ange-

10. Verfahren nach Anspruch 9,

passt wird.

#### dadurch gekennzeichnet,

dass die Konzentration (c) zumindest eines Elements in einer Richtung (22) des abzutragenden Bereichs (7, 13) oder aufzutragenden Bereichs ansteigt und

dass die Höhe der Spannung (U) mit der Zeit (t) abnimmt.

11. Verfahren nach Anspruch 9,

### dadurch gekennzeichnet,

dass die Konzentration (c) zumindest eines Ele-

10

15

20

25

30

35

40

45

ments in einer Richtung (22) eines abzutragenden Bereichs (7, 13) oder aufzutragenden Bereichs ansteigt und

dass die Höhe der Spannung (U) mit der Zeit (t) zunimmt.

12. Verfahren nach Anspruch 9,

#### dadurch gekennzeichnet,

dass die Konzentration (c) zumindest eines Elements in einer Richtung (22) des aufzutragenden oder abzutragenden Bereichs (7, 13) abnimmt und dass die Höhe der Spannung (U) mit der Zeit (t) abnimmt.

13. Verfahren nach Anspruch 9,

#### dadurch gekennzeichnet,

dass die Konzentration (c) zumindest eines Elements in einer Richtung (22) des aufzutragenden oder abzutragenden Bereichs (7, 13) abnimmt und dass die Höhe der Spannung (U) mit der Zeit (t) zunimmt.

- **14.** Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Pulsdauern (d', d", d"',...) der Spannungspulse (16', 16''', 16''',...) mit der Zeit (t) variieren.
- **15.** Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche 1 bis 13,

#### dadurch gekennzeichnet, dass

die Pulsdauern (d', d", d",...) der Spannungspulse (16', 16",...) mit der Zeit (t) konstant bleiben.

**16.** Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche,

#### dadurch gekennzeichnet, dass

die Pulspausen (p', p'', p"') zwischen den Spannungspulsen (16', 16", 16"', ...) mit der Zeit (t) varieren.

**17.** Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche 1 bis 15,

#### dadurch gekennzeichnet, dass

die Pulspausen (p', p'', p"', ...) zwischen den Spannungspulsen (16', 16") mit der Zeit (t) konstant bleiben.

- **18.** Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** den Spannungspulsen (16', 16", 16''', ...) eine OffsetSpannung überlagert ist.
- 19. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen den Spannungspulsen (16', 16", 16", ...) Spannungspulse mit umgekehrtem Potential verwendet werden.

- 20. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in einem Anfangszyklus gepulste Spannungen (16', 16", 16", ...) und
  - **dass** in einem Endzyklus eine konstante Spannung (16", 16"', ...) verwendet werden.
- 21. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass in einem Anfangszyklus eine konstante Spannung (16') und dass in einem Endzyklus gepulste Spannungen (16", 16"'', ...) verwendet werden.
- 22. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass in einem Anfangszyklus gepulste Spannungen (16', 16", 16"', ...) und dass in einem Zwischenzyklus eine konstante Spannung (16", 16"', ...) und dass in einem Endzyklus gepulste Spannungen (16"', ...) verwendet werden.
- 23. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass in einem Anfangszyklus eine konstante Spannung (16'), dass in einem Zwischenzyklus gepulste Spannungen (16", 16"", ...) verwendet werden, dass in einem Endzyklus eine konstante Spannung (16"", ...) verwendet wird.
- **24.** Verfahren nach Anspruch 7,

#### dadurch gekennzeichnet, dass

das Verfahren zur elektrolytischen Entfernung einer MCrAIX-Schicht.

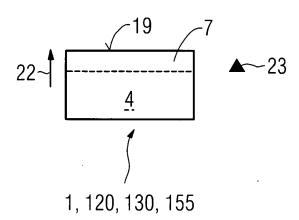
- insbesondere nach dem Einsatz einer MCrAlX-Schicht, verwendet wird.
- 25. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 20 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass nach dem Anfangszyklus mit den gepulsten Spannungen (16', 16", 16"', ...) oder der konstanten Spannung (16', 16", 16"', ...) eine mechanisch wirkende abrasive Behandlung mit dem Bauteil (1, 120, 130, 155) durchgeführt wird.
- **26.** Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 20 bis 25, **dadurch gekennzeichnet**, **dass** zwischen dem Zwischenzyklus und dem Endzyklus eine mechanisch wirkende abrasive Behandlung mit dem Bauteil (1, 120, 130, 155) durchgeführt wird.
- 27. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 20 bis 26, dadurch gekennzeichnet, dass vor dem Anfangszyklus eine mechanisch wirkende abrasive Behandlung mit dem Bauteil (1, 120, 130, 155) durchgeführt wird.
- 28. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprü-

8

che 20 bis 27, **dadurch gekennzeichnet, dass** nach dem Endzyklus eine mechanisch wirkende abrasive Behandlung mit dem Bauteil (1, 120, 130, 155) durchgeführt wird.

