

ITALIAN PATENT OFFICE

Document No.

102009901772186A1

Publication Date

20110409

Applicant

GENERAL ELECTRIC COMPANY

Title

PROCESSI PER IRRUVIDIRE UNA SUPERFICIE PRIMA DI PLACCATURA
NON-ELETTRICA

DESCRIZIONE

ARTE NOTA

La presente divulgazione si riferisce a processi per irruvidire una superficie prima di nichelatura non elettrica.

I componenti in acciaio di motori a turbogetto industriali e marini sono assoggettati, durante l'uso normale, a varie condizioni operative, in particolare per quanto attiene all'atmosfera ambientale. Per questa ragione, i substrati d'acciaio sono spesso rivestiti con uno strato resistente a erosione e corrosione.

Per migliorare l'aderenza dello strato resistente a erosione e corrosione, è generalmente noto che la ruvidità di una superficie può essere un importante elemento costitutivo in un'operazione di creazione di legante o rivestimento. La rugosità, o ruvidità, della superficie fornisce una "chiave meccanica" per il materiale di rivestimento o per l'adesivo usati nella creazione di legante per agevolare il fissaggio del materiale di rivestimento o dello strato di materiale legante al materiale madre e per garantire l'integrità strutturale del componente finito.

I metodi convenzionali di preparazione delle superfici utilizzati nell'industria pesante, come la costruzione di motori a turbogetto, includono sostanzialmente processi meccanici, come granigliatura, microfinitura, smerigliatura e simili. Ognuno di questi metodi comporta il contatto della superficie con un mezzo abrasivo; tipicamente, questi metodi non sono facilmente controllabili per l'ottenimento di una preparazione della superficie molto accurata e non vengono di solito utilizzati quando si desidera ottenere uno schema particolare per la

formatura di una chiave meccanica. I metodi convenzionali di preparazione delle superfici possono anche introdurre deformazioni o altri danneggiamenti indesiderati nella superficie o nel substrato; il materiale abrasivo può insinuarsi in qualche materiale madre o altrimenti lasciare dietro qualche particella contaminante o qualche residuo che richiederanno un ulteriore processo per pulire la superficie e rimuovere l'eventuale contaminante o residuo. Oltre a ciò, alcune superfici, come quelle che si trovano nei rotori dei compressori a gas, sono rivestite di nichel per garantire resistenza alla corrosione e all'erosione. Ottenere l'aderenza dello strato di rivestimento può risultare difficoltoso, soprattutto in cavità interne difficili da raggiungere non accessibili con metodi visuali come la granigliatura.

Di conseguenza, resta la necessità di disporre di metodi migliorati per irruvidire una superficie, in particolare per quanto riguarda le superfici non visuali che spesso si trovano su parti a geometria complessa.

DESCRIZIONE SOMMARIA

Sono qui divulgati processi che di solito includono l'irruvidimento di una superficie su substrato di metallo base. In una realizzazione, un processo per irruvidire una superficie di metallo base prevede il contatto della superficie con soluzione acquosa contenente acido ossalico, acido solforico e acqua ossigenata ad una temperatura e per un periodo di tempo efficaci per irruvidire una superficie di ruvidezza media superiore a 60 Ra.

In un'altra realizzazione, un processo per realizzare un componente di turbina comprendente la fornitura di un componente di turbina non

finito; l'immersione del componente in una soluzione acquosa composta sostanzialmente da acido ossalico, acido solforico e acqua ossigenata per irruvidire una superficie del componente ad una ruvidità media maggiore di 60 Ra; e il deposito di almeno uno strato di materiale resistente a erosione e corrosione sulla superficie.

In un'altra realizzazione ancora, un processo per placcare un substrato che abbia almeno una superficie non visuale comprendente l'attacco del substrato che abbia almeno una superficie non visuale con soluzione acquosa contenente acido ossalico, acido solforico e acqua ossigenata per un periodo di tempo efficace per fornire una ruvidità di superficie maggiore di 60 Ra; e una placcatura non elettrica di metallo sul substrato che abbia almeno una superficie non visuale.

