

|                                     |                        |
|-------------------------------------|------------------------|
| <b>DOMANDA DI INVENZIONE NUMERO</b> | <b>102021000025232</b> |
| <b>Data Deposito</b>                | <b>01/10/2021</b>      |
| <b>Data Pubblicazione</b>           | <b>01/04/2023</b>      |

Classifiche IPC

| Sezione | Classe | Sottoclasse | Gruppo | Sottogruppo |
|---------|--------|-------------|--------|-------------|
| C       | 23     | C           | 4      | 02          |

| Sezione | Classe | Sottoclasse | Gruppo | Sottogruppo |
|---------|--------|-------------|--------|-------------|
| C       | 23     | G           | 1      | 10          |

Titolo

|                                                                     |
|---------------------------------------------------------------------|
| Metodo di rimozione di un rivestimento di barriera termica ceramica |
|---------------------------------------------------------------------|

**METODO DI RIMOZIONE DI UN RIVESTIMENTO DI  
BARRIERA TERMICA CERAMICA**

**\*\*\***

**DESCRIZIONE**

**5 Campo dell'invenzione**

Nel suo aspetto più generale la presente invenzione si riferisce ad un metodo per rimuovere uno strato ceramico ed in particolare l'invenzione riguarda un metodo di rimozione di un rivestimento di barriera termica ceramica cosiddetto

**10** TBC (*thermal barrier coating*).

Più in particolare l'invenzione si riferisce ad un metodo del tipo suddetto per effettuare un cosiddetto *stripping* chimico del rivestimento di barriera termica ceramica da componenti meccanici metallici quali, ad esempio ma non soltanto, componenti di turbine.

**15**

**Stato dell'arte**

Generalmente gli organi di macchina di una turbina, sia che si tratti di una turbina per la produzione di energia sia che si tratti di una turbina aerea, sono realizzati in speciali leghe metalliche a base di Nichel o Cobalto, conosciute anche come superleghe.

**20**

Le superleghe garantiscono elevate prestazioni meccaniche anche ad elevate temperature ma svantaggiosamente soffrono di scarsa resistenza alla corrosione a caldo.

**25**

Per ovviare all'inconveniente della scarsa resistenza alla corrosione a caldo gli organi di macchina delle turbine generalmente prevedono un primo rivestimento metallico a contatto con il corpo in superlega dell'organo  
5 di macchina ed interposto tra quest'ultimo ed un secondo rivestimento ceramico.

Il primo rivestimento metallico è in sostanza uno strato protettivo intermedio in PtAl oppure in MCrAlY in cui  $M = Ni, Co, Fe$  o loro combinazioni - sono noti ad  
10 esempio primi rivestimenti metallici in NiCrAlY, CoCrAlY o NiCoCrAlY - mentre il secondo rivestimento ceramico, più esterno, è uno strato protettivo che fornisce una barriera termica altamente efficiente agli stress termici tipici dei componenti meccanici delle turbine durante i cicli di  
15 riscaldamento e raffreddamento, e cioè tipici dei suddetti organi di macchina nel corso del funzionamento di una turbina.

Un rivestimento ceramico del tipo suddetto è conosciuto come barriera termica ceramica o TBC (*thermal barrier coating*) e generalmente è a base di nano polveri di  
20 zirconio stabilizzate con ittrio (YSZ),  $ZrO_2$ ,  $Y_2O_3$ , MgO, CaO o  $HfO_2$ .

Dopo un monte ore di esercizio determinato dal produttore dei suddetti componenti meccanici, gli organi di  
25 macchina vengono per così dire ripristinati, e cioè vengono

smontati e sottoposti a diversi trattamenti chimico-fisici con la finalità di rimuovere i vecchi strati protettivi, in modo da riutilizzare i componenti meccanici depositando nuovi strati protettivi.

5           Uno dei trattamenti più comuni per rimuovere la barriera termica ceramica è il processo meccanico della sabbiatura con grana molto grossa, ad esempio 60, 80, o più, ad una pressione generalmente compresa tra 6 bar e 8 bar (0,6 MPa - 0,8 MPa), in funzione dello stato di degrado  
10 dello strato da rimuovere e dell'ambiente di esercizio del componente meccanico della turbina sottoposto a sabbiatura.

I processi di sabbiatura secondo l'arte nota sono tuttavia piuttosto lunghi e dispendiosi. Ad esempio, utilizzando una definizione comune nel settore delle  
15 turbine, per un componente di turbina di terzo stadio (settore di 20 Kg approssimativamente) un operatore impiega generalmente tra i 20 minuti e i 40 minuti per rimuovere la barriera termica ceramica.

Inoltre, i suddetti organi di macchina presentano  
20 solitamente dei canali di raffreddamento che non sempre possono essere perfettamente puliti con questo tipo di processi meccanici.

Ulteriormente i processi meccanici di sabbiatura possono danneggiare alcune parti degli organi di macchina i  
25 quali, invece, dovrebbero essere preservati da qualsiasi

danno, in particolare per non soffrire alcun tipo di variazione dimensionale. Considerando le tolleranze dimensionali in gioco tra i vari organi di macchina di una turbina, è ben nota infatti l'importanza di conservarne le  
5 dimensioni originali. Ad esempio è fondamentale conservare la tolleranza dimensionale della cosiddetta radice di una pala di turbina.

Per ovviare almeno in parte ai suddetti inconvenienti, il brevetto US 6,758,985 B2 mette a disposizione un metodo  
10 di trattamento di organi di macchina del tipo suddetto che utilizza una soluzione acquosa comprendente bifluoruro di ammonio ed acido acetico.

In pratica il suddetto metodo consente di effettuare un cosiddetto *stripping* chimico della barriera termica  
15 ceramica (TBC) depositata sui componenti meccanici di turbina senza danneggiare né lo strato intermedio, cioè il primo rivestimento metallico, né il metallo base sotto di esso, cioè il corpo in superlega con cui è realizzato il componente meccanico.

20 Benché rispondente allo scopo il metodo descritto in US 6,758,985 B2 non è esente da inconvenienti che possono essere sintetizzati negli elevati costi che caratterizzato il suddetto metodo ed i quali sono essenzialmente dovuti alla difficoltà di riutilizzare la soluzione acquosa alla  
25 base del metodo, alla temperatura di esercizio piuttosto

elevata alla quale viene eseguito il metodo, al tempo piuttosto prolungato necessario per la rimozione della barriera termica ceramica ed alla necessità di utilizzare un cosiddetto agente bagnante per migliorare l'efficacia  
5 del metodo.

L'acido acetico, infatti, evapora piuttosto facilmente limitando la possibilità di riutilizzo della soluzione impiegata nel metodo secondo US 6,758,985 B2 ed, inoltre, presenta una certa pericolosità.

10 Per quanto riguarda tempo e temperatura di trattamento, il metodo secondo US 6,758,985 B2 prevede una durata fino a cinque ore e una temperatura generalmente superiore a 60°C.

Inoltre, secondo il caso, possono essere richieste  
15 elevate concentrazioni di bifluoruro di ammonio ed acido acetico.