**29.** Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 25 bis 28, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Sandstrahlen als mechanisch abrasiv wirkendes Behandlungsverfahren verwendet wird.

FIG 1



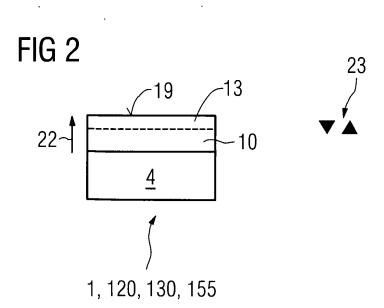


FIG 3

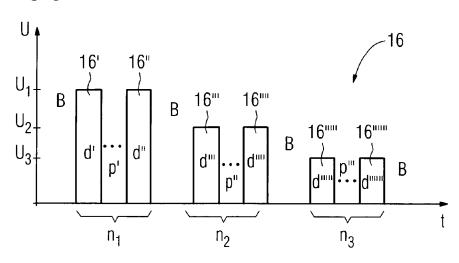


FIG 4

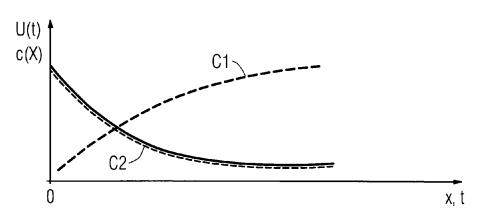


FIG 5

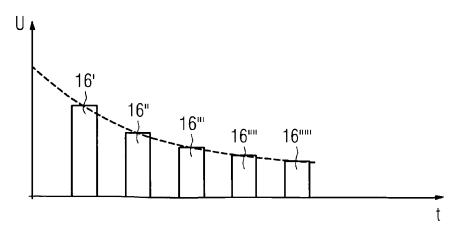


FIG 6

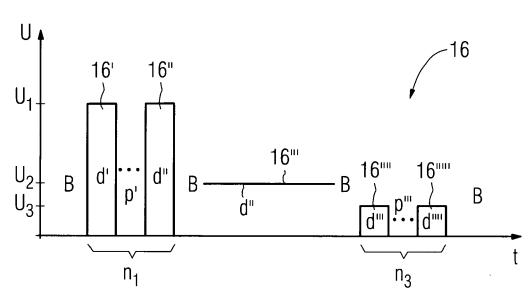
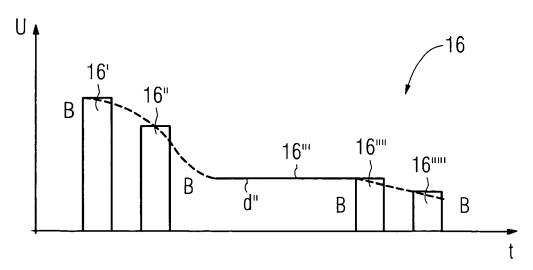
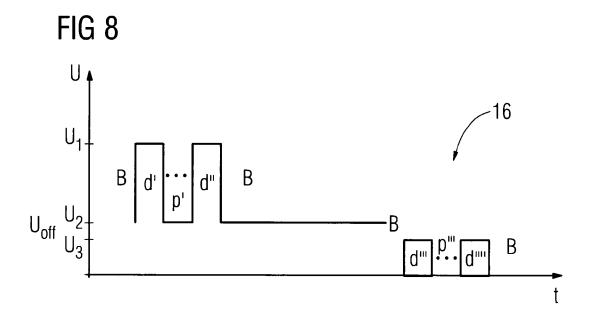
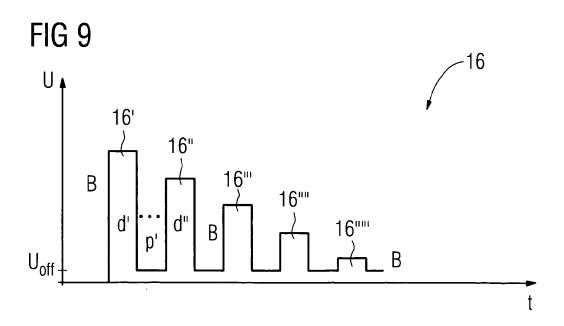
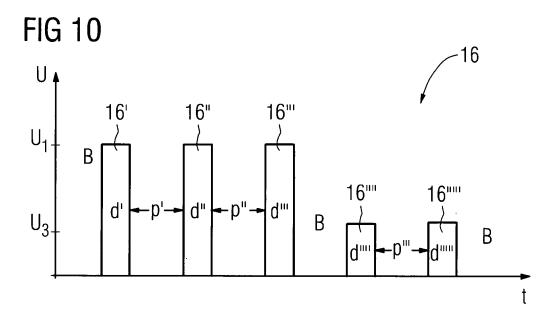