La divulgazione potrà essere compresa più rapidamente facendo riferimento alla seguente descrizione dettagliata delle varie caratteristiche della divulgazione e agli esempi in essa riportati.

BREVE DESCRIZIONE DEI DISEGNI

Con riferimento alle figure in cui gli stessi elementi sono numerati nello stesso modo:

Figura 1 illustra immagini ottenute al microscopio elettronico a scansione di una superficie di substrato di metallo base dopo contatto con soluzione di acido ossalico e acido solforico per un periodo di 5 minuti a varie temperature; e

Figura 2 illustra immagini ottenute al microscopio elettronico a scansione di una superficie di substrato di metallo base dopo contatto con soluzione di acido ossalico e acido solforico per un

periodo di 10 minuti a varie temperature; e

DESCRIZIONE DETTAGLIATA

La presente divulgazione è generalmente diretta ad un processo di irruvidimento di una superficie di substrato di metallo base prima di placcatura non elettrica. Ad esempio, il processo può essere messo in pratica su substrati di metallo base formato da acciaio al carbonio e acciaio a lega bassa. Vantaggiosamente, il processo è efficace per irruvidire substrati formati dai materiali sopra indicati e che abbiano superfici non visuali, aumentando in tal modo la superficie e migliorando l'aderenza di strati di rivestimento resistenti ad erosione e corrosione con placcatura non elettrica. Fra gli esempi rilevanti di substrati adatti che abbiano superfici non visuali possiamo includere, senza limitazione, rotorì a compressione, giranti e affini, di motori a turbogetto.

Il processo include generalmente il contatto del substrato di metallo base con una soluzione chimica di irruvidimento. Il contatto non è inteso limitato ad un metodo particolare e può includere immersione, nebulizzazione e simili. In una realizzazione, la soluzione chimica di irruvidimento include generalmente un acido con aggiunta opzionale di agenti non schiumogeni, addensanti e umettanti. Per agente umettante si intende una sostanza, di solito un surfactante, in grado di ridurre la tensione superficiale.

In una realizzazione, la soluzione chimica di irruvidimento contiene acido ossalico, acido solforico, acqua ossigenata e acqua, con aggiunta opzionale di agenti non schiumogeni, addensanti e umettanti. Per agente

umettante si intende una sostanza, di solito un surfactante, in grado di ridurre la tensione superficiale. In una realizzazione, la soluzione chimica di irruvidimento contiene, in percentuale di peso, dallo 0,5 al 5% circa di acido ossalico, dallo 0,01% allo 0,5% circa di acido solforico (98% p/p), dall' 0,1 al 5% circa di acqua ossigenata (35% p/p), con acqua come rimanente ed eventuali additivi opzionali. In una realizzazione, la soluzione chimica di irruvidimento contiene, in percentuale di peso, dallo 0,5 al 4% circa di acido ossalico, dallo 0,05% allo 0,3% circa di acido solforico (98% p/p), dallo 0,1 al 3% circa di acqua ossigenata (35% p/p), con acqua come rimanente ed eventuali additivi opzionali. In un'altra realizzazione ancora, la soluzione chimica di irruvidimento contiene, in percentuale di peso, dal 2,5 al 3,5% circa di acido ossalico, dallo 0,5% allo 0,15% circa di acido solforico (98% p/p), dallo 0,8 al 2% circa di acqua ossigenata (35% p/p), con acqua come rimanente ed eventuali additivi opzionali. Una soluzione preferenziale contiene circa il 3% di acido ossalico, circa lo 0,15% di acido solforico per peso (98% p/p), l'1,5% di acqua ossigenata (35% p/p) con acqua come rimanente. Mentre l'acido ossalico e l'acido solforico sono stati usati da soli e separatamente in combinazione con altri acidi e solventi per analoghi scopi, la combinazione proposta fornisce un irruvidimento massimo della superficie, cioè si irruvidisce in modo uniforme su tutta la superficie senza danneggiare il substrato. Inoltre, si forma una quantità minima di forellini ciechi o fessure profonde non più larghe di 10 micron. Le fessure non più larghe di 10 micron sono suscettibili alla formazione di

