

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA
DIPARTIMENTO DI TECNICA E GESTIONE DEI SISTEMI
INDUSTRIALI

TESI DI LAUREA TRIENNALE IN INGEGNERIA DEI PROCESSI
INDUSTRIALI E DEI MATERIALI

(Laurea triennale DM 270/04 – indirizzo Materiali)

STUDIO E CARATTERIZZAZIONE DI COATING COMPOSITI DI
RAME E ALLUMINA OTTENUTI CON TECNICA COLD SPRAY

Relatore: Prof. Andrea Zambon

Correlatore: Dott. Simone Vezzù

Correlatore: Dott. Silvano Rech

Laureando: Alessandro Checchi

ANNO ACCADEMICO 2011 – 2012

INDICE

INTRODUZIONE	5
CAPITOLO 1: INTRODUZIONE AL PROCESSO COLD SPRAY	6
1.1 TECNOLOGIA COLD SPRAY	7
CAPITOLO 2: ASPETTI FISICI DEL COLD SPRAY	10
2.1 IL COMPORTAMENTO DEL FLUSSO DI GAS E PARTICELLE	10
2.1.1 Il flusso nell'ugello	10
2.1.2 Comportamento delle particelle nel flusso.....	12
2.1.3 Interazioni tra flusso e substrato: il bow shock.....	13
2.2 VELOCITÀ CRITICA E FINESTRA DI SPRUZZABILITÀ.....	16
2.2.1 Influenza delle proprietà fisico-meccaniche delle particelle sulla velocità critica	17
2.2.2 Finestra di spruzzabilità	19
2.3 MECCANISMO DI ADESIONE DELLE PARTICELLE.....	21
2.4 CARATTERISTICHE DEI COATING COLD SPRAY	26
2.4.1 Angolo di deposizione.....	27
CAPITOLO 3: MATERIALI UTILIZZATI	31
3.1 POLVERI DI RAME	31
3.2 COATING COLD SPRAY DI RAME	33
3.3 COATING COMPOSITI CERAMICO-METALLICI.....	36
3.4 RAME E ALLUMINA	38
3.4.1 Polveri di allumina.....	38
3.4.2 Coating cold spray compositi di rame e allumina.....	39
CAPITOLO 4: CARATTERIZZAZIONE E ANALISI DEI COATING REALIZZATI	41
4.1 ANALISI DEL PROCESSO.....	42
4.2 CARATTERIZZAZIONE METALLOGRAFICA DEI RIVESTIMENTI	44
4.3 ANALISI DELLA MICRODUREZZA.....	51
4.4 CALCOLO DELLA QUANTITÀ DI ALLUMINA INGLOBATA NEL COATING	54
4.5 TEST DI ADESIONE.....	57

CONCLUSIONI..... 58
BIBLIOGRAFIA..... 59

INTRODUZIONE

La tecnica Cold Spray è una particolare tecnologia di deposizione di polveri micrometriche che sta diventando sempre più affermata nella creazione di coating spessi di vari metalli, come ad esempio l'alluminio, il titanio, il nickel, il rame e le loro leghe. La sua peculiare caratteristica di lavorare a temperature più basse rispetto ad altre tecniche, la candida come soluzione ideale per la deposizione di rivestimenti realizzati con materiali sensibili alle temperature elevate e all'ossidazione.

Con l'obiettivo di migliorare alcuni rivestimenti metallici poco performanti, soprattutto in termini di durezza e resistenza all'usura, negli ultimi anni, sono stati compiuti studi riguardanti la deposizione di sistemi compositi ceramico-metallici, Cer-Met, ottenuti a partire da *blend* di polveri.

In questo elaborato si vuole riprendere lo studio di caratterizzazione dei Cer-Met, con particolare riguardo al sistema composito Rame e Allumina. Ripercorrendo quanto già ottenuto dai precedenti studi, si esporranno inizialmente le caratteristiche tecnologiche e teoriche del processo cold spray, in modo da definirne un quadro generale. In una seconda fase si presenteranno i risultati di questo studio di caratterizzazione dei rivestimenti compositi di rame e allumina, con particolare attenzione alle caratteristiche microstrutturali, morfologiche e di microdurezza.

CAPITOLO 1

INTRODUZIONE AL PROCESSO COLD SPRAY

Il processo Cold Spray, fu per la prima volta sviluppato nella metà degli anni '80, presso l'università Novosibirsk, dell'allora URSS, dal professore A. Papyrin e dai suoi collaboratori, nell'ambito di uno studio sui flussi di gas supersonici in un contesto di fluidodinamica applicata all'aeronautica. La tecnica di deposizione ha infatti il suo principio cardine nell'accelerazione di particelle micrometriche, polveri, mediante un flusso di gas a velocità supersonica (400-1200 m/s). L'accelerazione delle polveri si realizza immettendo le stesse in un flusso di gas ad elevata pressione (generalmente superiore a 10MPa), il quale verrà successivamente fatto passare attraverso un ugello de Laval di geometria caratteristica convergente-divergente, raggiungendo così velocità supersoniche. Solo grazie a questi valori di velocità si realizza la deposizione delle polveri; il meccanismo di adesione, che comporta estensiva deformazione plastica sia delle particelle che del substrato, si verifica solo se la velocità d'impatto delle particelle è superiore ad un valore critico. Tale meccanismo verrà meglio discusso e approfondito nel proseguo dell'elaborato.

Da questa prima definizione del processo Cold Spray risulta chiaro che gli aspetti fondamentali della tecnica si possano riassumere in due macroinsiemi; i materiali, costituenti le polveri e il substrato, e l'apparato tecnologico (macchinari e gas di processo) in grado di fornire le velocità richieste per la deposizione.

1.1 TECNOLOGIA COLD SPRAY

Un generico impianto per deposizione Cold Spray è ben schematizzato in figura 1.

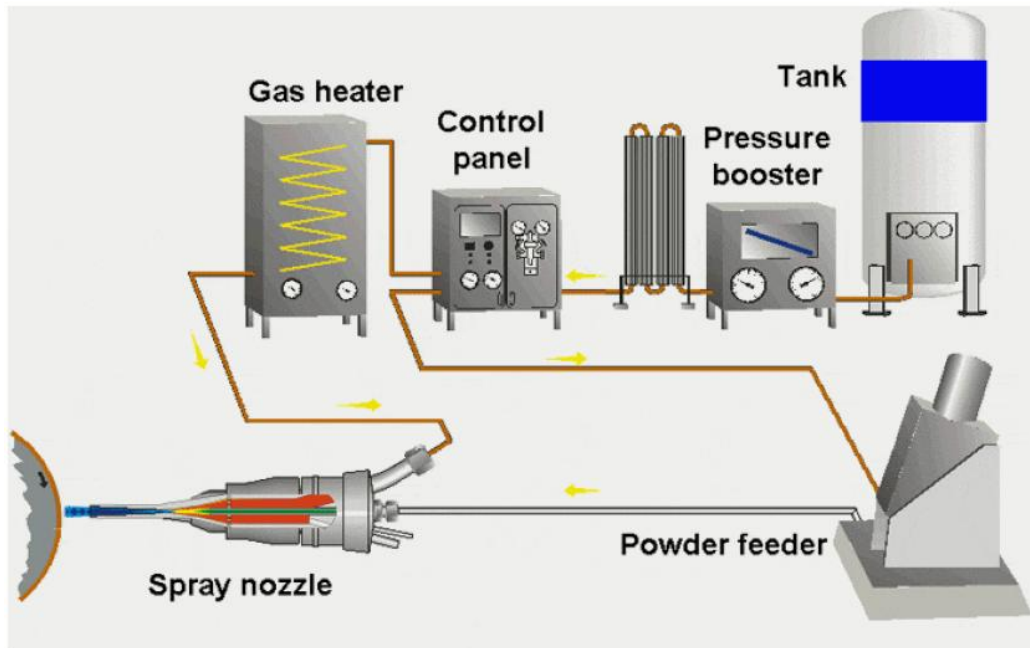


Figura 1.1: schema di impianto cold spray

Il gas di processo è stoccato in un apposito serbatoio, *tank*, esterno alla zona di deposizione, in fase liquida. In questo stato viene prelevato e pressurizzato da un sistema di pompaggio criogenico, chiamato *pressure booster*. Successivamente viene fatto evaporare e stoccato in un sistema di bombole alla pressione massima di 200 bar; quindi trasportato, dopo averne stabilizzato la pressione fino a 40 bar, al sistema di controllo (*control panel*) gestito dall'operatore. Da questa interfaccia si possono impostare e modulare tutti i parametri di processo della deposizione: la pressione, la portata e la temperatura del gas, nonché la quantità di polvere immessa nel flusso di gas. Come si può osservare dalla figura 1, dal pannello di controllo si dipartono due flussi di gas, uno principale costituito dalla quasi totalità (nell'ordine del 95%) del flusso iniziale, diretto ad un riscaldatore (*gas heater*), il quale può riscaldare il flusso stesso ad una temperatura massima di 800°C; la restante parte di flusso ha lo scopo di prelevare e trasportare le polveri, e quindi attraversa il serbatoio delle polveri (*powder feeder*) con lo scopo di trasportare un ben dosato e continuo flusso di polveri. I due flussi si ricongiungono successivamente nel *gun*, un dispositivo che svolge appunto questa funzione, sulla quale è montato l'ugello (figura 2); quest'ultimo, come già anticipato, ha la caratteristica geometria convergente-divergente per prima studiata da De Laval, da cui prende il nome. La portata di gas che solitamente attraversa l'ugello è compresa tra 50 e 100 m³/h, mentre la quantità di polveri iniettata nel gas varia tra 0.1 e 1 g/s.



Figura 2.1: ugello di De Laval

Nel particolare caso relativo a questo elaborato, ovvero di deposizione di rame e allumina, l'impianto commerciale utilizzato è il Kinetics 4000, della ditta CGT. A questo è anche affiancato un braccio meccanico che ha lo scopo di reggere il dispositivo *gun* e permettere la movimentazione dello stesso, necessario per depositare spessori omogenei su aree estese.

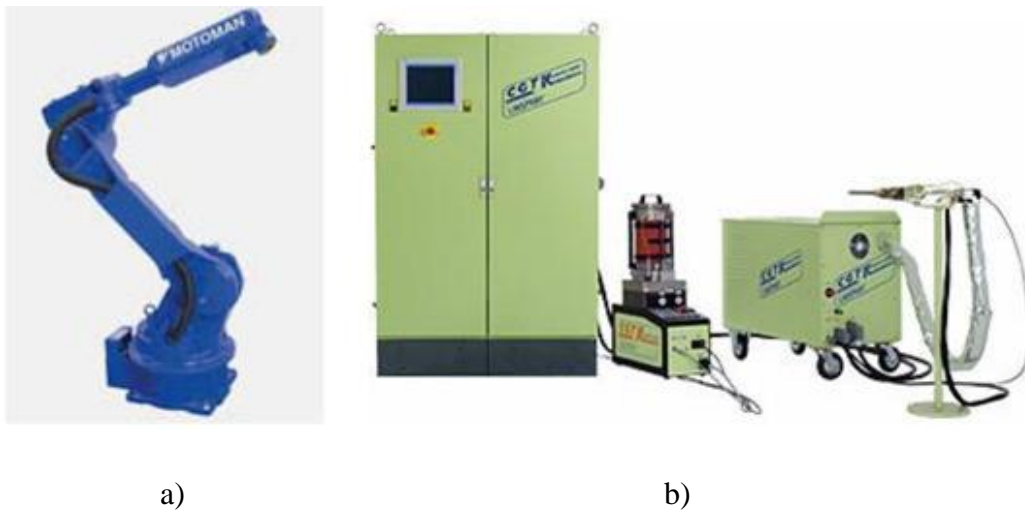


Figura 3.1: impianto Kinetics 4000 a destra (a), braccio meccanico a sinistra (b)

Il riscaldatore del gas, per questo impianto, è costituito da un sistema di resistenze elettriche. Per quanto riguarda invece il meccanismo di trasporto delle polveri da parte del flusso secondario, esso sfrutta il principio dell'effetto Venturi per aspirare le polveri dal serbatoio. Il dosaggio è di tipo volumetrico e la quantità totale di polveri immessa nel flusso è stabilita in relazione alla velocità di rotazione di una ghiera. Oltre a tutte queste apparecchiature è installato anche un impianto di aspirazione e filtraggio opportunamente dimensionato, per la sicurezza dell'ambiente e degli operatori, dato che le polveri da depositare hanno granulometria micrometrica.