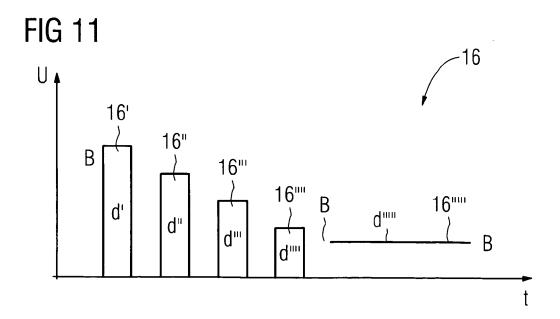
FIG 7

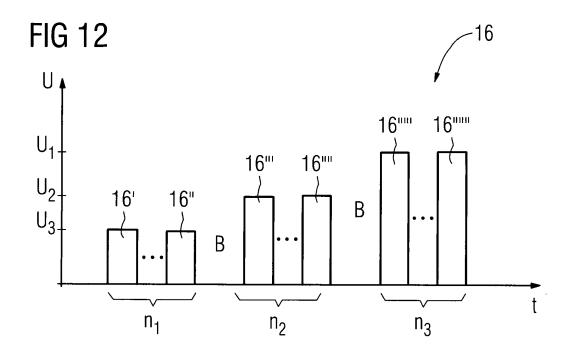


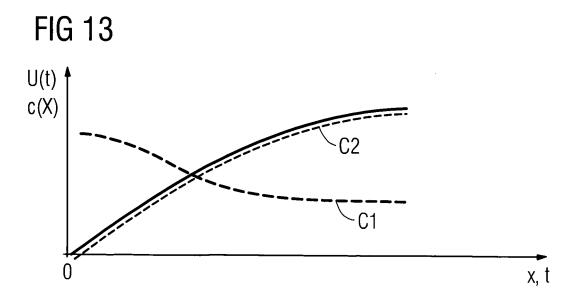


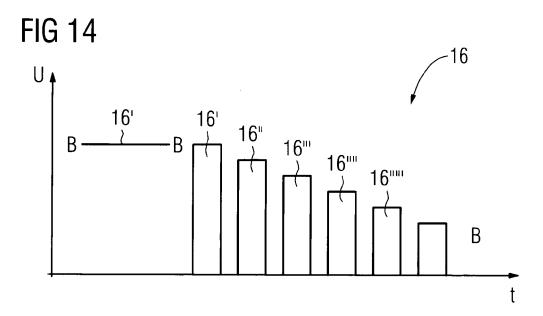












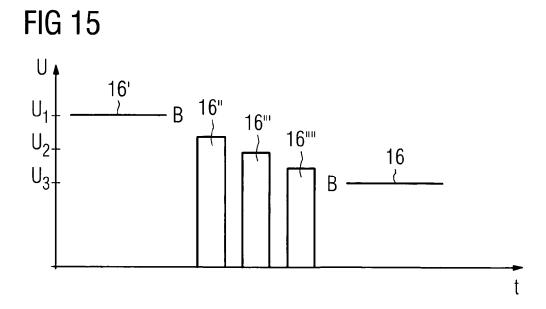


FIG 16