bolle di idrogeno durante l'esposizione del substrato ad un successivo processo di placcatura non elettrica. Il processo è di per sé rispettoso dell'ambiente, valido ed efficace per irruvidire superfici maggiori di 60 Ra. Un ulteriore vantaggio è che rimuove solo una modesta quantità di metallo base.

In alcune realizzazioni, il processo di questa divulgazione viene effettuato a temperature che vanno dalla temperatura ambiente a 50°C circa; a temperature da 20°C a 40°C circa in altre realizzazioni e a temperature da 20°C a 30°C circa in altre realizzazioni ancora. Il substrato di metallo base viene a contatto della soluzione di acido ossalico, acido solforico e acqua ossigenata alla temperatura sopra indicata e per un periodo di tempo efficaci a irruvidire la superficie. In linea generale, il periodo di tempo è inferiore a 60 minuti per la maggior parte delle realizzazioni, meno di 30 minuti per altre realizzazioni e meno di 10 minuti per altre realizzazioni ancora. In una realizzazione, il substrato di metallo base viene esposto alla soluzione di acido ossalico e acido solforico ad una temperatura di 30°C per un periodo di tempo di 10 minuti. In una realizzazione, la soluzione chimica di irruvidimento contiene, in percentuale di peso, dallo 0,5 al 5% circa di acido ossalico, dallo 0,01% allo 0,5% circa di acido solforico (98% p/p), dallo 0,1 al 5% circa di acqua ossigenata (35% p/p), con acqua rimanente ed eventuali additivi opzionali.

Dopo l'irruvidimento, la superficie può essere rivestita con uno strato di rivestimento. Ad esempio, un materiale resistente all'erosione e alla corrosione come un materiale in lega di nichel può essere depositato

sulla superficie irruvidita.

Opzionalmente, il substrato di metallo base viene pulito con un solvente prima di essere trattato con la soluzione di irruvidimento. Fra i solventi adatti possiamo includere, ma non in via strettamente limitativa, idrocarburi (ad esempio pentano o esano); alocarburi; eteri (ad esempio etiletere (Et₂O), tetraidrofurano ("THF"), etilenglicole monometiletere o 2-metossietiletere (diglima); nitrili (ad esempio CH₃CN); composti aromatici (ad esempio benzotrifluoride), alcoli e acqua. Fra gli altri solventi esemplificativi possiamo includere lattati, piruvati e dioli. Fra questi solventi possiamo includere, ma non in via strettamente limitativa, acetone, 1,4-diossano, 1,3-diossolano, etilacetato, cicloesanone, acetone, 1-metil-2-pirrodianone (NMP) e metil etil chetone. Fra gli altri solventi possiamo includere dimetilformamide, dimetilacetamide, N-metil pirrolidone, etilene carbonato, propilene carbonato, glicerolo e derivati, naftalene e versioni sostitutive, anidride di acido acetico, acido propionico e anidride di acido propionico, dimetil sulfone, benzofenone, difenil sulfone, fenolo, m-cresolo, dimetil sulfossido, difenil etere, terfenile e affini. Fra gli ulteriori solventi possiamo includere propilene glicole propil etere (PGPE), metanolo, etanolo, 3-eptanolo, 2-metil-1-pentanololo, 5-metil-2-esanololo, 3-esanololo, 2-eptanololo, 2-esanololo, 2, 3-dimetil-3-pentanololo, propilene glicole metil etere acetato (PGMEA), etilene glicole, alcool isopropilico (IPA), n-butil etere, propilene glicole n-butil etere (PGBE), 1-butossi-2-propanolo, 2-metil-3-pentanololo, 2-metossietil acetato, 2-butossietanololo, 2-etossietil acetoacetato, 1-pentanololo e propilene glicole metil etere.