#### **Sommario dell'invenzione**

Il problema tecnico alla base della presente invenzione è stato quello di mettere a disposizione un  
20 metodo per rimuovere un rivestimento di barriera termica ceramica (TBC) da un componente meccanico metallico avente caratteristiche tali da superare uno o più degli inconvenienti sopra citati con riferimento alla tecnica nota.

25 In accordo con l'invenzione il suddetto problema è

risolto da un metodo di rimozione di almeno una porzione di un rivestimento di barriera termica ceramica (TBC) da un componente meccanico metallico, comprendente una fase in cui il suddetto rivestimento di barriera termica ceramica è  
5 sottoposto all'azione di una soluzione acquosa comprendente bifluoruro di ammonio ( $\text{NH}_4\text{HF}_2$ ) e acido citrico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ).

Preferibilmente la suddetta soluzione comprende una quantità di bifluoruro di ammonio compresa tra 20 grammi per litro di soluzione e 30 grammi per litro di soluzione,  
10 più preferibilmente tra 22 grammi per litro di soluzione e 28 grammi per litro di soluzione, più preferibilmente pari a circa 25 grammi per litro di soluzione.

Preferibilmente la suddetta soluzione comprende una quantità di acido citrico compresa tra 20 grammi per litro  
15 di soluzione e 30 grammi per litro di soluzione, preferibilmente tra 22 grammi per litro di soluzione e 28 grammi per litro di soluzione, più preferibilmente pari a circa 25 grammi per litro di soluzione.

Preferibilmente il suddetto metodo non richiede  
20 l'utilizzo di alcun agente bagnante, la suddetta soluzione essendo preferibilmente priva di agenti bagnanti.

Preferibilmente la suddetta fase in cui il suddetto rivestimento di barriera termica ceramica è sottoposto alla  
suddetta soluzione comprende l'immersione del suddetto  
25 rivestimento di barriera termica ceramica nella suddetta

soluzione.

Preferibilmente la suddetta fase in cui il suddetto rivestimento di barriera termica ceramica è sottoposto alla suddetta soluzione comprende l'esporre il suddetto  
5 rivestimento di barriera termica ceramica ad onde ultrasoniche.

Preferibilmente le suddette onde ultrasoniche sono generate direttamente nella suddetta soluzione in cui il suddetto componente meccanico metallico è immerso.

10 Preferibilmente le suddette onde ultrasoniche hanno frequenza uguale a, o maggiore di, 40 KHz.

Preferibilmente la suddetta fase in cui il suddetto rivestimento di barriera termica ceramica è sottoposto alla suddetta soluzione è effettuata ad una temperatura uguale o  
15 inferiore a 60°C, più preferibilmente compresa tra 45°C e 60°C, ancora più preferibilmente compresa tra 50°C e 60°C, più preferibilmente ancora pari a circa 55°C.

Preferibilmente la suddetta fase in cui il suddetto rivestimento di barriera termica ceramica è sottoposto alla  
20 suddetta soluzione è effettuata riscaldando la suddetta soluzione e/o il suddetto rivestimento di barriera termica ceramica.

Preferibilmente la suddetta fase in cui il suddetto rivestimento di barriera termica ceramica è sottoposto alla  
25 suddetta soluzione è condotta per un tempo uguale o



inferiore a 150 minuti, preferibilmente compreso tra 60 minuti e 150 minuti.

Preferibilmente il suddetto metodo comprende, successivamente alla suddetta fase in cui il suddetto  
5 rivestimento di barriera termica ceramica è sottoposto alla suddetta soluzione, una fase di lavaggio in cui il suddetto componente meccanico metallico è lavato con acqua e/o una fase di asciugatura del suddetto componente meccanico metallico.

10 Preferibilmente il suddetto metodo comprende, successivamente alla suddetta fase in cui il suddetto rivestimento di barriera termica ceramica è sottoposto alla suddetta soluzione, una fase in cui il suddetto componente meccanico metallico è trattato con aria compressa e/o una  
15 fase di sabbiatura.

Preferibilmente la suddetta fase in cui il suddetto rivestimento di barriera termica ceramica è sottoposto alla suddetta soluzione è condotta per un tempo pari a circa 120 minuti e la suddetta fase di sabbiatura è effettuata con  
20 grana 400 ad una pressione compresa tra circa 2 bar e circa 3 bar, oppure

la suddetta fase in cui il suddetto rivestimento di barriera termica ceramica è sottoposto alla suddetta soluzione è condotta per un tempo pari a circa 60 minuti e  
25 la suddetta fase di sabbiatura è effettuata con grana 120

ad una pressione pari a circa 3 bar, oppure

la suddetta fase in cui il suddetto rivestimento di barriera termica ceramica è sottoposto alla suddetta soluzione è condotta per un tempo pari a circa 150 minuti e

5 la suddetta fase in cui il suddetto componente meccanico metallico è trattato con aria compressa è condotta per un tempo inferiore a circa 15 minuti, preferibilmente compreso tra circa 2 minuti e circa 10 minuti.

Preferibilmente il suddetto componente meccanico  
10 metallico è a base di una superlega e cioè comprende un corpo principale in una superlega metallica, più preferibilmente una superlega di Nickel o di Cobalto.

Preferibilmente il suddetto componente meccanico metallico comprende uno strato intermedio (primo  
15 rivestimento metallico) a contatto con il suddetto corpo principale e con il suddetto rivestimento di barriera termica ceramica.

Preferibilmente il suddetto strato intermedio è uno strato metallico, più preferibilmente uno strato metallico  
20 a base di:  $Al_2O_3$ , MCrAlY in cui  $M = Ni, Co, Fe$  o loro combinazioni (quali ad esempio NiCrAlY, CoCrAlY, NiCoCrAlY),  $Ni_WAl_G$  in cui W è un intero positivo  $\geq 1$  e G è un intero positivo  $\geq 1$ ,  $Pt_XNi_JAl_Z$  in cui X è un intero positivo  $\geq 1$ , Z è un intero positivo  $\geq 1$  e J può essere  
25 pari a zero oppure un intero positivo  $\geq 1$ . Ad esempio uno

strato intermedio a base di Platino può comprendere  $PtAl_2$  e  $PtNiAl$ .

Preferibilmente il suddetto rivestimento di barriera termica ceramica è a base di nano polveri di zirconio stabilizzate con ittrio (YSZ),  $ZrO_2$ ,  $Y_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $HfO_2$  o loro combinazioni.

Preferibilmente il suddetto componente meccanico metallico è un organo di macchina di una turbina eventualmente munito di canali di raffreddamento.

10 Vantaggiosamente il metodo in accordo con la presente invenzione consente di effettuare un cosiddetto *stripping* chimico, almeno parziale, di un rivestimento di barriera termica ceramica (TBC).

Vantaggiosamente, inoltre, il presente metodo consente  
15 la rimozione almeno parziale di un rivestimento di barriera termica ceramica (TBC) senza danneggiare un'eventuale strato intermedio metallico interposto tra il suddetto rivestimento di barriera termica ceramica e il metallo base con cui è realizzato il corpo principale del componente  
20 meccanico metallico sottoposto al suddetto metodo.