Il gas di processo utilizzato in questo impianto è l'azoto. Esistono anche altri tipi di gas utilizzabili per questi tipo di deposizione, come ad esempio l'idrogeno, l'argon, l'elio ed anche l'aria. Idealmente il gas di processo dovrebbe possedere la più elevata velocità sonica, accoppiata con un'elevata massa molecolare per trasmettere la massima quantità di moto possibile alle polveri. Oltre a ciò è molto importante che tra il gas e le particelle non avvengano reazioni chimiche *in*

flight, in modo da evitare possibili esplosioni o modificazioni del deposito. Da un punto di vista industriale sarebbe bene inoltre che il gas fosse facilmente disponibile e a basso prezzo, per una questione puramente economica, dato il cospicuo consumo dello stesso durante la deposizione. Si riporta perciò una tabella riassuntiva dei principali gas citati.

Gas	Sonic velocity (m/s)	Density at s.t.p. (kg/m ³)	Inert or reactive	Cost
Air (80% N ₂ + 20% O ₂)	343	1.225	Reactive	Cheap
Nitrogen (N ₂)	349	1.185	Partially inert	Cheap
Hydrogen (H ₂)	1303	0.085	Reactive	Expensive
Argon (Ar)	319	1.69	Inert	Expensive
Helium (He)	989	0.168	Inert	Very expensive

Tabella 1.1: principali gas; valori in condizioni standard.

Osservando la tabella 1.1 si nota che la velocità sonica più elevata appartiene all'idrogeno, ma la sua spiccata reattività lo rende molto rischioso, oltre ad essere molto costoso. L'argon, di per se inerte, presenta invece una velocità sonica relativamente bassa. L'azoto e l'elio sono anch'essi inerti; l'elio è storicamente il primo gas ad essere stato impiegato, a causa però del costo elevato gli si preferisce generalmente l'azoto, o in certi casi l'aria, che mantiene comunque un alto livello nella qualità del coating e nell'efficienza di deposizione, soprattutto quando si aumenta la temperatura del gas.

CAPITOLO 2

ASPETTI FISICI DEL COLD SPRAY

2.1 IL COMPORTAMENTO DEL FLUSSO DI GAS E PARTICELLE

2.1.1 Il flusso nell'ugello

L'ugello e quindi la gun sono il fulcro tecnologico di tutto il processo, il mezzo che permette la deposizione. L'apparato denominato gun è composto da più parti: una ghiera per l'attacco al braccio meccanico, un secondo riscaldatore a resistenze elettriche per il flusso di gas, una precamera e l'ugello. La precamera è un piccolo volume che il flusso di gas attraversa prima di entrare nell'ugello, è stata introdotta per massimizzare il calore scambiato tra flusso di gas e polveri in esso introdotte. L'aumento di temperatura che le particelle conseguono ha effetti migliorativi ai fini dell'adesione delle polveri e quindi influenza l'intera efficienza di deposizione, aumentandola nel complesso.

L'ugello, come già detto in precedenza, ha geometria convergente-divergente (ugello de Laval) che permette il raggiungimento di velocità supersoniche allo scarico. Fu per la prima volta sviluppato da un ingegnere svedese, Gustaf de Laval, e viene tuttora impiegato come ugello di scarico nella propulsione di razzi. In figura 4 si riporta la sezione interna dell'ugello. Si può notare che la parte convergente è più corta della corrispettiva divergente, ed esse sono separate dal massimo restringimento della sezione, detto gola. La geometria appena descritta è studiata appositamente in modo che, in regime stazionario, il flusso venga accelerato dal regime subsonico fino a regime supersonico. Per l'intera parte convergente la velocità e il comportamento del flusso sono subsonici, mentre nella parte divergente diventano supersonici. Questa configurazione implica che la velocità del gas nel punto di massimo restringimento della sezione, gola, debba essere pari alla velocità del suono, caratteristica del gas stesso. Nella regione convergente si deve perciò realizzare un'accelerazione del gas fino a tale valore presso la gola. Per comprendere meglio il funzionamento dell'ugello si prendono in esame le leggi della termodinamica relative ad un flusso di gas passante in un condotto. In particolare si considera la legge di conservazione della massa $d(\rho \cdot v \cdot A) = 0$; dove ρ è la densità del gas, v la velocità del flusso in una precisa sezione, A , del condotto.

La densità è legata alla pressione secondo la definizione della velocità del suono $a^2 = \frac{dp}{d\rho}$,

con a velocità del suono nel gas. Introducendo quindi la relazione $dp = -\rho \cdot v \cdot dv$ e sostituendo in essa la precedente si ottiene una relazione tra sezione attraversata e velocità:

$\frac{dA}{A} = (M^2 - 1) \cdot \frac{dv}{v}$, con M numero di mach, $M = v/a$. In regime subsonico ($M < 1$) le

quantità dA/A e dv/v sono di segno opposto, ovvero una diminuzione della sezione corrisponde ad

un aumento della velocità, perciò sono necessarie sezioni convergenti per accelerare il gas, che risulta infatti compresso. In regime supersonico, $M > 1$, le quantità dA/A e dv/v sono di segno uguale, la velocità dunque aumenta all'aumentare delle sezioni, contrariamente a prima, realizzando propriamente un'espansione del gas.

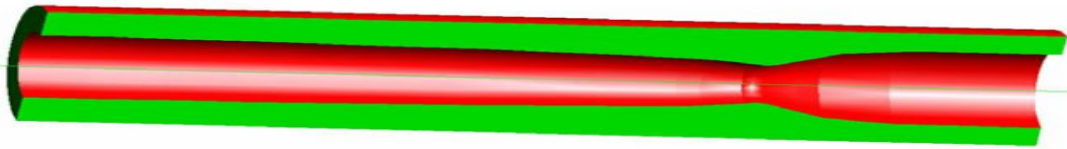


Figura 2.1.1: sezione interna dell'ugello

Nella tecnica cold spray la conoscenza della velocità delle particelle all'interno dell'ugello, all'uscita dell'ugello e all'impatto con il substrato è un parametro importante; permette di analizzare le caratteristiche e l'efficienza del processo di accelerazione delle particelle, in relazione anche alle proprietà delle polveri, come ad esempio la morfologia e la densità.

Per conoscere esattamente le velocità del gas e delle particelle all'interno dell'ugello e all'uscita di esso si utilizza il modello isentropico unidimensionale sviluppato da Dykhuisen e Smith [3]. Questo modello assume come ipotesi che il flusso di gas sia unidimensionale e isentropico, che il comportamento del gas sia quello di un gas ideale, con coefficienti c_p e c_v costanti (rispettivamente calore specifico a pressione e volume costanti).

Per quanto detto sopra la velocità del gas dipende dalla sezione considerata; inoltre, in relazione alla sezione, variano anche gli altri parametri termodinamici del gas, quali temperatura, pressione, densità, in quanto il flusso di gas attraversando l'ugello subisce una trasformazione di compressione ed una di espansione. Si riporta in particolare la relazione tra il numero di Mach, velocità del flusso, e la sezione dell'ugello attraversata dal flusso stesso, grazie alla quale si è in grado di calcolare la velocità del gas per una qualsiasi sezione considerata:

$$\frac{A}{A^*} = \left(\frac{1}{M}\right) \left[\left(\frac{2}{\gamma+1}\right) \left(1 + M^2 \frac{\gamma-1}{2}\right)\right]^{\frac{\gamma}{2\gamma-1}} \quad (1)$$

Con $\gamma = c_p / c_v$ e A^* la sezione in corrispondenza della gola (sezione minima dell'ugello).

Utilizzando poi le equazioni della termodinamica si possono ricavare tutti gli altri parametri, temperatura, pressione, densità d'interesse. (Questa descrizione del fenomeno da un punto di vista termodinamico è valida, se all'interno dell'ugello non sono presenti urti normali, detti anche *normal shock waves*, normali cioè al flusso. Si tratta di un fenomeno che ha luogo quando la pressione allo

scarico dell'ugello è al di sopra di un certo valore critico; essa dipende dalle caratteristiche geometriche dell'ugello e dalle condizioni iniziali di pressione e temperatura di stagnazione del gas. Questo genere di turbolenza si verifica nel tratto divergente, in regime supersonico, e l'attraversamento di esso da parte del flusso impone una decelerazione fino a regime subsonico. Generalmente le condizioni usuali di funzionamento del cold spray evitano l'instaurarsi di questo fenomeno, permettendo al flusso di mantenere il regime supersonico.)

2.1.2 Comportamento delle particelle nel flusso

All'interno del flusso di gas le particelle di polvere, non appena immesse, non possiedono la stessa velocità del gas. L'efficacia nell'accelerazione delle polveri dipende principalmente dalla morfologia delle particelle, dalla grandezza media delle particelle, dalla densità e quindi dal tipo di materiale che le compone. La morfologia ha influenza negli effetti di trascinamento: particelle di forma allungata tendono ad orientarsi ponendo la sezione di area maggiore parallelamente alla direzione del flusso, in questo modo il trascinamento operato dal gas risulta meno efficace, a scapito della velocità finale della particella. Le considerazioni espresse sopra vengono sintetizzate con la seguente equazione differenziale [3,4]:

$$m_p v_p \frac{dv_p}{dx} = \frac{C_D A_p \rho (v - v_p)^2}{2} \quad (2)$$

m_p : massa media delle particelle; v_p : velocità media delle particelle; A_p : sezione media d.p. ; ρ : densità del gas; v : velocità del gas; C_D : coefficiente di trascinamento; x : coordinata di posizione (vale zero alla gola dell'ugello ed è positiva nella parte divergente).

In figura 2.1.2 si possono notare le velocità di particelle di varie dimensioni in relazione alla posizione all'interno dell'ugello e in confronto con la velocità del gas.

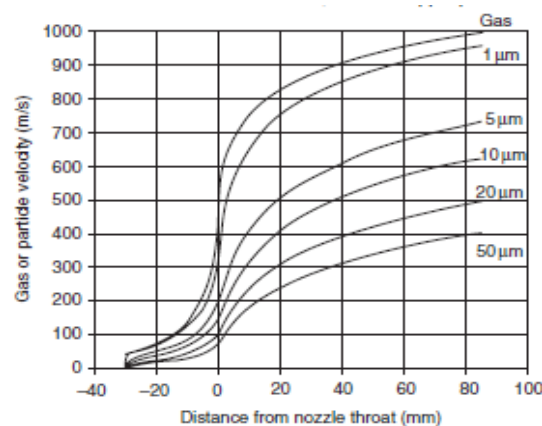


Figura 2.1.2: velocità delle particelle e del gas in funzione della distanza dalla gola dell'ugello.

Risulta chiara la dipendenza della velocità dalla massa delle particelle; le polveri più piccole, meno massive a parità di densità, vengono accelerate più efficacemente e risultano più veloci rispetto alle particelle più grandi e più pesanti [5].

Si evince inoltre che la velocità delle particelle può al massimo essere pari a quella del gas, come per altro messo in luce dall'equazione (2). Inoltre maggiore è la velocità del flusso maggiore è anche quella delle polveri.

In un'ottica di ottimizzazione del processo di deposizione per aumentare la velocità delle particelle è necessario massimizzare la velocità del flusso di gas; questo si ottiene migliorando le caratteristiche geometriche dell'ugello [2] o aumentando la temperatura del flusso [3,6,7], come si può osservare dalla relazione seguente:

$$v = M\sqrt{\gamma RT} \quad (3)$$

È chiara la proporzionalità diretta con la temperatura del flusso T , e il numero di Mach M , che dipende dalle caratteristiche geometriche dell'ugello, in quanto legato alle variazioni della sezione. La pressione del gas apparentemente non ha influenza sulla velocità del gas, ma si è notato che ha un andamento lineare con l'accelerazione iniziale delle particelle [2,3].

La pressione e la temperatura del flusso infatti sono parametri chiave nella deposizione cold spray.

2.1.3 Interazioni tra flusso e substrato: il bow shock

Una volta uscito dall'ugello il flusso di gas incontra l'ambiente a pressione atmosferica; è soggetto di conseguenza ad un'azione di frenamento, per adeguarsi alla variazione di pressione. Tuttavia la distanza tra la bocca dell'ugello e il substrato (*standoff distance*) è relativamente piccola, tale che l'effetto di rallentamento è pressoché trascurabile.