La pulizia può altresì prevedere l'agitazione ad alta energia dell'agente pulente con il substrato di metallo base, ad esempio la sonificazione.

Una volta pulito, il substrato chimicamente irruvidito viene rivestito non elettricamente con rivestimento metallico, ad esempio nichel. Il particolare processo di rivestimento non elettrico non si intende limitato. I brevetti USA n. [] divulgano processi esemplificativi di rivestimento non elettrico. Sono stati ottenuti risultati metallografici che mostrano un legame eccellente fra il rivestimento e la superficie irruvidita.

In tutti gli esempi, il trattamento di irruvidimento chimico genera un residuo o impurità da decapaggio a seguito di scioglimento incompleto. Queste impurità da decapaggio vengono rimossi in modo conveniente mediante pulizia a ultrasuoni con detergente adatto.

Gli esempi qui di seguito vengono presentati a puro titolo illustrativo e non intendono limitare l'ambito dell'invenzione.

Esempio 1.

In questo esempio, lega A182F22, i substrati sono stati trattati con soluzione di acido ossalico e acido solforico ed è stata analizzata la ruvidezza della superficie. La soluzione acido ossalico, acido solforico e acqua ossigenata era così composta: acido ossalico a 31,25 g/L, acido solforico (98% p/p) a 1,25 mL/L e acqua ossigenata (35% p/p) a 16 mL/L. La temperatura e il periodo di tempo sono stati variati. I risultati sono riportati in Tabella 1 e contrastati con i controlli in cui la superficie non è stata attaccata e con un substrato contenente impurità da decapaggio. La ruvidità superficiale è stata misurata con analizzatore

di superficie Mitutoyo SJ400.

Tabella 1.

| Agente di attacco | Temp. (°C) | Tempo (minuti) | Ra (micron, media) | Ra (Deviazione standard) |
|---------------------------------------------|------------|----------------|--------------------|--------------------------|
| Acqua ossigenata solforica ossalica | 20 | 5 | 91 | 10 |
| Acqua ossigenata solforica ossalica | 20 | 10 | 79 | 24 |
| Acqua ossigenata solforica ossalica | 30 | 5 | 114 | 15 |
| Acqua ossigenata solforica ossalica | 30 | 10 | 183 | 25 |
| Acqua ossigenata solforica ossalica | 40 | 5 | 86 | 13 |
| Acqua ossigenata solforica ossalica | 40 | 10 | 105 | 20 |
| Controllo privo di agente d'attacco | --- | --- | 43 | 3 |
| Controllo contenente impurità da decapaggio | --- | --- | 74 | 11 |

I risultati mostrano ruvidità superficiale elevata. In ciascun esempio, la ruvidità superficiale (Ra) è risultata maggiore di 60. Le Figure 1 e 2 illustrano immagini al microscopio elettronico a scansione prese a diverse temperature e in diversi tempi, che dimostrano la ruvidità generata sulla superficie. La ruvidità superficiale è uniforme e non sono stati osservati né forellini ciechi né fessure sotto i 10 micron.

Ricapitolando, le clausole di seguito elencate riepilogano l'oggetto qui divulgato. Clausola 1, un processo per trattare una superficie di un substrato di metallo base, detto processo comprendente: contatto della superficie con soluzione acquosa contenente acido ossalico, acido solforico e acqua ossigenata ad una temperatura e per un periodo di