La presente invenzione mette a disposizione anche un cosiddetto dispositivo di strippaggio per attuare alcune forme di realizzazione preferite del suddetto metodo ed in particolare mette a disposizione un dispositivo di  
25 rimozione di almeno una porzione di un rivestimento di

barriera termica ceramica (TBC) da un componente meccanico metallico del tipo suddetto, comprendente una vasca contenente la suddetta soluzione acquosa, ed almeno un generatore di ultrasuoni per generare le suddette onde  
5 ultrasuoniche il quale è disposto nella suddetta vasca ed il quale è sostanzialmente immerso nella suddetta soluzione.

### **Breve descrizione delle figure**

Ulteriori caratteristiche e vantaggi dell'invenzione risulteranno meglio evidenziati dall'esame della seguente  
10 descrizione dettagliata di alcune forme preferite ma non esclusive di realizzazione, illustrate a titolo indicativo e non limitativo, col supporto dei disegni allegati, in cui:

- la figura 1 illustra in modo schematico una vista  
15 parziale in sezione trasversale di un componente meccanico metallico, ad esempio un organo di macchina di una turbina, comprendente un strato di rivestimento di barriera termica ceramica (TBC) sottoposto al metodo secondo la presente invenzione in un dispositivo di strippaggio secondo la  
20 presente invenzione;

- la figura 2 illustra il componente meccanico metallico di figura 1 successivamente alla totale rimozione del suddetto rivestimento di barriera termica ceramica, in accordo con la presente invenzione;

25 - le figure 3 e 4 mostrano una micrografia di un

componente meccanico metallico in lega Renè80 comprendente un primo rivestimento metallico o strato intermedio ed un secondo rivestimento di barriera termica ceramica (TBC), prima e rispettivamente dopo aver sottoposto il suddetto  
5 componente meccanico metallico ad un metodo in accordo con la presente invenzione;

- le figure 5 e 6 mostrano una micrografia di un componente meccanico metallico in lega Inconel6203 comprendente un primo rivestimento metallico o strato  
10 intermedio ed un secondo rivestimento di barriera termica ceramica (TBC), prima e rispettivamente dopo aver sottoposto il suddetto componente meccanico metallico ad un metodo in accordo con la presente invenzione;

- le figure 7 e 8 mostrano una micrografia di un  
15 componente meccanico metallico in lega MGA1400DS comprendente un primo rivestimento metallico o strato intermedio ed un secondo rivestimento di barriera termica ceramica (TBC), prima e rispettivamente dopo aver sottoposto il suddetto componente meccanico metallico ad un  
20 metodo in accordo con la presente invenzione.

#### **Descrizione dettagliata dell'invenzione**

La figura 1 illustra in modo schematico una vista parziale in sezione trasversale di un componente meccanico metallico indicato con **1** sottoposto ad una forma di  
25 realizzazione preferita del metodo secondo la presente

invenzione.

Il componente meccanico metallico **1** è ad esempio un organo di macchina di una turbina, avente un corpo principale **2** realizzato in una superlega di Nickel o Cobalto di cui nell'esempio di figura 1 è mostrata una porzione superficiale, un primo rivestimento metallico o strato metallico intermedio qui individuato semplicemente anche come strato intermedio **3** a contatto con il corpo principale **2**, ed un secondo rivestimento ceramico o rivestimento di barriera termica ceramica indicato con **4** a contatto con lo strato intermedio **3**.

In pratica il suddetto primo rivestimento metallico è uno strato protettivo intermedio mentre il suddetto secondo rivestimento ceramico è lo strato protettivo più esterno del componente meccanico metallico **1**, il quale fornisce una barriera termica altamente efficiente agli stress termici e per questo è conosciuto comunemente come rivestimento di barriera termica ceramica o semplicemente come barriera termica ceramica, in ogni caso indicato con TBC (*thermal barrier coating*).

In dettaglio lo strato intermedio **3** è preferibilmente a base di:  $Al_2O_3$ , MCrAlY in cui  $M = Ni, Co, Fe$  o loro combinazioni (quali ad esempio NiCrAlY, CoCrAlY, NiCoCrAlY),  $Ni_WAl_G$  in cui  $W$  è un intero positivo  $\geq 1$  e  $G$  è un intero positivo  $\geq 1$ ,  $Pt_XNi_JAl_Z$  in cui  $X$  è un intero

positivo  $\geq 1$ , Z è un intero positivo  $\geq 1$  e J può essere pari a zero oppure un intero positivo  $\geq 1$ . Ad esempio uno strato intermedio a base di Platino può comprendere  $PtAl_2$  e  $PtNiAl$ ; mentre il rivestimento di barriera termica ceramica  
5 4 è preferibilmente a base di  $ZrO_2$ ,  $Y_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $HfO_2$ , nano polveri di zirconio stabilizzate con ittrio (YSZ) o loro combinazioni.

In accordo con l'invenzione per la rimozione almeno parziale del rivestimento di barriera termica ceramica  
10 (TBC) la presente invenzione mette a disposizione un metodo che comprende una fase in cui il rivestimento di barriera termica ceramica è sottoposto all'azione di una soluzione acquosa 5 comprendente bifluoruro di ammonio  $((NH_4)HF_2)$  e acido citrico  $(C_6H_8O_7)$ .

15 In particolare come mostrato nell'esempio di figura 1, il componente meccanico metallico 1 è preferibilmente immerso nella soluzione acquosa 5 la quale, preferibilmente, comprende una quantità di bifluoruro di ammonio compresa tra 20 grammi per litro di soluzione e 30  
20 grammi per litro di soluzione, più preferibilmente tra 22 grammi per litro di soluzione e 28 grammi per litro di soluzione, più preferibilmente ancora pari a circa 25 grammi per litro di soluzione, e una quantità di acido citrico compresa tra 20 grammi per litro di soluzione e 30  
25 grammi per litro di soluzione, preferibilmente tra 22

grammi per litro di soluzione e 28 grammi per litro di soluzione, più preferibilmente pari a circa 25 grammi per litro di soluzione.

Da evidenziare che la soluzione acquosa **5** è priva di  
5 agenti bagnanti conosciuti comunemente come *wetting agent*,  
il presente metodo non richiedendo l'utilizzo di alcun  
agente bagnante.

In accordo con l'invenzione, inoltre, nella fase in  
cui il rivestimento di barriera termica ceramica **4** è  
10 sottoposto alla suddetta soluzione acquosa, preferibilmente  
esso è anche esposto ad onde ultrasoniche le quali,  
preferibilmente, hanno frequenza uguale a, o maggiore di,  
40 kHz.

Allo scopo la presente invenzione mette a disposizione  
15 anche un cosiddetto dispositivo di strippaggio **6**,  
comprendente una vasca **7** contenente la soluzione acquosa **5**  
in cui è immerso il componente meccanico metallico **1**, ed  
almeno un generatore di ultrasuoni **8** disposto nella vasca **7**  
e sostanzialmente immerso nella soluzione acquosa **5**.