Molto più importante è l'interazione che sorge dall'impatto del flusso di gas sul substrato. Di fronte a quest'ultimo infatti si forma una regione di stagnazione delle molecole di gas, detta *bow shock*, per la forma ad arco che assume [8], figura 2.1.3. Questa regione, di stagnazione, è caratterizzata dall'indurre, al suo interno, sostanziali cambiamenti delle proprietà del flusso: la velocità del flusso viene ridotta e rientra nel campo subsonico; si riduce soprattutto la componente normale al substrato della velocità delle molecole del gas; il flusso tende infatti a deviare lateralmente. Ulteriormente la densità del flusso di gas in questa regione aumenta e con essa aumenta anche la temperatura, poiché avviene una compressione del gas contenuto nella regione.

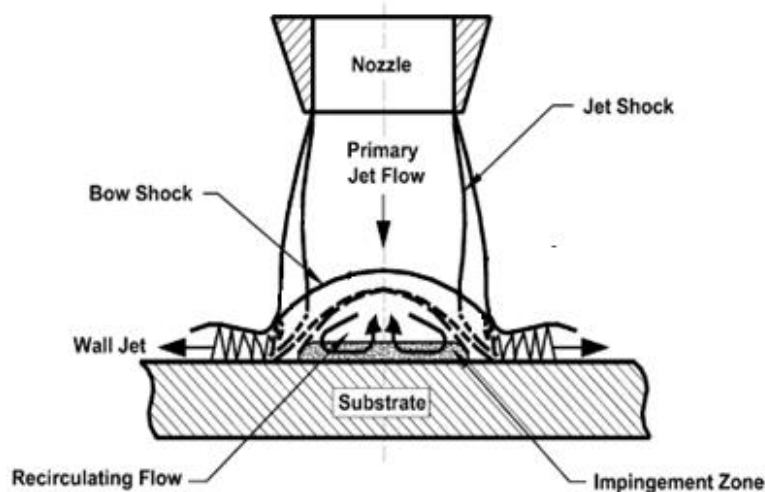


Figura 2.1.3: *impatto del flusso di gas sul substrato e formazione del bow shock*

Un ulteriore effetto del *bow shock* ha luogo nei riguardi delle particelle di polvere. Esse subiscono una forte decelerazione attraversando questa zona di stagnazione, con il risultato che la velocità con cui impattano il substrato è notevolmente inferiore [2,3,6], figura 2.1.4. Questa decelerazione ha maggiormente effetto sulle particelle piccole e leggere, che vengono sensibilmente frenate e molto spesso anche deviate dalla direzione del flusso, senza neppure riuscire ad impattare il substrato[2,7]. Le particelle più leggere, sebbene all'uscita dell'ugello sono più veloci di quelle più pesanti (figura 2.1.2), non sono in grado di penetrare la regione di stagnazione, che ne altera il percorso e la velocità; al contrario le particelle più pesanti possiedono maggiore quantità di moto che permette loro di penetrare la zona di stagnazione e impattare il substrato con velocità relativamente elevata.

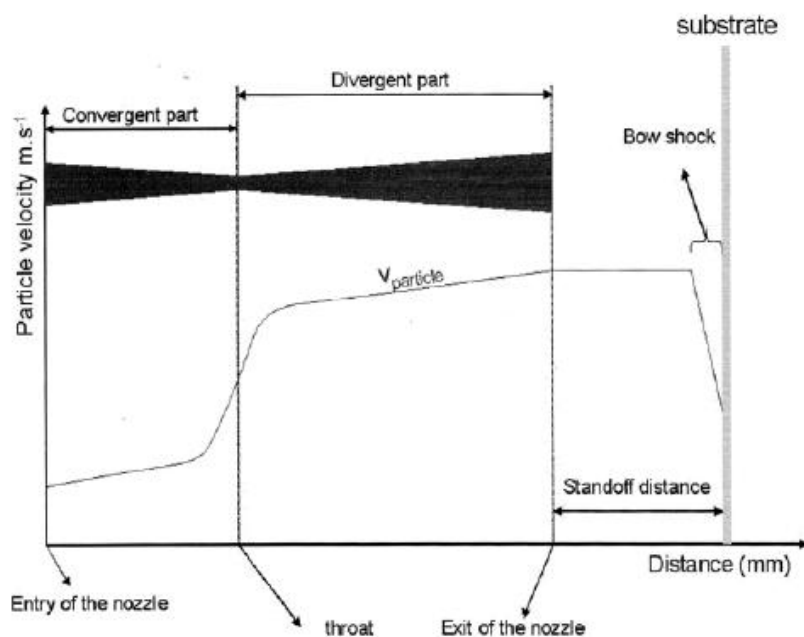


Figura 2.1.4: *velocità delle particelle all'interno dell'ugello ed effetto del bow shock su di essa*

Si comprende quindi l'influenza sul processo di deposizione causata dalla presenza del *bow shock*. Nell'analisi della velocità delle particelle sarà perciò necessario tenere conto, oltre che dei parametri relativi al flusso precedentemente discussi, anche delle caratteristiche della zona di stagnazione, come ad esempio la densità media del gas in quella regione e lo spessore di essa (essendo un fenomeno dovuto al flusso di gas, questi parametri dipenderanno dalle caratteristiche del flusso all'uscita dall'ugello e principalmente dal numero di Mach) [3].

La velocità d'impatto è per altro un dato significativo anche per quanto concerne l'atto di deposizione vero e proprio; infatti il meccanismo di adesione sfrutta principalmente l'energia cinetica delle polveri, disponibile al momento dell'impatto, per creare il legame con il substrato. Si verifica adesione solo se l'energia disponibile, e quindi la velocità, sono superiori ad un certo valore, detto critico. A questo proposito si inserisce il concetto di finestra di spruzzabilità.

2.2 VELOCITÀ CRITICA E FINESTRA DI SPRUZZABILITÀ

Il processo cold spray differisce dalle altre tecniche di thermal spray per il meccanismo di formazione del coating. Infatti in questi ultimi i materiali da depositare vengono completamente o parzialmente fusi e quindi spruzzati sul substrato. Nell'ambito del cold spray invece la deposizione, avviene esclusivamente nello stato solido, ovvero le particelle per tutto l'arco del processo rimangono allo stato solido. La formazione del coating infatti sfrutta quasi esclusivamente l'energia cinetica per creare il legame, limitando l'uso di quella termica. Ecco soprattutto perché il processo cold spray è particolarmente favorevole per la deposizione di metalli sensibili all'ossidazione. Per ciò che concerne la formazione del legame i meccanismi coinvolti non sono ancora stati completamente chiariti, si possono però riscontrare delle analogie con la formazione del legame che avviene nei processi di *explosive cladding*, o *explosive welding*. Tale tecnica è una saldatura allo stato solido che è usata per la giunzione metallurgica di metalli differenti. Nel processo vengono utilizzate forze che provengono da una detonazione, per spingere violentemente una piastra contro l'altra, creando così un legame a livello atomico. Generalmente all'interfaccia si riscontrano zone che hanno subito severa deformazione, elevato allungamento dei grani, ricristallizzazione dei grani e alle volte microstrutture di solidificazione. Questa tecnica è considerata un processo *cold-welding*, che permette di unire metalli senza perdere le loro proprietà *pre-bonding*.

Tornando al cold spray, l'adesione delle particelle al substrato è il risultato di un'estensiva deformazione plastica nel momento dell'impatto e di relativi fenomeni che si sviluppano all'interfaccia [1]. Per innescare questi meccanismi di adesione le particelle devono raggiungere il substrato con velocità superiore ad un valore preciso, detto velocità critica, altrimenti non si verifica deposizione di alcuna particella, ma piuttosto abrasione del substrato.

Il concetto di velocità critica è perciò un concetto chiave nel processo cold spray. Essa rappresenta la difficoltà delle forze generate nell'impatto nel deformare la particella, nel superare cioè ampiamente il limite di snervamento del materiale, per creare un legame stabile. È chiaro dunque che il parametro velocità critica dipende in primo luogo dalle caratteristiche dei materiali, soprattutto le polveri spruzzate, ma anche il substrato; in secondo luogo entrano in gioco anche le parametri di processo.

2.2.1 Influenza delle proprietà fisico-meccaniche delle particelle sulla velocità critica

Diversi modelli matematici e relazioni empiriche sono stati sviluppati per la determinazione della velocità critica, ad esempio Assadi ha determinato come segue la velocità critica [10]:

$$v_{cr} = 667 - 14\rho + 0.08T_m + 0.1\sigma_u - 0.4T_i$$

Dove T_m è la temperatura di fusione del materiale costituente le polveri, σ_u è il carico di rottura del materiale, ρ la sua densità e infine T_i è la temperatura delle particelle all'impatto.

Dalla formulazione di Assadi si evince facilmente come le proprietà dei materiali influenzino la velocità critica; in particolare si nota come le caratteristiche meccaniche, carico di rottura, siano direttamente proporzionali alla velocità critica, fatto che impone nella deposizione cold spray l'utilizzo di materiali duttili. Anche la temperatura di impatto delle particelle influisce sulla velocità critica, diminuendola; il grafico di figura 2.2.1 a) evidenzia esattamente questo fenomeno.

L'interpretazione che generalmente si dà a questo fatto è che l'aumento di temperatura provoca cambiamenti nelle proprietà meccaniche delle particelle, inducendo un effettivo "rammollimento" del materiale (*thermal softening*), le caratteristiche meccaniche dei materiali sono infatti funzione della temperatura; questo rende le particelle più soffici e più facili da deformare, portando benefici nella realizzazione dei legami di adesione, che si traducono nella diminuzione della velocità critica [10,11,12,19]. In figura 2.2.1 b) si evidenzia che a trarre giovamento dall'aumento di temperatura dovuto all'impatto sono le particelle più grandi; quelle più piccole, come è ovvio, riescono a dissipare più velocemente il calore generato all'interfaccia dall'impatto; l'azione svolta dall'aumento della temperatura è perciò meno efficace [12,13]. Si comprende allora che anche la dimensione delle particelle influenza la velocità critica.

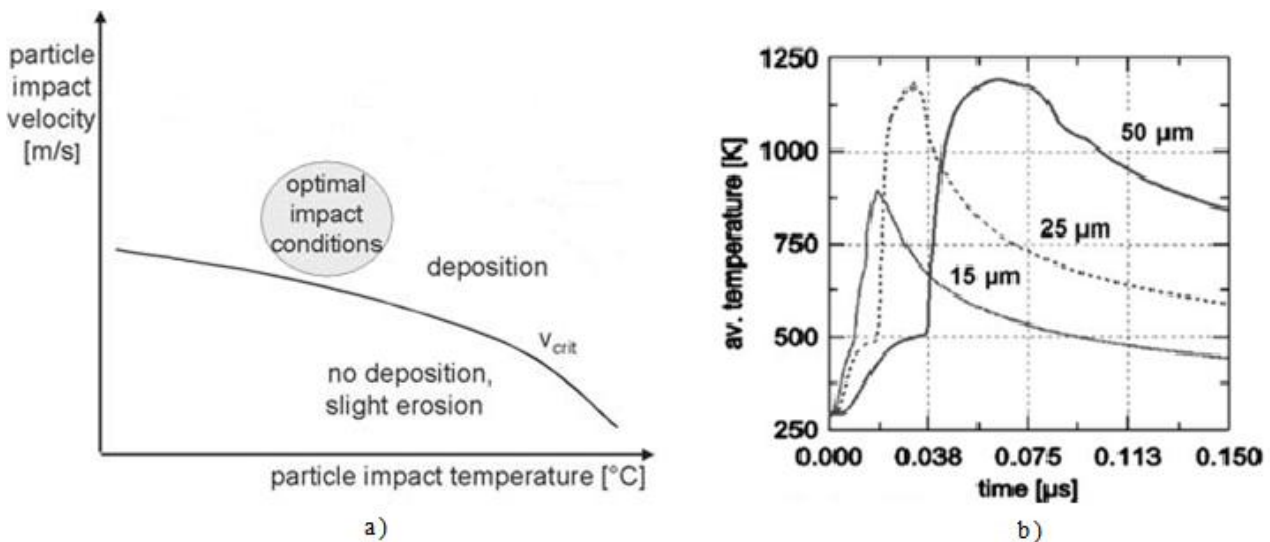


Figura 2.2.1, a) e b): a) andamento della $v_{critica}$ in funzione della temperatura all'impatto; b) andamento nel tempo della temperatura di particelle di varie dimensioni dopo l'impatto.