tempo efficaci per irruvidire una superficie di ruvidità media superiore a 60 Ra. Clausola 2, il processo della Clausola 1, dove il substrato di metallo base è un componente di turbina che abbia almeno una superficie non visuale. Clausola 3, il processo della Clausola 1, dove la soluzione acquosa contiene, in percentuale di peso, dallo 0,01 allo 0,5% circa di acido ossalico, dallo 0,1% allo 0,5% circa di acido solforico (98% p/p) e acqua ossigenata (35 % p/p), con acqua come rimanente. Clausola 4, il processo della Clausola 1, ulteriormente comprendente un agente umettante, un agente addensante e un agente non schiumogeno. Clausola 5, il processo della Clausola 1, dove il contatto della superficie con la soluzione acquosa comprende il riscaldamento della soluzione ad una temperatura entro un range che va da temperatura ambiente a 50°C e per un periodo di tempo inferiore a 60 minuti. Clausola 6, il processo della Clausola 1, comprendente ulteriormente la pulizia della superficie prima del contatto della superficie stessa con la soluzione acquosa. Clausola 7, il processo della Clausola 1, dove la superficie include una superficie non visuale. Clausola 8, il processo della Clausola 1, dove il substrato di metallo base comprende acciaio al carbonio, acciaio di lega, acciaio inossidabile, leghe al nichel, al cobalto o allo zirconio.

La Clausola 9 si riferisce ad un processo di realizzazione di un componente di turbina, comprendente: la fornitura di un componente di turbina non finito; l'immersione del componente in una soluzione acquosa composta da acido ossalico, acido solforico e acqua ossigenata per irruvidire una superficie del componente ad una ruvidità media

maggiore di 60 Ra; e il deposito di almeno uno strato di materiale resistente a erosione e corrosione sulla superficie. Clausola 10, il processo della Clausola 9, dove la soluzione è ad una temperatura entro un range che va da temperatura ambiente a 50°C. Clausola 11, il processo della Clausola 9, dove la soluzione acquosa contiene, in percentuale di peso, dallo 0,01 allo 0,5% circa di acido ossalico, dallo 0,1% allo 0,5% circa di acido solforico (98% p/p) e acqua ossigenata (35 % p/p), con acqua come rimanente. Clausola 12, il processo della Clausola 9, ulteriormente comprendente un agente umettante, un agente addensante e un agente non schiumogeno. Clausola 13, il processo della Clausola 9, comprendente ulteriormente la pulizia del componente di turbina non finito prima del contatto della superficie stessa con la soluzione acquosa. Clausola 14, il processo della Clausola 13, dove la pulizia comprende l'esposizione del componente di turbina ad un solvente. Clausola 15, il processo della Clausola 9, dove il componente include superfici non visuali. Clausola 16, il processo della Clausola 9, dove l'immersione del componente in una soluzione acquosa irruvidisce la temperatura in un'entità superiore a 60 Ra. Clausola 17, il processo della Clausola 9, dove il substrato di metallo base comprende acciaio al carbonio, acciaio di lega, acciaio inossidabile, leghe al nichel, al cobalto o allo zirconio. La Clausola 18 si riferisce ad un processo di placcatura di un substrato che abbia almeno una superficie non visuale, detto processo comprendente: l'attacco del substrato che abbia almeno una superficie non visuale con una soluzione acquosa composta da acido ossalico, acido solforico e acqua ossigenata per un periodo di

tempo efficace per fornire una ruvidità di superficie maggiore di 60 Ra; e la placcatura non elettrica di un metallo sopra il substrato che abbia almeno una superficie non visuale. Clausola 19, il processo della Clausola 18, dove il metallo è il nichel e dove il substrato di metallo base comprende acciaio al carbonio, acciaio di lega, acciaio inossidabile, leghe al nichel, al cobalto o allo zirconio. E per finire Clausola 20, il processo della Clausola 18, dove la soluzione acquosa contiene, in percentuale di peso, dallo 0,01 allo 0,5% circa di acido ossalico, dallo 0,1% allo 0,5% circa di acido solforico (98% p/p) e acqua ossigenata (35 % p/p), con acqua come rimanente.