20 In accordo con l'invenzione la fase in cui il  
rivestimento di barriera termica ceramica **4** è sottoposto  
alla soluzione acquosa **5** è effettuata ad una temperatura  
uguale o inferiore a 60°C, preferibilmente compresa tra  
45°C e 60°C, più preferibilmente compresa tra 50°C e 60°C,  
25 più preferibilmente ancora pari a circa 55°C.



In accordo con l'invenzione la fase in cui il rivestimento di barriera termica ceramica **4** è sottoposto alla soluzione acquosa **5** è condotta per un tempo uguale o inferiore a 150 minuti, preferibilmente compreso tra 60  
5 minuti e 150 minuti.

In accordo con l'invenzione, inoltre, successivamente alla fase in cui il rivestimento di barriera termica ceramica **4** è sottoposto alla soluzione acquosa **5**, il presente metodo preferibilmente comprende una fase di  
10 lavaggio con acqua del componente meccanico metallico **1** e/o una fase di asciugatura all'aria del componente meccanico metallico **1**.

Preferibilmente, inoltre, per agevolare o perfezionare il distacco del rivestimento di barriera termica ceramica  
15 **4**, il presente metodo comprendente, successivamente alla fase in cui il rivestimento di barriera termica ceramica **4** è sottoposto alla soluzione acquosa **5**, una fase in cui il componente meccanico metallico **1** è trattato con aria compressa e/o una fase di sabbiatura.

20 In particolare l'eventuale fase di trattamento con aria compressa può avere una durata che dipende dalla durata della fase in cui il rivestimento di barriera termica ceramica **4** è sottoposto alla soluzione acquosa **5**.

In accordo con l'invenzione anche l'eventuale fase di  
25 sabbiatura può avere caratteristiche che dipendono dalla

durata della fase in cui il rivestimento di barriera termica ceramica **4** è sottoposto alla soluzione acquosa **5**.

Ad esempio per la rimozione totale del rivestimento di barriera termica ceramica **4** dal componente meccanico  
5 metallico **1**, in accordo con una forma di realizzazione dell'invenzione, la fase in cui il rivestimento di barriera termica ceramica **4** è sottoposto alla soluzione acquosa **5** può durare circa 120 minuti, e la fase di sabbiatura, con grana 400, può essere effettuata ad una pressione compresa  
10 tra circa 2 bar e circa 3 bar.

In accordo con un'ulteriore forma di realizzazione dell'invenzione, per la rimozione totale del rivestimento di barriera termica ceramica **4** dal componente meccanico metallico **1**, la fase in cui il rivestimento di barriera  
15 termica ceramica **4** è sottoposto alla soluzione acquosa **5** può durare circa 60 minuti, e la fase di sabbiatura, con grana 120, può essere effettuata ad una pressione pari a circa 3 bar.

In accordo con un'ulteriore forma di realizzazione  
20 dell'invenzione, per la rimozione totale del rivestimento di barriera termica ceramica **4** dal componente meccanico metallico **1**, la fase in cui il rivestimento di barriera termica ceramica **4** è sottoposto alla soluzione acquosa **5** può durare circa 150 minuti e la fase in cui il componente  
25 meccanico metallico **1** è trattato con aria compressa può

essere condotta per un tempo inferiore a circa 15 minuti, preferibilmente compreso tra circa 2 minuti e circa 10 minuti.

In ogni caso al termine del presente metodo come sopra  
5 descritto, riferito come esempio non limitativo ad un componente meccanico di turbina di terzo stadio (settore di 20 kg approssimativamente), il suddetto componente meccanico metallico risulta privo del rivestimento di barriera termica ceramica con totale pulizia anche di  
10 eventuali canali di raffreddamento in esso previsti, negli esempi delle suddette figure non illustrati.

Al riguardo, l'esempio di figura 2 mostra il componente meccanico metallico di figura 1 dopo il trattamento di *stripping* chimico secondo il presente  
15 metodo.

In particolare l'esempio di figura 2 mostra un componente meccanico metallico 10 comprendente un corpo principale 2 realizzato in superlega di Nickel o Cobalto, ed uno primo rivestimento metallico corrispondente al  
20 suddetto strato intermedio 3 a contatto con il corpo principale 2 che risultano completamente integri.

#### **ESEMPI**

In accordo con l'invenzione e con quanto sopra descritto, sono di seguito riportati tre esempi preferiti  
25 di attuazione del presente metodo, a ciascuno dei quali

corrispondono due micrografie, riportate nelle suddette figure, di un componente meccanico metallico del tipo suddetto, prima di essere sottoposto al metodo secondo la presente invenzione (Figure 3, 5 e 7) e rispettivamente  
5 dopo essere stato sottoposto al metodo secondo la presente invenzione (figure 4, 6 e 8).

In tutti e tre i casi le condizioni sperimentali sono le seguenti:

- componente meccanico metallico munito di canali di  
10 raffreddamento, immerso in una soluzione acquosa comprendente:

(NH<sub>4</sub>)HF<sub>2</sub> - Bifluoruro d'ammonio - 25 g/l,

C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> - Acido Citrico - 25 g/l,

H<sub>2</sub>O distillata, bilanciata a un litro.

15 - Durata della fase di *stripping* chimico, cioè tempo di immersione del componente meccanico metallico nella suddetta soluzione: 2 ore.

- Temperatura della fase di *stripping* chimico, cioè temperatura del bagno di immersione o bagno di reazione:  
20 55°C.

- Energia esterna fornita nel corso della fase di *stripping* chimico: Ultrasuoni a 40 KHz generati nella suddetta soluzione acquosa.

- Fasi di lavaggio e asciugatura post *stripping*  
25 chimico: lavaggio con acqua fredda del componente meccanico

metallico seguito da asciugatura all'aria.

- Fase di sabbiatura successiva alla fase di *stripping* chimico, in particolare successiva alle fasi di lavaggio e asciugatura: fase di sabbiatura con grana 400 a circa 2 bar  
5 di pressione.

in cui:

nella figura 3 il componente meccanico metallico comprende:

- un corpo in lega Renè80 - (R80);

10 - un primo rivestimento metallico o strato intermedio in MCrAlY in cui M = Ni, Co, Fe o loro combinazioni;

- un rivestimento di barriera termica ceramica (TBC) a base di  $ZrO_2$  stabilizzato con circa 6-8% in peso di  $Y_2O_3$  - ( $ZrO_2$ -6-8-wt% $Y_2O_3$ ), con composizione più in generale

15 comprendente  $70 \pm 1 \text{wt}\% \text{Zr}$ ,  $22 \pm 1 \text{wt}\% \text{O}$ ,  $7 \pm 1 \text{wt}\% \text{Y}$ ;

e nella figura 4 il componente meccanico metallico risulta privo del rivestimento di barriera termica ceramica (TBC) e con canali di raffreddamento puliti.

Nella figura 5 il componente meccanico metallico  
20 comprende:

- un corpo in lega Inconel6203 -(INC6203);

- un primo rivestimento metallico o strato intermedio in MCrAlY in cui M = Ni, Co, Fe o loro combinazioni;

- un rivestimento di barriera termica ceramica (TBC) a  
25 base di  $ZrO_2$  stabilizzato con circa 6-8% in peso di  $Y_2O_3$  -

( $\text{ZrO}_2$ -6-8-wt% $\text{Y}_2\text{O}_3$ ), con composizione più in generale comprendente  $70 \pm 1 \text{wt}\% \text{Zr}$ ,  $22 \pm 1 \text{wt}\% \text{O}$ ,  $7 \pm 1 \text{wt}\% \text{Y}$ ;

e nella figura 6 il componente meccanico metallico è privo del rivestimento di barriera termica ceramica (TBC) e  
5 con canali di raffreddamento puliti.