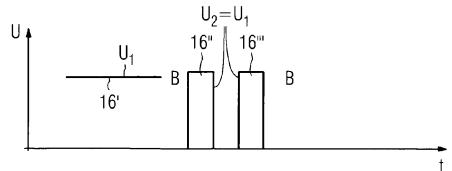


FIG 17

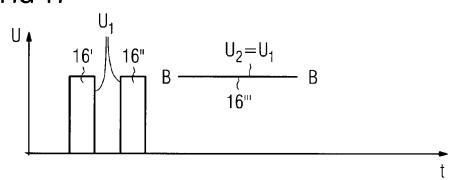


FIG 18

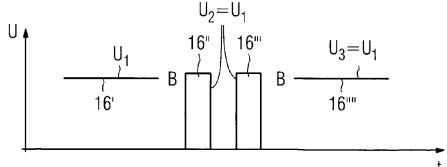
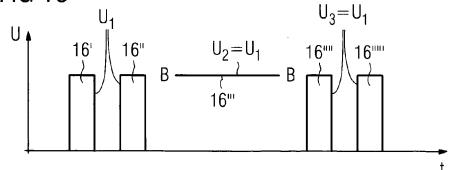
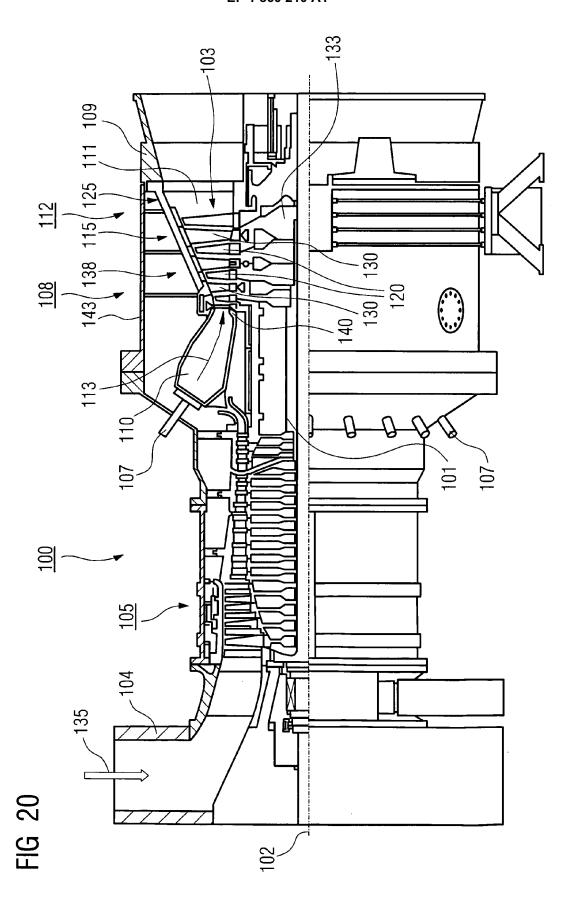
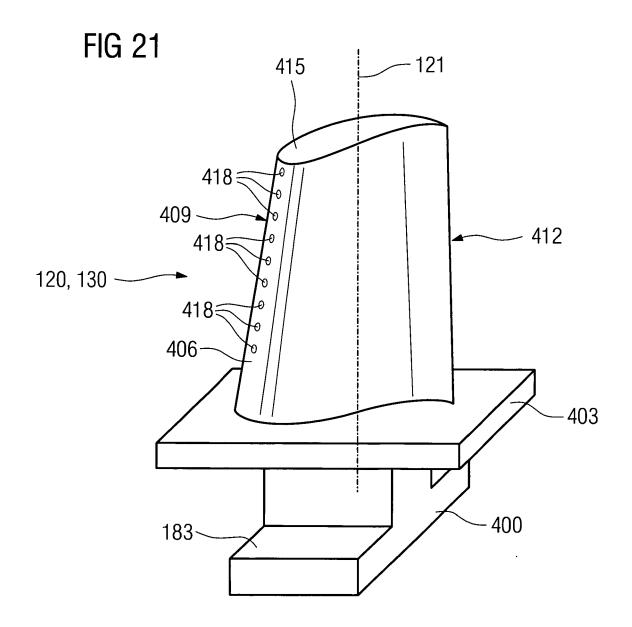