Si noti che i termini "primo/a", "secondo/a" e simili qui usati non intendono denotare ordine, quantità o importanza, ma piuttosto distinguere un elemento dall'altro. I termini "un", "uno", "una" non intendono denotare una limitazione di quantità, ma piuttosto denotare la presenza di almeno uno degli elementi indicati. L'avverbio "circa" usato in relazione ad una quantità include il valore indicato e ha il significato suggerito dal contesto (ad esempio comprende il grado d'errore associate alla misura della specifica quantità). Si noti che tutti i range indicati nell'ambito delle presenti specifiche sono inclusivi e combinabili in modo indipendente. Tutti i quantitativi, le parti, i rapporti e le percentuali qui usati sono per peso, salvo indicazione in senso contrario.

Mentre l'invenzione è stata descritta con riferimento alle sue realizzazioni, gli esperti dell'arte comprenderanno che possono tuttavia essere apportati diversi cambiamenti e che alcuni elementi

dell'invenzione possono essere sostituiti con elementi equivalenti senza con ciò deviare da quello che è l'ambito dell'invenzione. Oltre a ciò, possono essere apportate molte modifiche per adattare una particolare situazione o un particolare materiale agli insegnamenti dell'invenzione, senza con ciò deviare da quello che è l'ambito principale dell'invenzione. Pertanto, è inteso che l'invenzione non è limitata alle particolari realizzazioni divulgate come modalità ottimale contemplata per l'applicazione della presente invenzione, ma che l'invenzione include tutte le realizzazioni che rientrano nell'ambito delle rivendicazioni qui annesse.

* * * * *

RIVENDICAZIONI

1. Un processo per trattare una superficie di un substrato di metallo base, detto processo comprendente:
contatto della superficie con soluzione acquosa contenente acido ossalico, acido solforico e acqua ossigenata ad una temperatura e per un periodo di tempo efficaci per irruvidire una superficie di ruvidezza media superiore a 60 Ra.
2. Il processo della Rivendicazione 1, dove il substrato di metallo base è un componente di turbina che abbia almeno una superficie non visuale.
3. Il processo di una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, dove la soluzione acquosa contiene, in percentuale di peso, dallo 0,01 allo 0,5% circa di acido ossalico, dallo 0,1% allo 0,5% circa di acido solforico (98% p/p) e acqua ossigenata (35 % p/p), con acqua come rimanente.
4. Il processo di una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, ulteriormente comprendente un agente umettante, un agente addensante e un agente non schiumogeno.
5. Il processo di una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, dove il contatto della superficie con la soluzione acquosa comprende il riscaldamento della soluzione ad una temperatura entro un range che va da temperatura ambiente a 50°C e per un periodo di tempo inferiore a 60 minuti.
6. Il processo della Rivendicazione 1, dove il substrato di metallo base comprende acciaio al carbonio, acciaio di lega, acciaio

inossidabile, leghe al nichel, al cobalto o allo zirconio.

7. Il processo di una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, comprendente ulteriormente la pulizia della superficie prima del contatto della superficie stessa con la soluzione acquosa.

8. Il processo della Rivendicazione 7, dove la pulizia comprende l'esposizione del componente turbina ad un solvente.

9. Il processo di una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, comprendente ulteriormente la placcatura non elettrica di un metallo su un substrato che abbia almeno una superficie non visuale successivamente al contatto della superficie con la soluzione acquosa.

10. Il processo della Rivendicazione 9, il processo della Clausola 18, dove il metallo è il nichel e dove il substrato di metallo base comprende acciaio al carbonio, acciaio di lega, acciaio inossidabile, leghe al nichel, al cobalto o allo zirconio.