Nella figura 7 il componente meccanico metallico comprende:

- un corpo in lega MGA1400DS - (MGA1400DS),
- un primo rivestimento metallico o strato intermedio  
10 in MCrAlY in cui M = Ni, Co, Fe o loro combinazioni;
- un rivestimento di barriera termica ceramica (TBC) a base di  $\text{ZrO}_2$  stabilizzato con circa 6-8% in peso di  $\text{Y}_2\text{O}_3$  - ( $\text{ZrO}_2$ -6-8-wt% $\text{Y}_2\text{O}_3$ ), con composizione più in generale comprendente  $70 \pm 1 \text{wt}\% \text{Zr}$ ,  $22 \pm 1 \text{wt}\% \text{O}$ ,  $7 \pm 1 \text{wt}\% \text{Y}$ ;

15 e nella figura 8 il componente meccanico metallico è privo del rivestimento di barriera termica ceramica (TBC) e con canali di raffreddamento puliti.

Senza volersi legare ad alcuna teoria scientifica, si è osservato che il bifluoruro di ammonio -  $(\text{NH}_4)\text{HF}_2$  -  
20 reagisce liberando HF in soluzione che interagisce con il materiale che forma il rivestimento di barriera termica ceramica formando specie che si associa agli ioni  $\text{F}^-$ , per esempio  $\text{ZrF}_4$  e  $\text{YF}_3$  oppure qualsiasi complesso intermedio; che l'acido citrico -  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  - è un acido poliprotico che  
25 agisce come stabilizzante del medio acido e come legante

chimico, cioè chelante-protettore, dei metalli; e che gli ultrasuoni aiutano dando una "spinta fisica" alla reazione chimica.

I vantaggi della presente invenzione apparsi evidenti  
5 nel corso della descrizione sopra riportata possono essere riassunti rimarcando che è messo a disposizione un metodo di rimozione di almeno una porzione di un rivestimento di barriera termica ceramica (TBC) da un componente meccanico metallico, quale ad esempio un organo di macchina in  
10 superlega di Nickel o Cobalto eventualmente comprendente uno strato metallico intermedio interposto tra il corpo in superlega del componente meccanico metallico e il rivestimento di barriera termica ceramica, che consente la rimozione del rivestimento di barriera termica ceramica  
15 tramite una soluzione di *stripping* chimico che lascia completamente integri il corpo in superlega e l'eventuale strato metallico intermedio, i quali non vengono attaccati dalla suddetta soluzione, che risulta particolarmente efficace, veloce, economico e sicuro.

20 Vantaggiosamente, infatti, il presente metodo può essere attuato ad una temperatura e per un intervallo di tempo inferiori rispetto ai metodi secondo l'arte nota.

Inoltre, la suddetta soluzione comprende componenti di facile reperibilità sul mercato e a basso costo.

25 Ulteriormente, la suddetta soluzione può essere

riutilizzata molte volte con ottimi risultati dopo essere stata immagazzinata a temperatura ambiente, in quanto i suoi componenti tendenzialmente non evaporano.

Ulteriormente il presente metodo, differentemente dai  
5 metodi secondo l'arte nota, non richiede l'impiego di agenti bagnanti e consente un'efficace pulizia anche dei canali di raffreddamento eventualmente presenti nel componente meccanico metallico.

Vantaggiosamente ancora, su un componente meccanico  
10 metallico sottoposto al presente metodo, se richiesto, può essere depositato un nuovo rivestimento di barriera termica ceramica.

Alla presente invenzione, nelle forme di realizzazione illustrate e descritte, allo scopo di soddisfare esigenze  
15 contingenti e specifiche, un tecnico del ramo potrà apportare numerose variazioni e modifiche, tutte per altro comprese nell'ambito di protezione dell'invenzione come definito dalle seguenti rivendicazioni.



## RIVENDICAZIONI

1. Metodo di rimozione di almeno una porzione di un rivestimento di barriera termica ceramica (4) da un componente meccanico metallico (1), comprendente la fase di sottoporre detto rivestimento di barriera termica ceramica (4) ad una soluzione acquosa (5) comprendente bifluoruro di ammonio ( $(\text{NH}_4)\text{HF}_2$ ) e acido citrico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ).

2. Metodo secondo la rivendicazione 1, in cui detta soluzione acquosa (5) comprende una quantità di bifluoruro di ammonio compresa tra 20 grammi per litro di soluzione e 30 grammi per litro di soluzione, preferibilmente tra 22 grammi per litro di soluzione e 28 grammi per litro di soluzione, più preferibilmente pari a circa 25 grammi per litro di soluzione.

3. Metodo secondo la rivendicazione 1 o 2, in cui detta soluzione acquosa comprende una quantità di acido citrico compresa tra 20 grammi per litro di soluzione e 30 grammi per litro di soluzione, preferibilmente tra 22 grammi per litro di soluzione e 28 grammi per litro di soluzione, più preferibilmente pari a circa 25 grammi per litro di soluzione.

4. Metodo secondo la rivendicazione 1, 2 o 3, in cui detta fase di sottoporre detto rivestimento di barriera termica ceramica (4) a detta soluzione acquosa (5) comprende l'immersione di detto rivestimento di barriera

termica ceramica (4) in detta soluzione acquosa (5).

5       **5.** Metodo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui detta fase di sottoporre detto rivestimento di barriera termica ceramica (4) a detta soluzione acquosa (5) comprende l'esporre detto rivestimento di barriera termica ceramica (4) ad onde ultrasoniche.

10       **6.** Metodo secondo la rivendicazione 5, in cui dette onde ultrasoniche hanno frequenza uguale a, o maggiore di, 40 kHz.

15       **7.** Metodo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui detta fase di sottoporre detto rivestimento di barriera termica ceramica (4) a detta soluzione acquosa (5) è effettuata ad una temperatura uguale o inferiore a 60°C, preferibilmente compresa tra 45°C e 60°C, più preferibilmente compresa tra 50°C e 60°C, più preferibilmente ancora pari a circa 55°C.

20       **8.** Metodo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui detta fase di sottoporre detto rivestimento di barriera termica ceramica (4) a detta soluzione acquosa (5) è condotta per un tempo uguale o inferiore a 150 minuti, preferibilmente compreso tra 60 minuti e 150 minuti.

25       **9.** Metodo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti comprendente, successivamente a detta fase di

sottoporre detto rivestimento di barriera termica ceramica (4) a detta soluzione acquosa (5), una fase di lavaggio con acqua di detto componente meccanico metallico (1) e/o una fase di asciugatura di detto componente meccanico metallico (1).