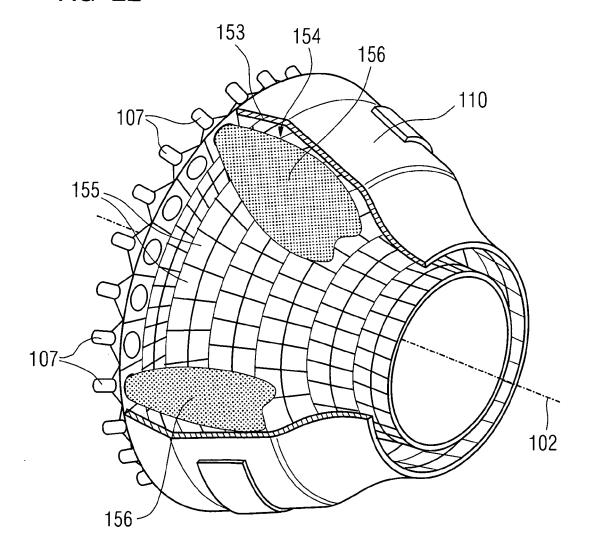
FIG 19







# FIG 22





# **EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT**

Nummer der Anmeldung EP 06 01 0533

Kategorie	Kennzeichnung des Dokum der maßgebliche		Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)	
E	EP 1 667 178 A (GRE 7. Juni 2006 (2006- * Anspruch 1; Abbil	ATBATCH INC [US])	1-	-4,14, 5,17	INV. C25D5/18 C25F5/00
Х	US 2003/038036 A1 ( 27. Februar 2003 (2 * Absatz [0010]; Ar Abbildung 4 *			-4,6,8, 1-19	
х	ET AL GUTIERREZ JR 13. Juni 2002 (2002	GUTIERREZ ENRIQUE [I ENRIQUE [US] ET AL) -06-13) [0007], [0040];	<sup>-</sup>  7,	,2,4,5, ,8,15, 7-19	
Х	US 2003/201185 A1 (AL) 30. Oktober 200 * Absätze [0030], 3,48 *	,2,4,7, 5,17,18			
A	· , , , ,		20	9-23	
Х	US 6 340 633 B1 (LC AL) 22. Januar 2002 * Anspruch 1; Abbil	PATIN SERGEY D [US] ET (2002-01-22) dungen 3,4 *		,2,4,8, 5,17,19	
x	US 6 802 951 B2 (HC [US]) 12. Oktober 2 * Spalte 5, Zeile 6 Anspruch 1 *	15	,2,4, 5,17		
A	DE 102 59 365 A1 (S 30. Oktober 2003 (2 * das ganze Dokumer	-29			
Der vo	rliegende Recherchenbericht wu	rde für alle Patentansprüche erste	ellt		
	Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche			Prüfer
	München	24. Oktober 2	24. Oktober 2006 HAM		
X : von Y : von ande A : tech O : nich	ATEGORIE DER GENANNTEN DOKI besonderer Bedeutung allein betrach besonderer Bedeutung in Verbindung eren Veröffentlichung derselben Kateg inologischer Hintergrund itschriftliche Offenbarung schenliteratur	E: älteres Pε nach dem mit einer D: in der Anı oorie L: aus ander	atentdokume Anmeldeda meldung ang en Gründen er gleichen	nt, das jedoo tum veröffen jeführtes Dok angeführtes	

# ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.

EP 06 01 0533

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben. Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

24-10-2006

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument			Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP	1667178	Α	07-06-2006	KEIN	IE .	<u>'</u>
US	2003038036	A1	27-02-2003	US US	2003183527 A1 2003183528 A1	02-10-200 02-10-200
US	2002070117	A1	13-06-2002	KEIN		
US	2003201185	A1	30-10-2003	KEIN		
US	6340633	B1	22-01-2002	US	6489683 B1	03-12-200
US	6802951	В2	12-10-2004	CA EP JP WO US	2472155 A1 1470267 A1 2005516121 T 03064731 A1 2003141193 A1	07-08-200 27-10-200 02-06-200 07-08-200 31-07-200
DE 	10259365	A1 	30-10-2003	KEIN	VE 	

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

#### EP 1 860 210 A1

#### IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

#### In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- DE 69722680 T2 [0002]
- US 20040188260 A [0002]
- EP 1204776 B1 [0048] [0055]
- EP 1306454 A [0048] [0055]
- EP 1319729 A1 [0048] [0055]
- WO 9967435 A [0048] [0055]
- WO 0044949 A [0048] [0055]

- US 6024792 A [0056]
- EP 0892090 A1 [0056]
- EP 0486489 B1 [0057] [0064]
- EP 0786017 B1 [0057] [0064]
- EP 0412397 B1 [0057] [0064]
- EP 1306454 A1 [0057] [0064]