* * * * *

Ing. Alberto DE ROS per incarico di **General Electric Company**

CLAIMS / RIVENDICAZIONI

1. A process for treating a surface of a base metal substrate, the process comprising:

contacting the surface with an aqueous solution comprising oxalic acid, sulfuric acid, and hydrogen peroxide at a temperature and for a period of time effective to roughen the surface to an average roughness greater than 60 Ra.
2. The process of Claim 1, wherein the base metal substrate is a turbine component having at least one non-line of sight surface.
3. The process of any one of the preceding claims, wherein the aqueous solution comprises, by weight percent, about 0.01 to about 0.5% of the oxalic acid, about 0.1% to about 0.5% of the sulfuric acid (98% w/w) and of the hydrogen peroxide (35 %w/w), with the balance being water.
4. The process of any one of the preceding claims, further comprising a wetting agent, a thickener, or a non-foaming agent.
5. The process of any one of the preceding claims, wherein contacting the surface with the aqueous solution comprises heating the aqueous solution to a temperature within a range from room temperature to 50°C and for a period of time less than 60 minutes.
6. The process of Claim 1, wherein the base metal substrate comprises carbon steel, alloy steel, stainless steel, nickel-based, cobalt-based, or zirconium-based alloys.
7. The process of any one of the preceding claims, further comprising cleaning the surface prior to contacting the surface with the

aqueous solution.

8. The process of Claim 7, wherein cleaning comprises exposing the turbine component to a solvent.

9. The process of any one of the preceding claims, further comprising electroless plating a metal onto the substrate having at least one non-line of sight surface subsequent to contacting the surface with the aqueous solution.

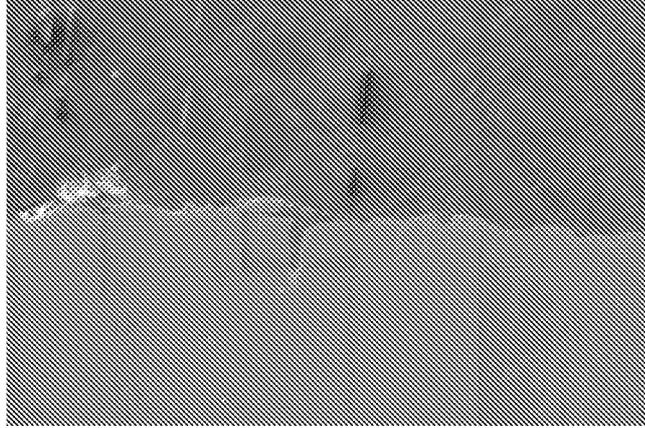
10. The process of Claim 9, wherein the metal is nickel, and wherein the base metal substrate comprises carbon steel, alloy steel, stainless steel, nickel-based, cobalt-based, or zirconium-based alloys.