**10.** Metodo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti comprendente, successivamente a detta fase di sottoporre detto rivestimento di barriera termica ceramica (4) a detta soluzione acquosa (5), una fase in cui detto componente meccanico metallico (1) è trattato con aria compressa e/o una fase di sabbiatura.

**11.** Metodo secondo la rivendicazione 10, in cui detta fase di sottoporre detto rivestimento di barriera termica ceramica (4) a detta soluzione acquosa (5) è condotta per un tempo pari a circa 120 minuti e detta fase di sabbiatura è effettuata con grana 400 ad una pressione compresa tra circa 2 bar e circa 3 bar.

**12.** Metodo secondo la rivendicazione 10, in cui detta fase di sottoporre detto rivestimento di barriera termica ceramica (4) a detta soluzione acquosa (5) è condotta per un tempo pari a circa 60 minuti e detta fase di sabbiatura è effettuata con grana 120 ad una pressione pari a circa 3 bar.

**13.** Metodo secondo la rivendicazione 10, in cui detta fase di sottoporre detto rivestimento di barriera termica

ceramica (4) a detta soluzione acquosa (5) è condotta per un tempo pari a circa 150 minuti e detta fase in cui detto componente è trattato con aria compressa è condotta per un tempo inferiore a circa 15 minuti, preferibilmente compreso  
5 tra circa 2 minuti e circa 10 minuti.

**14.** Metodo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui detto componente meccanico metallico (1) comprende un corpo principale (2) in superlega di Nickel o di Cobalto.

10 **15.** Metodo secondo la rivendicazione 14, in cui detto componente meccanico metallico (1) comprende uno strato intermedio (3) a contatto con detto corpo principale (2) e con detto rivestimento di barriera termica ceramica (4), in cui preferibilmente detto strato intermedio (3) è uno  
15 strato metallico, in cui più preferibilmente detto strato metallico è a base di:  $Al_2O_3$ , MCrAlY in cui M = Ni, Co, Fe o loro combinazioni, quali ad esempio NiCrAlY, CoCrAlY e NiCoCrAlY,  $Ni_WAl_G$  in cui W è un intero positivo  $\geq 1$  e G è un intero positivo  $\geq 1$ ,  $Pt_XNi_JAl_Z$  in cui X è un intero  
20 positivo  $\geq 1$ , Z è un intero positivo  $\geq 1$  e J può essere pari a zero oppure un intero positivo  $\geq 1$

**16.** Metodo secondo la rivendicazione 14 o 15, in cui detto rivestimento di barriera termica ceramica **4** è a base di  $ZrO_2$ ,  $Y_2O_3$ , MgO, CaO,  $HfO_2$ , nano polveri di zirconio  
25 stabilizzate con ittrio (YSZ) o loro combinazioni.

17. Dispositivo di rimozione di almeno una porzione di un rivestimento di barriera termica ceramica (4) da un componente meccanico metallico (1), comprendente una vasca (7) contenente una soluzione acquosa (5) comprendente 5 bifluoruro di ammonio ( $(\text{NH}_4)\text{HF}_2$ ) e acido citrico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ), ed almeno un generatore di ultrasuoni (8) disposto in detta vasca (7) e sostanzialmente immerso in detta soluzione acquosa (5).