Nell'espressione di Assadi infatti non si considera la dipendenza dalle dimensioni e dalla morfologia delle particelle di polvere, che influenza non poco il processo di deposizione, come si può capire da quanto detto sopra. Altre ricerche [5,7,10], come quelle di Smith e di Li, hanno invece considerato anche questo aspetto, portando a riguardo numerose prove sperimentali; una di queste è riportata in figura 2.2.2:

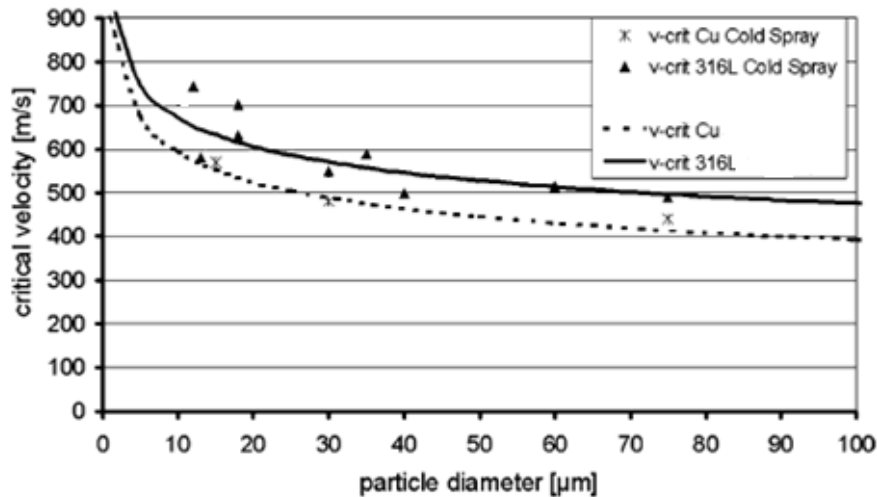


Figura 2.2.2: andamento sperimentale e teorico della velocità critica in funzione delle dimensioni delle particelle; sono state usate polveri di rame e di acciaio.

Il grafico in questione raffigura un confronto tra l'andamento sperimentale e teorico della velocità critica in funzione delle dimensioni delle polveri. Risulta evidente come all'aumentare delle dimensioni delle particelle la velocità critica presenti un sensibile calo. Le cause di questo fenomeno sono da ricercarsi nel meccanismo di legame e nell'energia necessaria per attuarlo: le particelle più grandi, a parità di velocità d'impatto, dispongono di maggiore energia "spendibile" per creare il legame, proprio in virtù di una massa maggiore, questo si traduce in una diminuzione della velocità critica.

2.2.2 Finestra di spruzzabilità

A conclusione dell'analisi e dello studio riguardanti la velocità d'impatto e la velocità critica è il concetto di finestra di spruzzabilità (window of sprayability, WS) [7]. La finestra di spruzzabilità è un intervallo dei parametri di processo precedentemente esposti, all'interno del quale avviene la deposizione; cioè tale per cui la velocità d'impatto è superiore alla velocità critica. In figura 2.2.3 è riportato il confronto tra la velocità d'impatto e la velocità critica teoriche delle particelle, in funzione della dimensione delle particelle stesse. L'area evidenziata è la finestra di spruzzabilità.

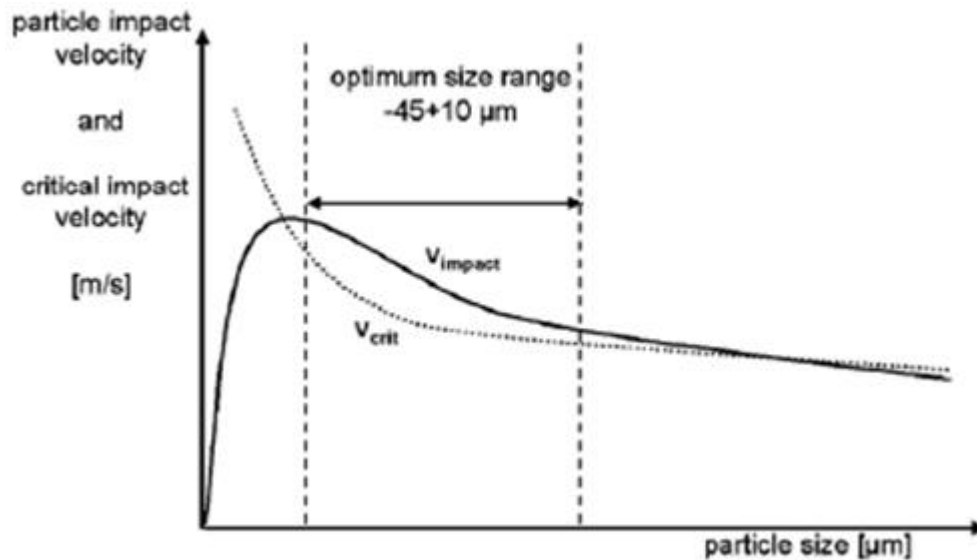


Figura 2.2.3: confronto tra l'andamento della velocità d'impatto e della velocità critica in funzione della dimensione delle particelle di polveri di rame.

A sinistra di questa regione non si verifica deposizione, mentre a destra, dove la velocità d'impatto e velocità critica risultano comparabili, si ha una tendenza all'aumento della porosità del coating e una diminuzione dell'efficienza di deposizione [7,14].

Nell'ottimizzazione del processo l'obiettivo principale è l'allargamento della finestra di deposizione, l'aumento cioè del divario tra velocità d'impatto e velocità critica, sia in senso assoluto sia in relazione alla dimensione delle particelle. Lo scopo è infatti allargare l'intervallo della dimensione media delle particelle che sono in grado di aderire e depositarsi [12,13]. Questo perché all'interno della finestra di deposizione esiste un "sottointervallo" in cui l'efficienza di deposizione è massima. Il concetto di finestra di spruzzabilità è perciò intimamente connesso all'efficienza di deposizione, DE . Essa è così definita:

$$DE = \frac{\text{polvere depositata [kg]}}{\text{polvere spruzzata [kg]}}$$

Si realizza ottimizzazione e conseguente aumento della DE generalmente aumentando la temperatura di deposizione, quella del flusso di gas, e la pressione del flusso di gas o ancora

intervenendo sulla geometria dell'ugello [2,6,11]. Innalzamenti e miglioramenti di questi parametri generalmente portano ad un aumento della velocità d'impatto delle particelle. Alternativamente si può abbassare la velocità critica intervenendo sulla temperatura del substrato o rendendo le polveri più malleabili eseguendo trattamenti termici [11,19].

È comunque bene evitare di aumentare eccessivamente la velocità d'impatto delle particelle, in quanto si possono intensificare sensibilmente i fenomeni di erosione [7].

2.3 MECCANISMO DI ADESIONE DELLE PARTICELLE

Il meccanismo di legame tra particelle e substrato e tra particelle e materiale depositato non è stato ancora perfettamente compreso. Ciò che è sicuramente noto è che, durante l'impatto a velocità supersonica, tra particella e substrato/materiale depositato si assiste ad un'estensiva deformazione plastica per entrambi i materiali, localizzata maggiormente all'interfaccia [10,15,16]. Questo e altri fenomeni che avvengono di conseguenza, che verranno esposti a breve, si ritiene siano la causa principale del legame di adesione.

Le velocità d'impatto per cui si realizza la deposizione sono generalmente supersoniche, variano a seconda dei materiali spruzzati, tra 500m/s e 1000m/s; la deformazione perciò è estremamente rapida; si stima che la velocità di deformazione sia compresa tra 500 1/s e 1000 1/s [2,15]; altrettanto breve è l'intervallo di tempo in cui si realizza il legame di adesione, stimato in alcune decine di nanosecondi [10]. Risulta chiaro quanto sia difficile conseguire dati sperimentali riguardanti la dinamica della deformazione nell'impatto. La maggiore parte delle analisi è infatti svolta post-deposizione, e consiste in analisi microstrutturali, volte alla ricerca di strutture caratteristiche della deformazione, come orientazione e affinamento del grano, strutture di *slipping* o di *twinning*, ma anche di strutture di ricristallizzazione dinamica sia intraparticellare che interparticellare, strutture di risolidificazione e precipitati.

Complementare a questa tipologia di studio si pone la simulazione computazionale, basata sul metodo degli elementi finiti; essa ha lo scopo di descrivere il fenomeno dell'impatto della particella sul substrato valutandone alcuni parametri di interesse, come la pressione di contatto, la velocità di deformazione, lo stress equivalente e la temperatura in funzione del tempo, ovvero dall'impatto in poi; fornisce inoltre una rappresentazione grafica della dinamica dell'impatto, figura 2.3.1, anch'essa in funzione del tempo. Si può notare come la particella cambi drasticamente morfologia negli istanti successivi all'impatto, appiattendosi e stirandosi a causa delle azioni conseguenti le pressioni che si generano, assumendo una forma generalmente lenticolare [18].

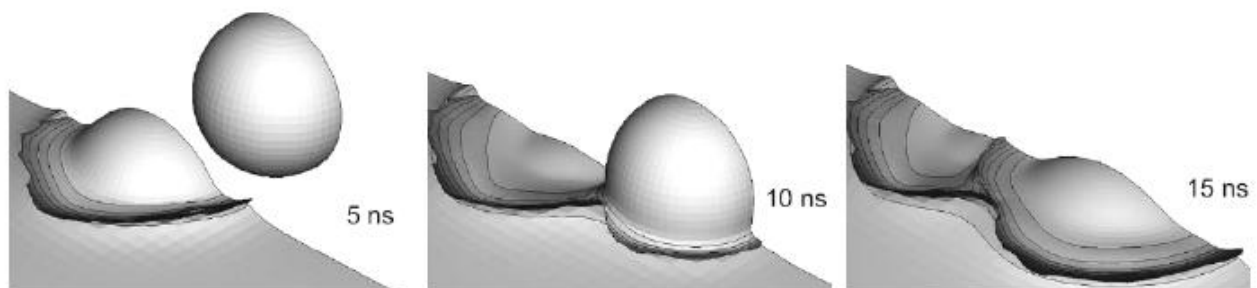


Figura 2.3.1: simulazione di impatto di particelle sferiche su substrato piano; analisi della morfologia negli istanti successivi all'impatto

Il legame di adesione delle particelle, quindi, è strettamente correlato alla capacità, di queste, di deformarsi [5]. Questo, come si può intuire, pone dei limiti applicativi alla tecnica cold spray: non è possibile infatti depositare polveri di materiali duri e fragili, come i ceramici, se non mescolandoli a polveri più duttili, come i metalli.

E' dimostrato che meccanismi di diffusione atomica all'interfaccia particella-substrato e legami dovuti alla fusione parziale della particella o del substrato all'interfaccia non possono essere considerati cause principali del legame di adesione [15,20]. Per quanto riguarda la diffusione atomica, se si considera un coefficiente di diffusione per i metalli di un ordine compreso tra 10^{14} e 10^{15} m²/s ed un tempo di contatto tipico di 40 ns, la distanza di diffusione risulta tra 0.004 e 0.1 nm, che è solo una frazione della distanza inter-atomica, insufficiente quindi per giustificare il legame di adesione [15].

Per ciò che riguarda i fenomeni di fusione all'interfaccia, dall'analisi microstrutturale non si sono mai riscontrate strutture di risolidificazione né nei coating depositati né all'interfaccia col substrato; inoltre il modello matematico mette in luce come l'energia cinetica posseduta dalle particelle al momento dell'impatto sia significativamente inferiore all'energia richiesta per fondere anche una regione interfacciale relativamente piccola [20]. Oltre a ciò va aggiunto che la deformazione plastica, e la velocità con cui ha luogo, sebbene sia un meccanismo di dissipazione di energia e perciò fonte di calore all'interfaccia, e sebbene effettivamente innalzi la temperatura dell'interfaccia, non è in grado di provocare la fusione di quest'ultima [2].