* * * * *

Ing. Alberto DE ROS per incarico di **General Electric Company**

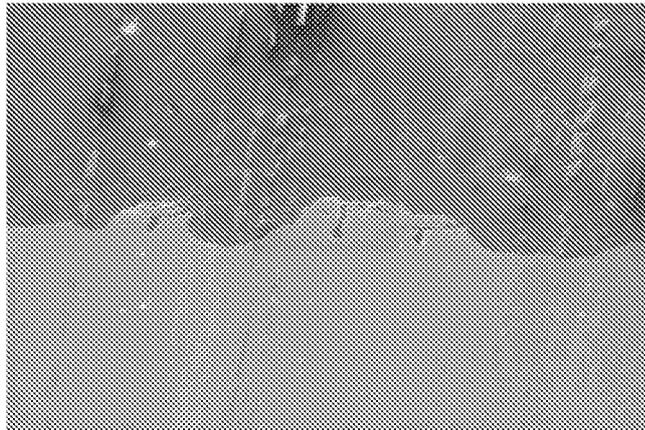
1/2
FIG. 1

20°C, 5 minutes



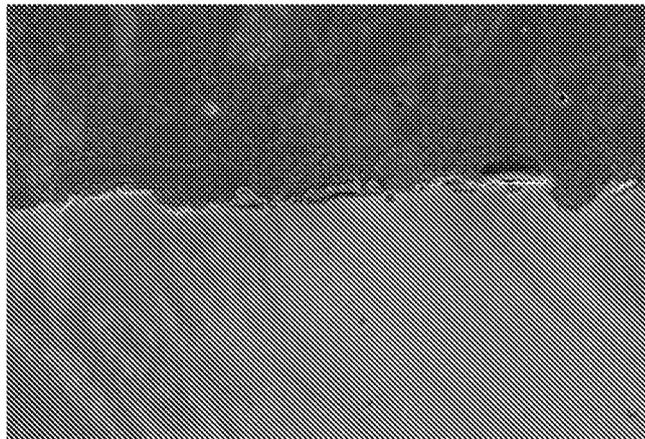
20μm

30°C, 5 minutes



30μm

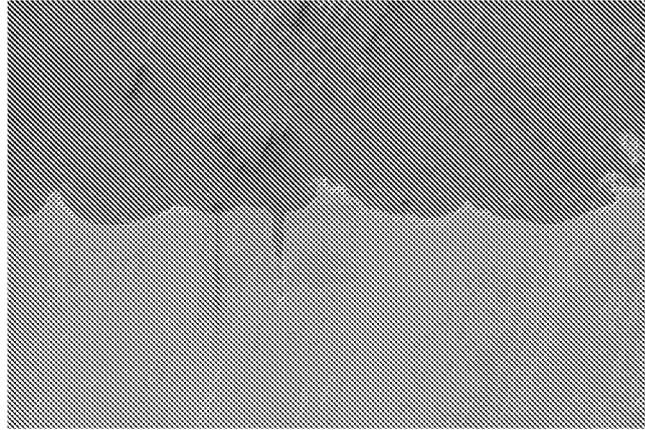
40°C, 5 minutes



10μm

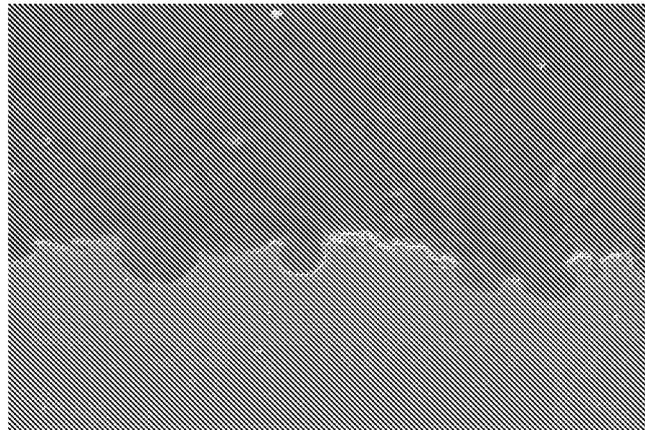
2/2
FIG. 2

20°C, 10 minutes



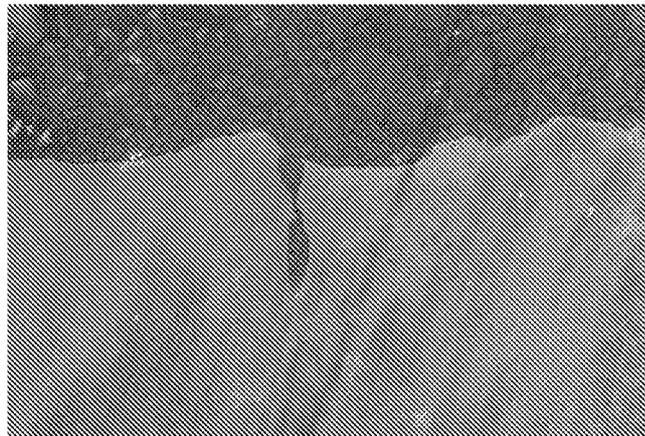
30μm ──┬──

30°C, 10 minutes



20μm ──┬──

40°C, 10 minutes



10μm ──┬──