1/4

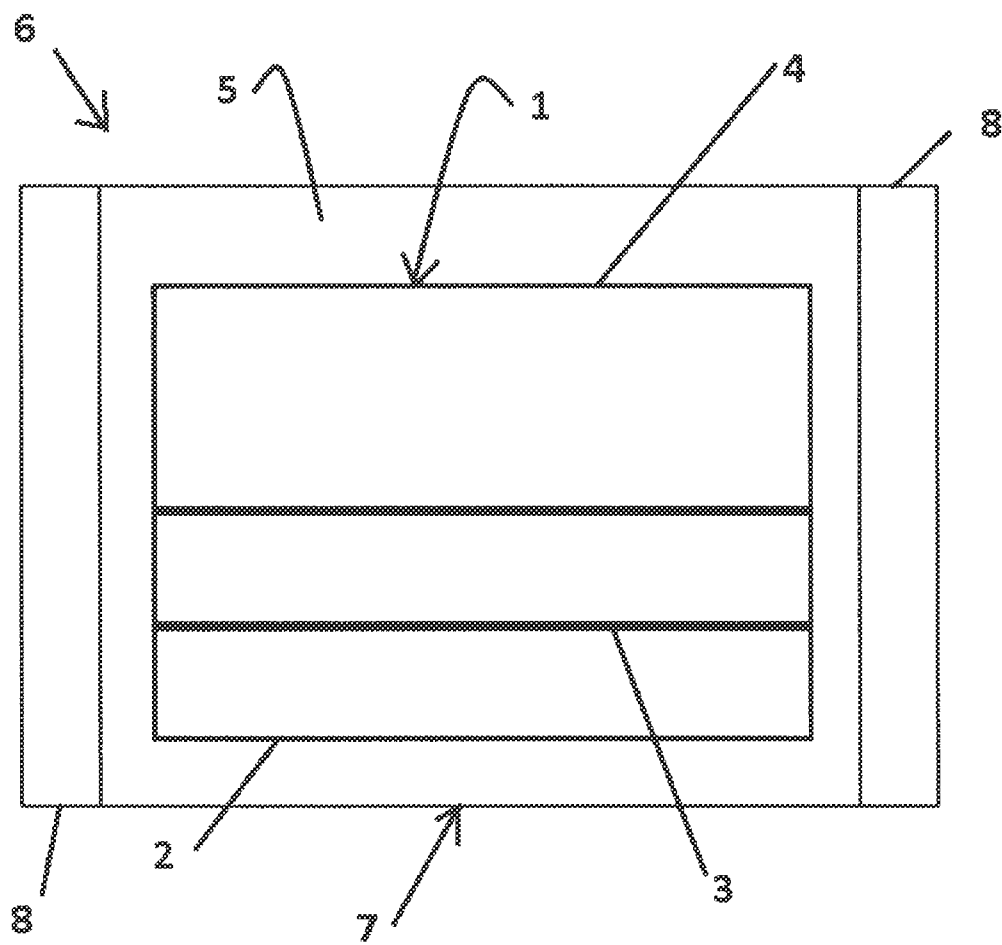


Fig. 1

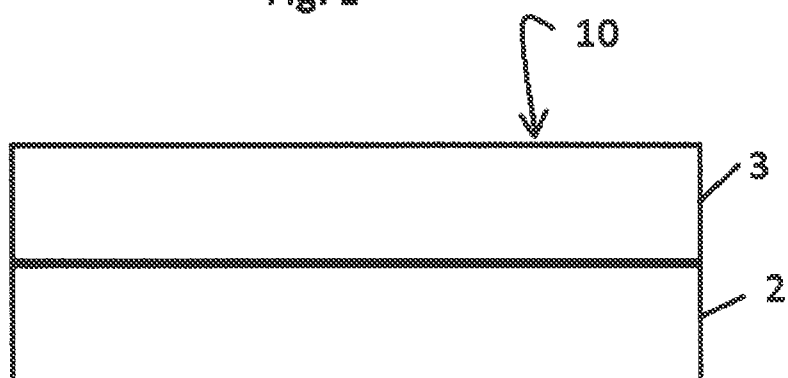


Fig. 2

2/4

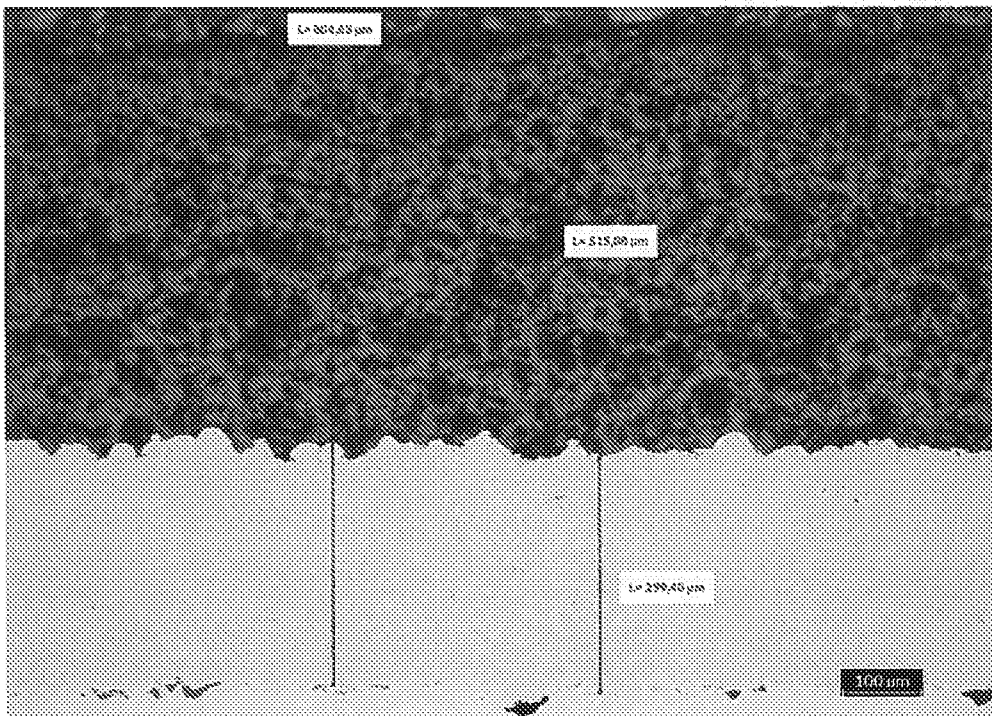


Fig. 3

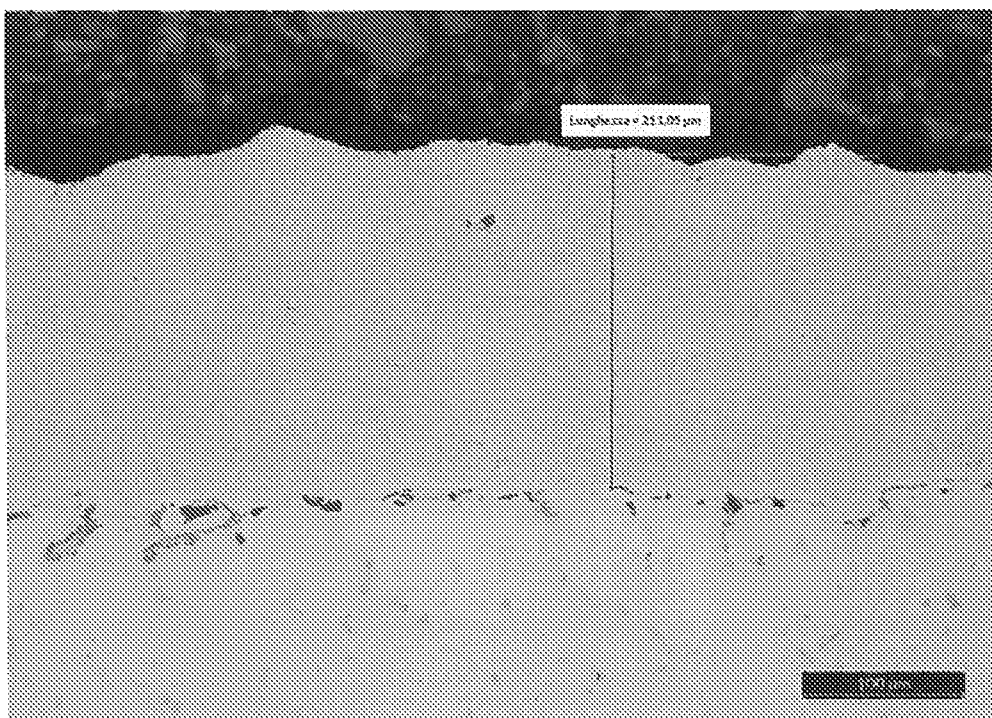


Fig. 4