Ulteriore e importante conseguenza della velocità di deformazione è la localizzazione della deformazione plastica nelle regioni interfacciali; questo fenomeno promuove lo sviluppo dei cosiddetti *jets*, strutture caratteristiche della deposizione con questa tecnica. Un *jet* è una deformazione della materia sia della particella che del substrato, localizzata ai margini della zona di contatto tra particella e substrato, che protrude verso l'esterno, figura 2.3.2 [2].

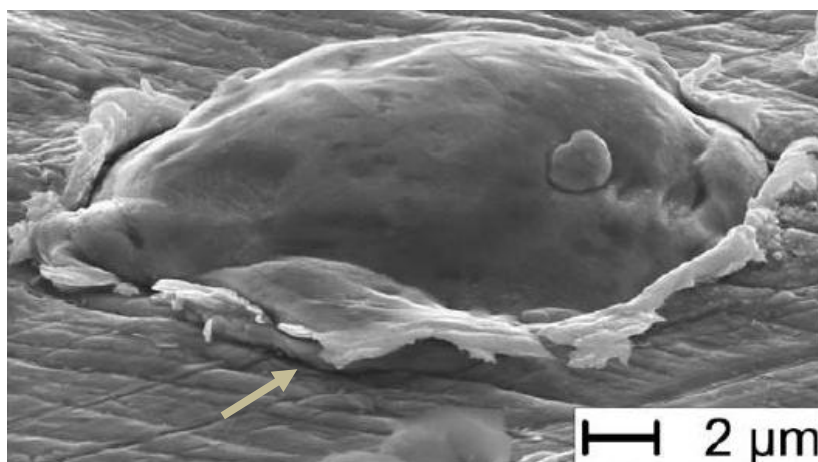


Figura 2.3.2: formazione di jets per l'impatto della particella sul substrato

Si ritiene che queste strutture abbiano un'importanza fondamentale nella formazione del legame; sono infatti responsabili della rimozione dello strato di ossido e di altre impurità dalla superficie delle particelle e da quella del substrato, assicurando così la possibilità di creare un intimo contatto tra superfici pulite [2,10]. Si ritiene infatti che uno dei meccanismi maggiormente responsabili della creazione del legame sia l'adesione; questo legame si verifica quando due reticoli cristallini vengono premuti l'uno contro l'altro da un'intensa pressione, assicurata nel caso del cold spray dalla velocità d'impatto. Nella realizzazione di questo legame gioca un ruolo fondamentale la pulizia delle superfici; non devono infatti essere presenti impurità o strati di ossidi che altererebbero la struttura cristallina e impedirebbero il contatto diretto tra i metalli. Pertanto la formazione dei *jets* e il ruolo di pulitura che svolgono sono considerate condizioni necessarie per ottenere il legame tra particella e substrato [2].

Un altro meccanismo che, insieme al fenomeno di adesione, si considera svolga un ruolo di primo piano nella creazione del legame è un fenomeno di instabilità all'interfaccia, che va sotto il nome di *adiabatic shear instability* [10,16]. Per comprendere esattamente di che cosa si tratta, si consideri la Figura 2.3.3.

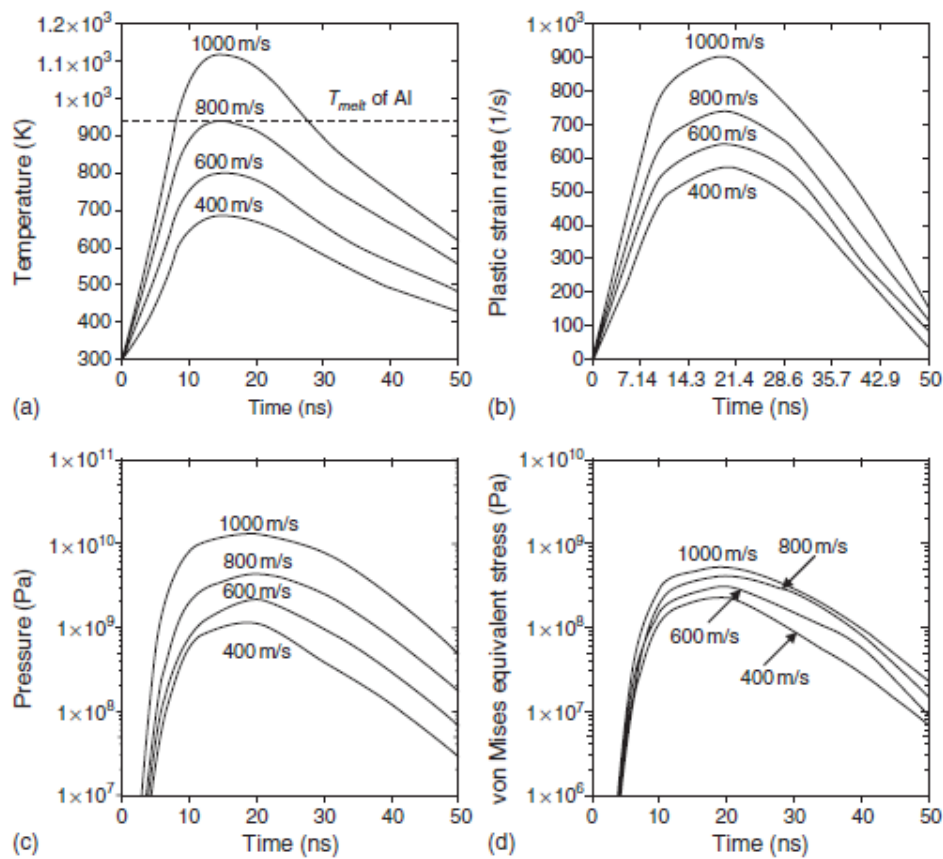


Figura 2.3.3: a), b), c), d): andamenti teorici della temperatura, della velocità di deformazione, della pressione e dello stress equivalente di Von Mises che si sviluppano all'interfaccia particella-substrato negli istanti successivi all'impatto

I grafici riportati mostrano l'andamento della pressione di contatto, dello stress equivalente, della velocità di deformazione e della temperatura all'interfaccia, in funzione del tempo, ad impatto avvenuto [15]. I grafici si riferiscono ad una simulazione di impatto di una particella di rame su un substrato di alluminio, per varie velocità di impatto. Si può notare come i valori pressione e stress equivalente, siano molto più elevati del carico di snervamento del rame, nell'istante in cui la temperatura all'interfaccia e la velocità di deformazione sono massime. Considerando ad esempio una velocità di impatto di 600 m/s, una temperatura massima di ≈ 800 K ed una velocità di deformazione massima di ≈ 650 1/s, risulta che la pressione esercitata sulla particella è circa $3 \cdot 10^9$ Pa e lo stress equivalente circa $4 \cdot 10^8$ Pa, mentre il carico di snervamento del rame sarebbe $0,8 \cdot 10^8$ Pa, ovvero inferiore di un fattore compreso tra 5 e 40.

Questo suggerisce che, date le elevate pressioni di contatto e gli elevati stress a cui sono sottoposti i materiali all'interfaccia, sarebbe più appropriato considerare l'interfaccia e le zone limitrofe come un fluido viscoso [21]. Si comprende anche come la temperatura del flusso di gas, e quindi la temperatura con la quale le particelle impattano il substrato, che determina un loro rammollimento prima dell'impatto, eserciti un ruolo fondamentale nella creazione di questa configurazione all'interfaccia [15,22].

Premesso ciò, il fenomeno di instabilità all'interfaccia, adiabatic shear instability, è una diretta conseguenza di quanto sopra esposto. Il processo è adiabatico in quanto estremamente rapido; ne consegue dissipazione dell'energia di deformazione in calore e rapido aumento della temperatura che concorre nel rammollimento dei materiali all'interfaccia. Essendo dovuto alla deformazione questo effetto risulta localizzato.

L'adiabatic shear instability può essere considerato un meccanismo di ancoraggio tra particella e substrato su base nano/micrometrica, attraverso la formazione di vortici arrotolamenti/aggrovigliamenti (interfacial mixing/interlocking), che ha luogo all'interfaccia, per effetto della natura fluido viscosa di quest'ultima, figura 2.3.4 [15].

E' un fenomeno che deriva dall'instabilità di Kelvin Helmholtz che si realizza tra particelle e substrato. Si verifica quando due fluidi si muovono a velocità diverse parallelamente alla loro interfaccia; in questa regione i fluidi si mescolano (in relazione alla curvatura dell'interfaccia che genera forza centrifughe) formando avvallamenti l'uno nell'altro che, ingrandendo, diventano vortici ed arrotolamenti [2]. Un fenomeno simile a questo si ritiene avvenga nel contatto tra particella e substrato, in particolare nelle regioni di localizzazione della deformazione e dell'aumento della temperatura, che rendono i materiali dell'interfaccia simili a fluidi viscosi.

Questo meccanismo contribuisce ad aumentare la forza del legame: incrementando significativamente l'area interfacciale di contatto, producendo un mescolamento dei due materiali su scala nano/micrometrica e creando un ancoraggio meccanico tra i due materiali.

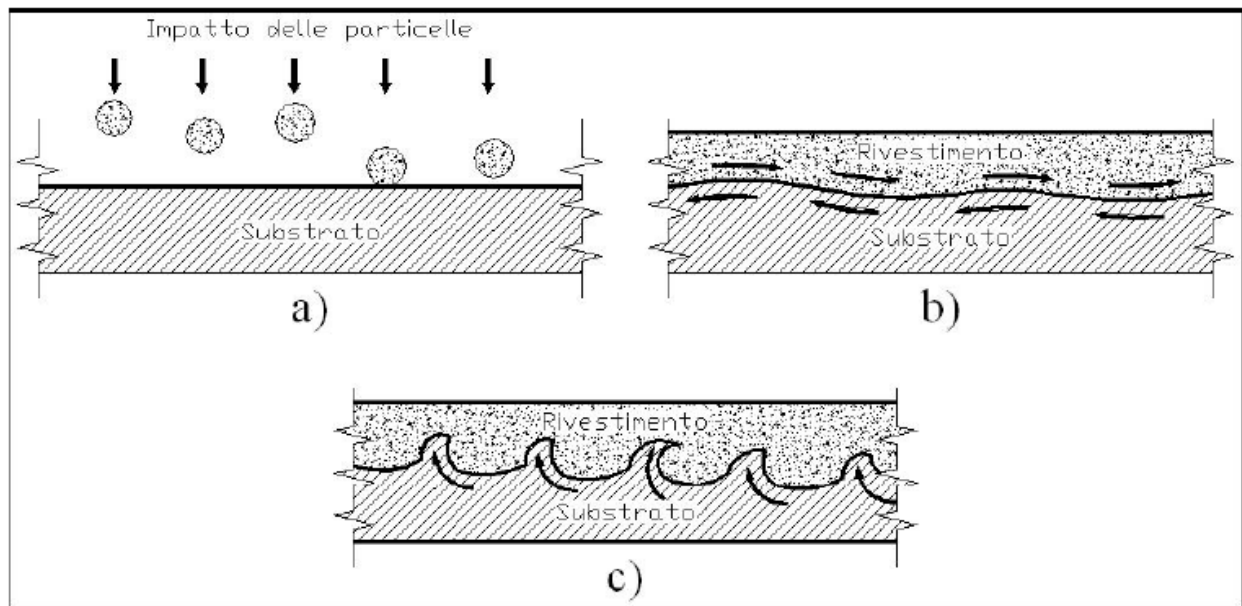


Figura 2.3.4: fenomeni di instabilità all'interfaccia che danno vita a legami di tipo meccanico; a) impatto delle particelle b) generazione di turbolenze all'interfaccia c) generazione di inter-locking.

2.4 CARATTERISTICHE DEI COATING COLD SPRAY

I coating cold spray, come si può intuire da quanto precedentemente espresso, presentano una struttura fortemente deformata, a causa dell'estensiva deformazione plastica subita dalle particelle all'impatto. La deformazione plastica che consente il legame di adesione, cambia sia la struttura che la microstruttura della particelle. Ne consegue che la particella assume una forma schiacciata e allungata (flattened), la cosiddetta forma lenticolare. I cambiamenti della microstruttura sono evidenziabili mediante analisi ottica dopo etching. Studi compiuti da Borchers, Assadi, Kreye e Gartner riguardanti morfologia e microstruttura di particelle depositate [23,24], hanno mostrato la presenza di aree ad elevata densità di dislocazioni nelle zone limitrofe all'interfaccia particella-substrato e particella-particella, l'allungamento dei grani, la presenza di strutture di geminazione e di strutture di ricristallizzazione del grano (intergrano soprattutto, più raramente interparticelle) e in taluni casi l'affinamento del grano fino a scale nanometriche (dell'ordine di decine di nanometri). Una microstruttura, nelle regioni interfacciali, molto variegata e disomogenea, profondamente diversa da quella iniziale delle polveri.