3/4

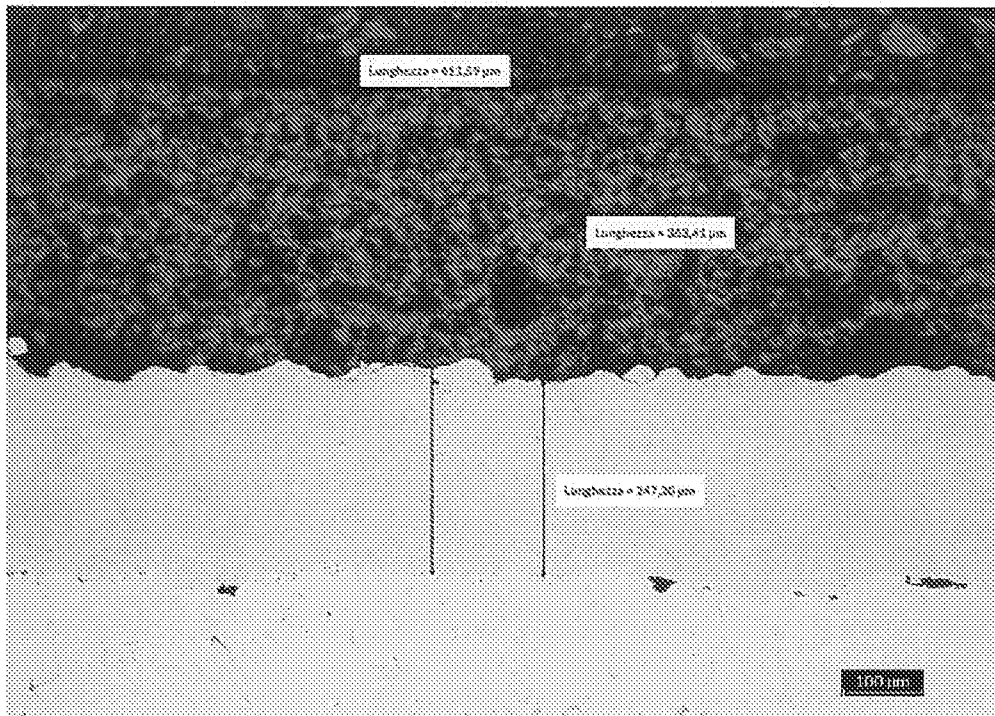


Fig. 5

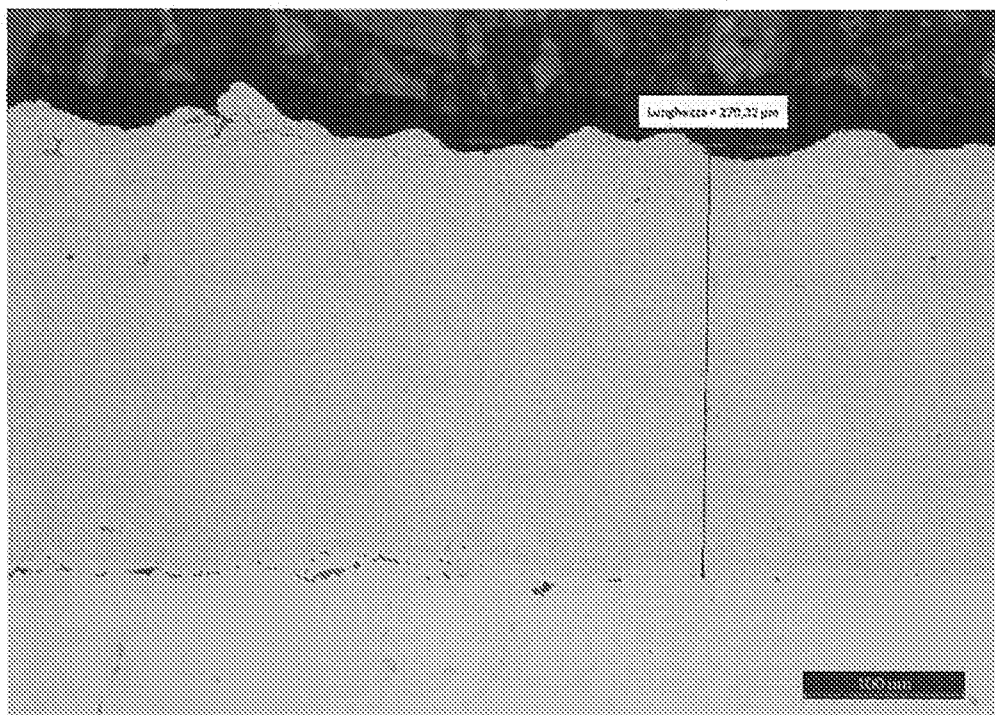


Fig. 6



4/4

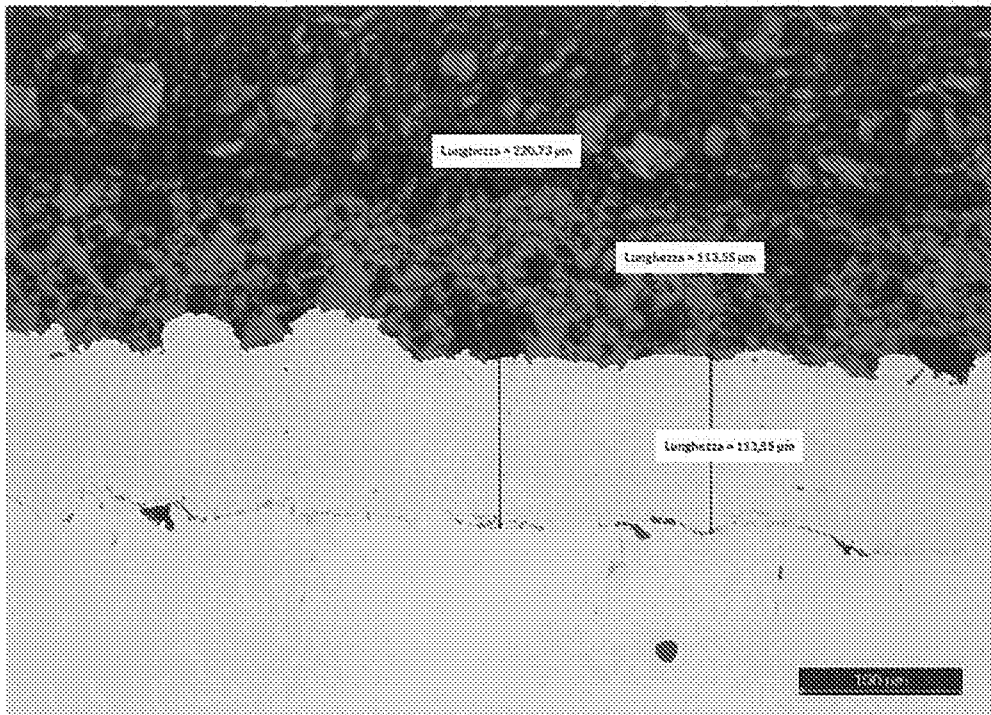


Fig. 7

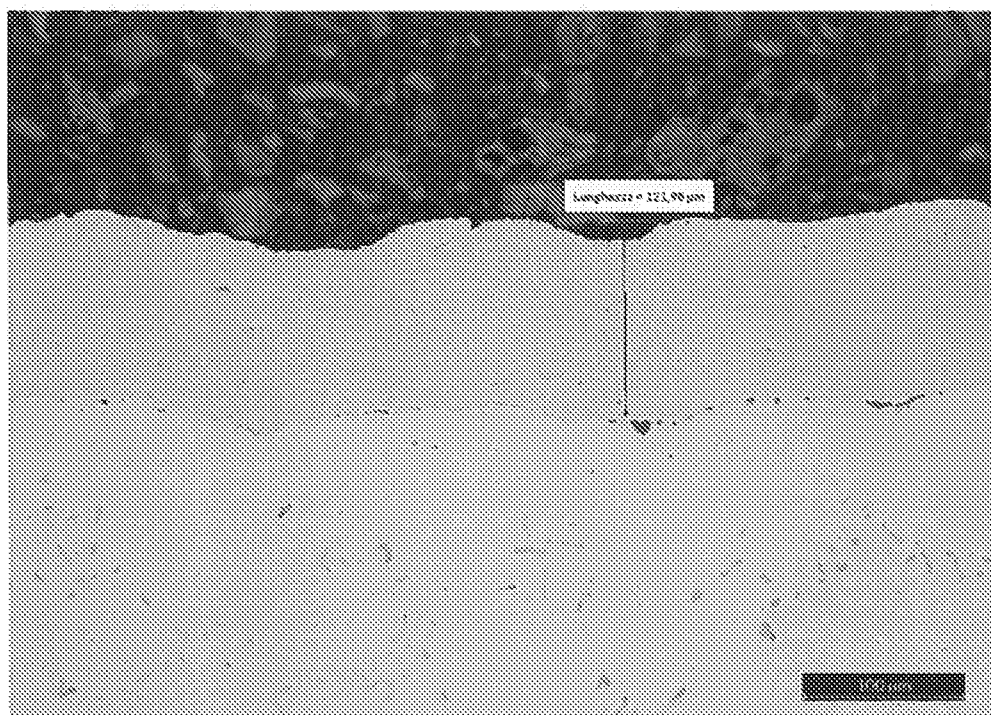


Fig. 8