Nella formazione di un coating il legame di coesione, tra particella e particella, non dipende solo dai meccanismi di adesione e di adiabatic shear instability; infatti, le particelle che vengono depositate nelle fasi successive alla prima deposizione impattano su una superficie, quella del coating, morfologicamente diversa da quella del substrato, superficie quest'ultima relativamente piana. Sono perciò costrette ad adattarsi all'andamento irregolare della superficie del deposito, instaurando anche legami dovuti a fenomeni di incastro e di mutuo ancoraggio meccanico. Risultano quindi ancora centrali, nella formazione del legame tra particelle, le caratteristiche del materiale, il carico di snervamento, la capacità e la facilità di deformazione.

La particolarità di questa tecnica è che, esclusa la modificazione della microstruttura, essa non altera in altro modo la struttura dei materiali impiegati per il coating. Non si riscontrano generalmente infatti cambiamenti di fase o strutture di risolidificazione. In virtù proprio delle caratteristiche di processo (temperatura sempre molto al di sotto della T di fusione, elevata velocità d'impatto) e del particolare tipo di meccanismo di adesione, i coating realizzati con questa tecnica risultano essere differenti da quelli ottenuti con altre tecniche di thermal spray. In particolare si riscontrano livelli generalmente bassi di porosità e di ossidazione del deposito e ciò risulta rilevante per gli effetti sulle proprietà meccaniche, termiche e elettriche del coating [2].

Il basso grado di porosità, in genere meno del 5%, dipende fortemente dalle proprietà del materiale depositato, dai parametri di processo e anche dall'azione di *peening* [20] conseguente all'impatto di successive particelle sullo strato già depositato. Per effetto di tale impatto si determina infatti

un'ulteriore deformazione delle particelle dello strato già depositato; ciò rende possibile il riempimento di eventuali piccoli vuoti creatisi nella deposizione. Pertanto il martellamento meccanico, oltre ad incrudire maggiormente le particelle depositate, ha la funzione di rendere il deposito denso, quasi privo di porosità.

La pressoché assente ossidazione delle particelle, al massimo 1% in peso [2], è dovuta alle basse temperature di processo che impediscono consistenti reazioni con l'ossigeno presente nell'ambiente e alla parziale protezione offerta dal flusso di gas inerte; il contenuto di ossidi all'interno dei rivestimenti risulta infatti comparabile con quello delle polveri di partenza.

Un'ulteriore conseguenza dell'estensiva deformazione e dell'azione di peening, unite alla bassa variazione dimensionale termica conseguenza della bassa temperatura di deposizione, è la presenza di stress residui compressivi all'interno della particella [26]. Le altre tecniche di thermal spray realizzano coating che presentano stress residui di tipo tensile; questa particolarità è un vantaggio di questa tecnica; gli stress compressivi infatti impediscono la propagazione di cricche o di delaminazioni garantendo maggiore resistenza al deposito.

I coating cold spray inoltre presentano un incremento sensibile della durezza e del modulo elastico, rispetto allo stesso materiale bulk, ma una duttilità molto bassa, a causa del notevole incrudimento subito.

2.4.1 Angolo di deposizione

Un altro punto cruciale nella deposizione cold spray è l'angolazione con quale le particelle impattano il substrato. Relativamente al meccanismo di adesione tale aspetto non è stato preso in considerazione, partendo dal presupposto che l'impatto delle particelle avvenga perpendicolarmente al substrato; questo perché il meccanismo di deformazione non dipende dall'angolo di incidenza.

Si definisce angolo d'impatto l'angolo sotteso tra la direzione longitudinale dell'ugello e la tangente al substrato. L'angolo con il quale le particelle impattano il substrato/materiale depositato influisce sia sulle caratteristiche della deposizione, prima tra tutte l'efficienza di deposizione, sia sulle caratteristiche del coating.

Per quanto concerne l'efficienza di deposizione, è necessario riprendere brevemente il concetto di velocità critica e di finestra di spruzzabilità. Si è detto che la deposizione avviene se la velocità d'impatto delle particelle è superiore alla velocità critica. È più corretto affermare che la deposizione avviene quando la componente normale al substrato della velocità d'impatto è superiore alla velocità critica; la componente tangente al substrato non ha influenza sulla deposizione. Risulta chiaro perciò che una deviazione dalla normale al substrato dell'angolo

d'impatto induce inevitabilmente una riduzione nel numero di particelle che riescono a depositarsi, perché minore è il numero di particelle che possiedono quella componente della velocità sufficientemente elevata. A questo proposito si riporta un grafico sperimentale realizzato da Li (figura 2.4.1), che esprime l'efficienza di deposizione relativa in funzione dell'angolo di deposizione di polveri di rame [27].

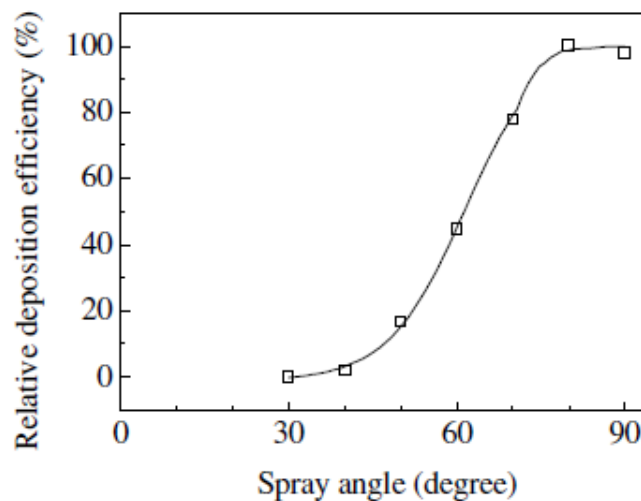


Figura 2.4.1: efficienza di deposizione relativa di polveri di rame (+15 -37 μm)

Angoli acuti di spruzzatura inoltre aumentano il fenomeno di erosione, poiché l'impatto con tale angolo tende maggiormente a "scalzare" le particelle depositate; ciò determina un'ulteriore diminuzione dell'efficienza di deposizione.

Va inoltre considerato che l'angolo di deposizione ha influenza anche sul legame di adesione al substrato; infatti la stessa causa del fenomeno di erosione ha come ulteriore conseguenza quella di rendere più significativi i fenomeni di aggancio meccanico tra il substrato e la particella. La superficie del substrato, come peraltro la particella, subiscono deformazioni asimmetriche che creano a loro volta una superficie ricca di asperità e irregolarità [2]. Questa configurazione è esattamente ciò che favorisce l'*interlocking* e l'aggancio meccanico tra substrato e particella. L'influenza che l'angolo di spruzzatura ha sulla deposizione si ripercuote anche sulle caratteristiche del coating. La deviazione dalla normale dell'angolo di deposizione determina un aumento della porosità [28]. Questo è dovuto a due cause concomitanti. In primo luogo, la deviazione dalla normale dell'angolo di spruzzatura tende inevitabilmente a creare delle zone d'ombra nel corso della deposizione, cioè delle aree in cui non si sono potute depositare le particelle. In secondo luogo, la deposizione con un angolo di spruzzatura tende a realizzare dei coating con struttura orientata [27,28]. Ovvero le particelle non si depositano casualmente come nella deposizione ad

angolo retto, ma seguono la direzione di spruzzatura; ne consegue la crescita di strutture colonnari tutte orientate nella direzione di deposizione. Questo fenomeno di orientazione avviene perché la direzione data dall'angolo di spruzzatura è anche quella di massima efficienza di deposizione, l'impatto delle particelle su queste strutture orientate è infatti vicino all'ortogonalità; per cui le particelle tendono più favorevolmente a creare strutture orientate.

Si riportano alcune considerazioni di carattere pratico relative alla geometria della deposizione e alla sua attuazione operativa. Il rivestimento di una superficie, nella pratica, avviene tramite un pattern di deposizione, figura 2.4.2; è un percorso a zig-zag che l'ugello segue per depositare su tutta la superficie voluta. Il passo tra i successivi movimenti lineari è generalmente di 1mm e, tenendo conto dell'ampiezza dello spot di deposizione (circa 8 mm di diametro), si ha una parziale sovrapposizione dei rivestimenti durante la deposizione stessa.

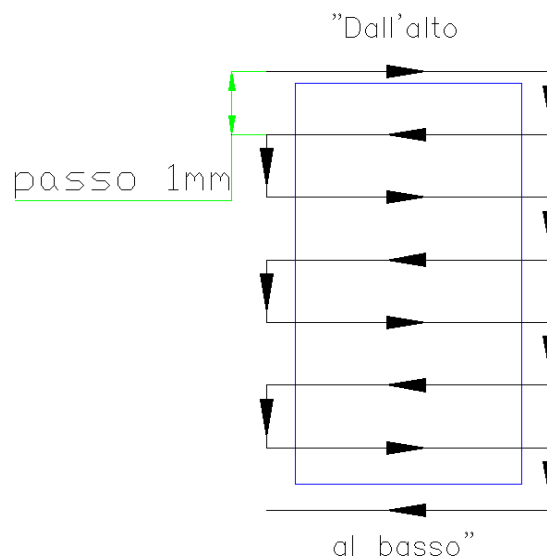


Figura 2.4.2: pattern di deposizione

Lo spessore del rivestimento, fissati tutti gli altri parametri di deposizione, è determinato dalla velocità con cui l'ugello si allontana dal suo spot di deposizione, velocità di passata, dalla velocità cioè con cui percorre il pattern di deposizione.

Lo spessore è direttamente proporzionale all'efficienza di deposizione:

$$T = \frac{1}{d_s} \cdot DE \cdot \frac{1}{\rho} \cdot \phi \cdot \frac{1}{v}$$

Dove, T è lo spessore del coating, d_s è il passo tra ogni scansione, ρ la densità delle polveri, v la velocità di passata dell'ugello e ϕ la velocità di rotazione del feeder che immette le polveri nel flusso. A parità di condizioni di deposizione (parametri di deposizione) e di materiali impiegati

l'efficienza di deposizione e quindi lo spessore sono funzioni dell'angolo di deposizione. Dal grafico 2.4.1 si può osservare che l'influenza dell'angolo di deposizione sull'efficienza di deposizione presenta un'inversione dell'andamento per velocità di passata inferiori a 10 mm/s.

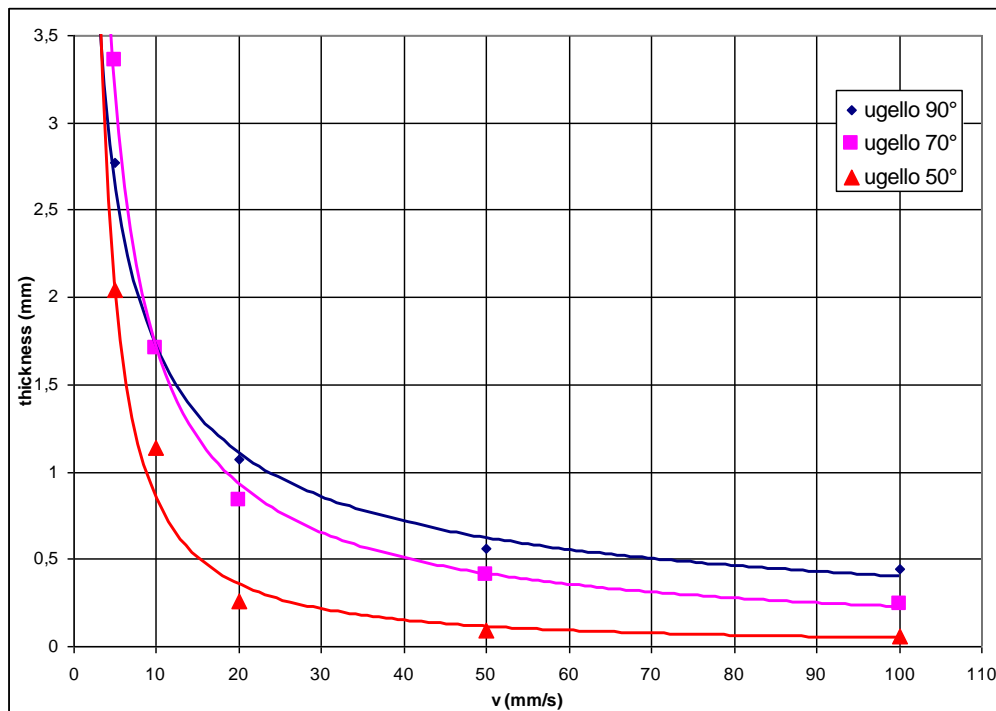


Grafico 2.4.1: *comparazione degli spessori in funzione della velocità trasversale della gun e dell'inclinazione dell'ugello*

Ricordando la parziale sovrapposizione dello spot di spray al rivestimento depositato nelle precedenti passate, si ha che l'inversione di tendenza avviene non appena il rivestimento, depositato con ugello inclinato, presenta una superficie avente un angolo con il flusso incidente di polveri maggiore rispetto all'analogo angolo generato da una deposizione effettuata con ugello perpendicolare al substrato.

In altre parole, per una movimentazione lenta della gun (velocità inferiori a 10 mm/s) lo spessore del rivestimento favorisce la deposizione con ugello inclinato aumentando l'efficienza di deposizione di tale processo, come spiegato sopra.

CAPITOLO 3

MATERIALI UTILIZZATI

Nel lavoro che si riporta con questo elaborato sono stati depositati vari coating composti, ottenuti a partire da un blend di polveri di rame e di allumina. Si illustrano pertanto le caratteristiche generali delle polveri e dei coating di rame e delle miscele di polveri di rame e allumina e dei coating realizzati con esse.

3.1 POLVERI DI RAME

Il rame è un metallo di transizione che ha larga diffusione e svariati utilizzi applicativi, legati in gran parte alle caratteristiche di conducibilità, sia elettrica che termica.

Il rame ha densità allo stato solido pari a $8,96 \text{ g/cm}^3$, il punto di fusione è circa a $1084 \text{ }^\circ\text{C}$, la resistività elettrica, considerata a $20 \text{ }^\circ\text{C}$, è $16,78 \text{ n}\Omega\cdot\text{m}$, mentre la conducibilità termica si attesta tra 350 e $400 \text{ W/m}\cdot\text{K}$. Nello stato solido il rame possiede struttura cristallina cubica a facce centrate; tale struttura è quella con più piani di facile scorrimento per il moto delle dislocazioni; questo contribuisce a rendere il rame un materiale tenero e malleabile.

Storicamente il rame, insieme all'alluminio, è stato uno dei primi materiali ad essere depositato con la tecnica cold spray, questo proprio in virtù della scarsa resistenza meccanica; questa caratteristica lo rende naturalmente adatto a questo tipo di deposizione che, come espresso più volte, impone un'estensiva deformazione nel creare il legame di adesione. È necessario perciò che i materiali spruzzati siano in grado di subire severa deformazione senza incappare in rotture. Motivo per cui la tecnica cold spray deposita quasi esclusivamente materiali duttili.

Le polveri di rame possono essere prodotte con vari metodi; vengono impiegati metodi meccanici (frantumazione), metodi fisici (atomizzazione e granulazione), metodi chimici o ancora elettrolitici. L'atomizzazione in gas da vena liquida è il processo di produzione di polveri metalliche più largamente utilizzato. In figura 3.1 è riportato lo schema del processo. Questa tecnica consiste nel fondere il metallo in un forno ad induzione elettrica; il fuso che si ottiene viene fatto passare attraverso un ugello, che comunica con un'ampia camera, detta *camera di atomizzazione*. Uscendo dall'ugello il flusso di metallo viene colpito da un getto di gas inerte ad alta pressione (generalmente azoto o argon) che ne provoca la nebulizzazione. Si forma in tal modo uno spray di goccioline di metallo fuso. Durante la caduta nella camera di atomizzazione queste goccioline si raffreddano e solidificano, formando le particelle di polvere. La successiva divisione su base granulometrica è eseguita utilizzando metodi di setacciatura.

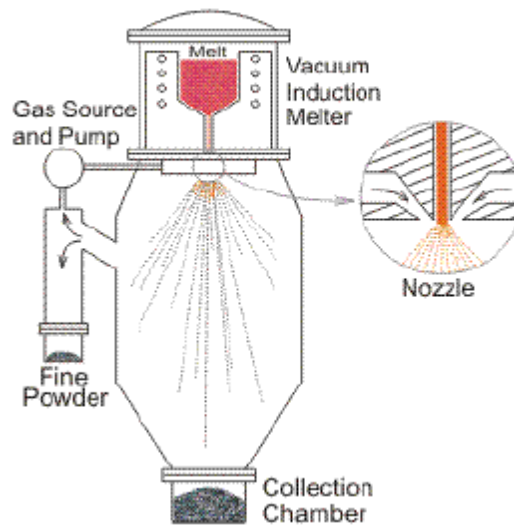


Figura 3.1.1: schema di processo dell'atomizzazione in gas

Le caratteristiche delle polveri che si ottengono con il processo di atomizzazione sono le più appropriate per l'utilizzo in tecnica cold spray. Infatti dal punto di vista morfologico le polveri sono caratterizzate da una omogenea sfericità, che influenza molto le proprietà di scorrevolezza e l'efficienza dell'accelerazione nel flusso di gas, come spiegato precedentemente. Un altro aspetto importante assicurato dal processo di atomizzazione in gas è il basso livello di ossidazione delle particelle, che influisce positivamente sui meccanismi di adesione.

Le polveri commerciali di rame utilizzate in questo lavoro sono le Amperit 190.068, prodotte da H. C. Stark, di granulometria compresa tra 15 e 35 μm , ottenute per atomizzazione in gas.

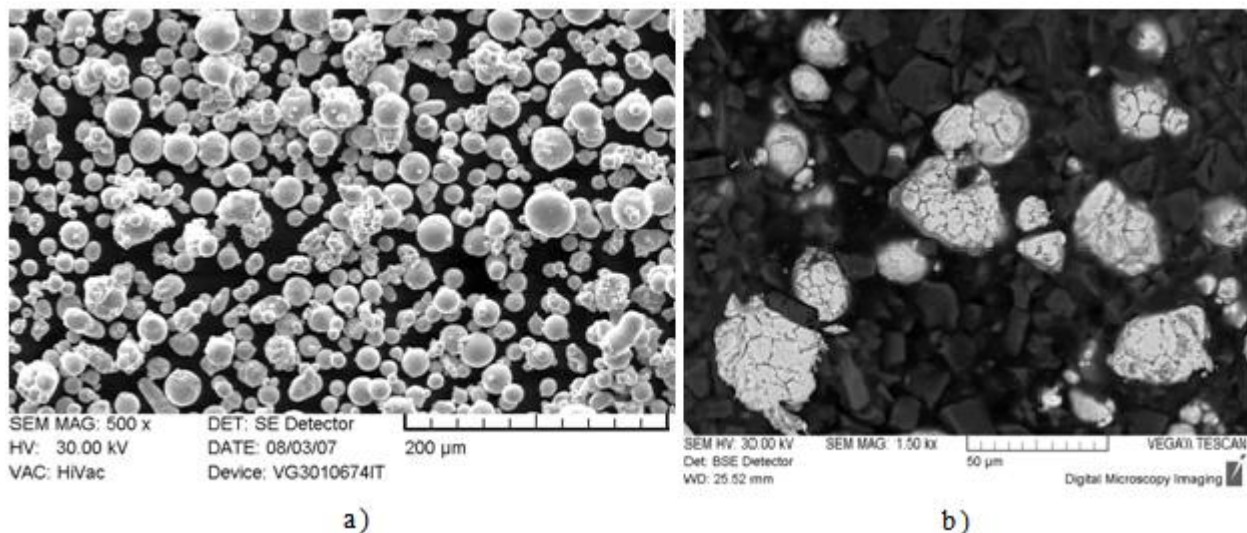


Figura 3.1.2: a) e b); a) polveri di rame atomizzate; b) sezione di polveri di rame dopo etching

Queste polveri sono state oggetto di studio di caratterizzazione della microstruttura e della microdurezza. In figura 3.2 si riportano due micrografie ottenute al SEM che mettono in luce la morfologia, prevalentemente sferica delle particelle (figura 3.2 a)) e la microstruttura a grani, evidenziata dall'etching (figura 3.2 b)).

La prova meccanica di microdurezza Vickers ha fornito come risultato una durezza media delle polveri di 66,3 HV_{0,02}; il carico è stato fissato a 20gf.

3.2 COATING COLD SPRAY DI RAME

Numerosi studi sono stati condotti depositando polveri di rame [1,5,6,7,10]; il fine di queste ricerche è stato soprattutto comprendere gli aspetti caratteristici della deposizione di queste polveri, le specifiche dei coating e l'efficienza di deposizione. Proprio l'efficienza di deposizione è stata oggetto di studio al variare della temperatura del gas, della pressione del flusso di gas e della granulometria delle polveri. A questo proposito si riporta uno studio, svolto presso questa struttura, Civen; sono state depositate le polveri commerciali di rame, al variare dei parametri sopra citati; in questo caso la granulometria era fissa, compresa tra 15 e 35 µm (figure 3.2.1 a) e b)).

Come si può osservare nelle figure 3.2.1a) e b) in sostituzione dell'efficienza di deposizione, in ordinata, è stato considerato lo spessore del coating, che ad essa è proporzionale. Nella figura 3.2.1a) si può notare come l'aumento di pressione abbia effetti migliorativi ai fini dello spessore depositato e dell'efficienza di deposizione, come per altro già evidenziato nel capitolo precedente. Si ricorda infatti che la pressione è correlata agli effetti di trascinamento delle particelle nel flusso, e quindi all'efficienza di questo di meccanismo, che determina la velocità massima raggiungibile dalle particelle. La figura 3.2.1b) riporta l'andamento dello spessore in funzione della temperatura di deposizione; si può notare che la funzione non è monotona crescente, ma presenta un massimo. Ad un risultato simile è arrivato Smith all'interno di uno studio di ottimizzazione dei parametri di deposizione di polveri di rame [5]. Entrambi questi lavori mettono in luce l'esistenza di un intervallo di temperatura in cui l'efficienza di deposizione raggiunge un *plateau* e non cresce ulteriormente con la temperatura; l'intervallo in questione è compreso tra 450°C e 550°C.

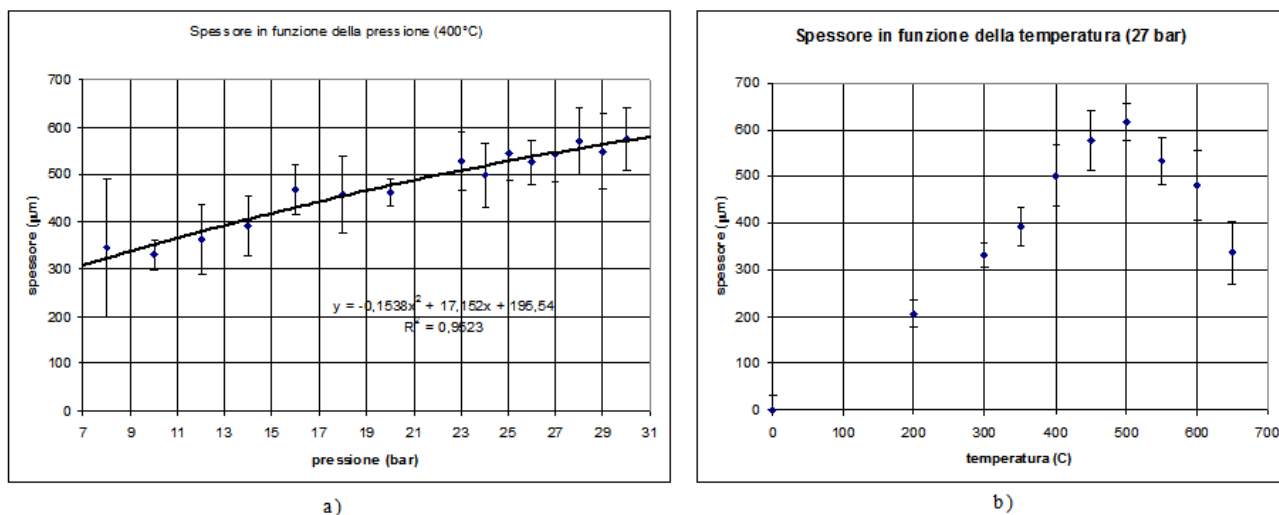


Figura 3.2.1; a) e b): spessore in funzione di pressione e temperatura di deposizione

Un ulteriore aumento della temperatura infatti non porta ad alcun miglioramento sensibile nello spessore del coating, potrebbe invece indurre una maggiore ossidazione del deposito.

Nelle figure 3.2.2 a) e b) si possono osservare due microstrutture di coating cold spray di rame.

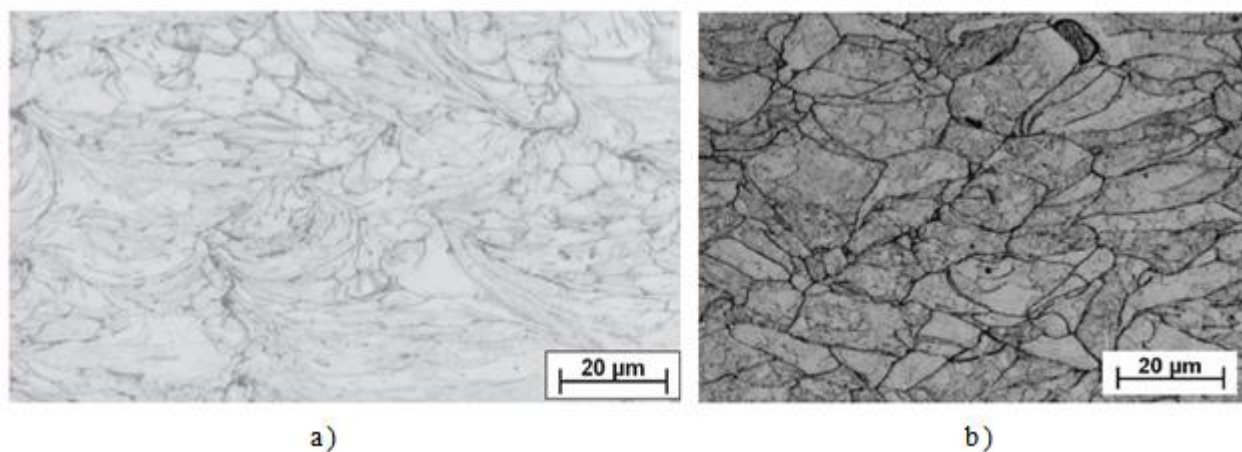


Figura 3.2.2; a) e b): coating di rame dopo etching

Risultano evidenti i bordi delle particelle, a causa dell'attacco acido. È messa in risalto in questo modo la deformazione subita dalle particelle, che, da forma tendenzialmente sferica, diventano schiacciate e allungate, assumendo la caratteristica forma lenticolare, o assumono forme irregolari dovendosi adattare alla superficie del materiale già depositato.

Nella morfologia che le particelle assumono dopo l'impatto è frequente notare degli accentuati prolungamenti ricurvi, i *jets*; come si vede dalla figura 3.2.2 a) questi tendono ad avvolgere le particelle adiacenti, creando così un incastro meccanico, un ancoraggio; i *jets* sono infatti responsabili dei fenomeni di aggancio meccanico detti interlocking. Questi, insieme agli altri

fenomeni di adesione già spiegati, svolgono un importante ruolo nella formazione del legame tra le particelle, garantendo la coesione del coating.

La deformazione si riscontra soprattutto all'interfaccia delle particelle, dove è facilmente visibile l'orientazione dei grani e il notevole allungamento subito; nelle parti più interne delle particelle, generalmente quelle di dimensioni maggiori, si intuisce meno l'orientazione del grano, proprio per effetto della localizzazione della deformazione, esattamente come descritto nel paragrafo 2.3. In alcune micrografie però, si può anche notare l'effetto della deformazione all'interno del grano, si riscontrano strutture dovute al fenomeno di slittamento (slipping), più raramente a quello di twinning, e molte strutture caratterizzate da un affinamento del grano [29]. In certi casi inoltre sono state notate strutture di ricristallizzazione dinamica del grano all'interfaccia tra particelle.

Nelle figure 3.2.2 a) e b) emerge la presenza di piccoli vuoti, minori di $5\mu\text{m}$; il livello di porosità è comunque molto basso, infatti i coating mostrati sono densi e le particelle estensivamente deformate. Secondo Rezaeian la porosità per i depositi di rame si attesta al di sotto dell'8% volumetrico, e tende a diminuire sensibilmente ottimizzando i parametri di processo [31].

Sempre dalle figure 3.2.2a) e b) l'estensiva deformazione subita dalle particelle ne presuppone un altrettanto intenso incrudimento. L'incrudimento, come ben noto, provoca un aumento della tensione di snervamento e della durezza del materiale. A tal proposito si riporta un grafico in figura 3.2.3, relativo ad un lavoro di caratterizzazione di coating cold spray di rame svolto da Wen Li e Ya Li [30].

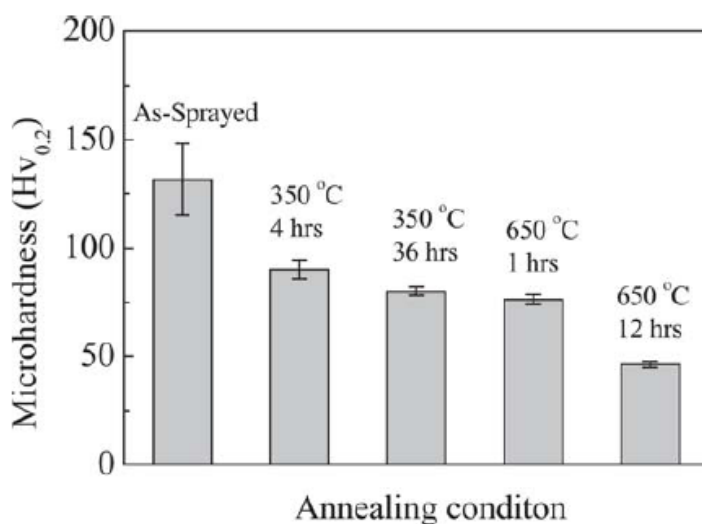


Figura 3.2.3: confronto di microdurezza Vickers tra coating di rame as-sprayed e lo stesso coating dopo trattamenti termici di ricottura

In figura 3.2.3 è proposto un confronto tra valori di microdurezza Vickers, carico a 200gf, misurati sul coating appena depositato e dopo trattamenti di ricottura a varie temperature e per varie durate. Il valore medio della microdurezza del coating as-sprayed è circa 130HV_{0,2}, che è, come si può notare, evidentemente più alto sia di quello misurato dopo trattamento di completa ricottura (12hrs at 650°C), circa 50HV_{0,2}, che di quello delle polveri prima della deposizione, che si attestava vicino ai 65HV_{0,015} (il test di microdurezza sulle polveri deve essere svolto con un carico minore a causa delle dimensioni delle stesse).

3.3 COATING COMPOSITI CERAMICO-METALLICI

Nello sviluppo della tecnica cold spray è stato anche indagato il campo della deposizione di coating compositi ceramico-metallici, detti in breve Cer-Met. Questo tipo di coating è ottenuto a partire dal mescolamento di polveri metalliche e polveri ceramiche. Numerosi studi in questa direzione sono stati compiuti evidenziando le difficoltà di ottenere, con questa tecnica, dei depositi ad alto contenuto di ceramici; questi infatti sono materiali poco o per nulla duttili, alle temperature a cui comunemente avviene la deposizione cold spray, e non possono perciò dare luogo a meccanismi di adesione che si basano sulla deformazione plastica del materiale. Un altro motivo dell'interesse nel settore dei blend di polveri ceramico-metalliche deriva dal fatto che le particelle ceramiche apporterebbero vantaggi nei riguardi della deposizione delle polveri metalliche; si è notato infatti che l'aggiunta di particelle dure, come appunto i materiali ceramici, produce miglioramenti all'efficienza di deposizione delle particelle metalliche. Questo è dovuto all'azione di "martellamento" meccanico che le particelle ceramiche svolgono sul materiale già depositato e sul substrato. È riportato in letteratura infatti che l'aggiunta di particelle dure a polveri metalliche provochi una maggiore deformazione plastica del substrato/materiale depositato, con conseguente miglioramento del legame di adesione e densificazione della matrice metallica. Le particelle ceramiche in questo senso attivano la superficie: tramite l'impatto creano piccole asperità, puliscono la superficie e aumentano la zona di contatto tra particella e substrato e particella e particella. A. Papyrin a tal proposito ha evidenziato come l'azione delle particelle dure nella deposizione di blend ceramico-metallici abbassi la velocità critica delle particelle metalliche, e come questa azione venga svolta maggiormente dalle particelle ceramiche più piccole, sotto i 15µm, mentre quelle più grandi promuovono soprattutto effetti erosivi.

Relativamente alle caratteristiche morfologiche e meccaniche dei coating compositi è stato dimostrato, con test di adesione e coesione, che l'impatto delle particelle ceramiche dure porti ad un generale rafforzamento dei legami di coesione e di adesione, rispetto ai coating di sole polveri

metalliche. Questo fenomeno è conseguente alla deformazione plastica e all'effetto attivante sulle superficie provocata dall'urto delle particelle ceramiche sul materiale depositato. Con i blend si realizza un coating più denso e con minore porosità. Inoltre la presenza di particelle ceramiche nel coating porta ad un sensibile aumento della microdurezza, meno efficace risulta l'aumento delle proprietà anti-usura. Riguardo il miglioramento di queste caratteristiche, affinché il rafforzamento sia omogeneo e sensibile è necessario che le particelle ceramiche risultino disperse uniformemente in tutta la matrice metallica.

Per riuscire a depositare particelle ceramiche è necessario mescolarle a polveri metalliche, realizzando appunto un blend. Il meccanismo di adesione delle polveri metalliche è già stato spiegato. Per quanto riguarda le particelle ceramiche la questione è differente: l'impatto di queste con il substrato o con il materiale già depositato non crea legami di adesione. Le particelle ceramiche vengono più propriamente inglobate nella matrice metallica, infatti la deposizione di successive particelle metalliche ricopre ed ingloba le particelle ceramiche, realizzando una sorta di incastro meccanico. Si è notato inoltre che questo meccanismo risulta più efficace più la particella ceramica è piccola. Per effetto di questo meccanismo di inglobamento non si osserva generalmente la formazione di agglomerati di particelle ceramiche, che risultano omogeneamente distribuite nel coating.

Va aggiunto inoltre che una parte cospicua delle particelle ceramiche non si deposita, cioè la matrice metallica non riesce ad inglobarle; in questo caso l'urto con il substrato/materiale depositato provoca solo deformazione di quest'ultimo (effetto peening), mentre le particelle ceramiche rimbalzano. Conseguenza di questo è la diminuzione dell'efficienza di deposizione complessiva del blend di polveri.

3.4 RAME E ALLUMINA

3.4.1 Polveri di allumina

Esistono vari tipi di polveri ceramiche, soprattutto ossidi e carburi. Le polveri ceramiche utilizzate in questo lavoro sono polveri di allumina; commercialmente sono le polveri Amperit 740.000 prodotte da H. C. Stark.

L'allumina, ovvero l' α -allumina, detta anche corindone nella forma minerale, è l'ossido di alluminio, la cui formula è Al_2O_3 . È un materiale ceramico, refrattario ad elevata durezza. La struttura cristallina è trigonale; ha durezza Vickers pari a 1600 MPa e conducibilità termica di circa 30 W/m*K. Possiede inerzia chimica anche in ambienti aggressivi e un'elevata resistenza all'usura. La temperatura di fusione è di poco superiore ai 2000°C.

L'allumina è prodotta a partire dal minerale bauxite, tramite il processo Bayer. La produzione delle polveri avviene generalmente per macinazione.

La morfologia delle polveri utilizzate è irregolare, con facce e bordi acuti, di forma aguzza, figura 3.4.1.

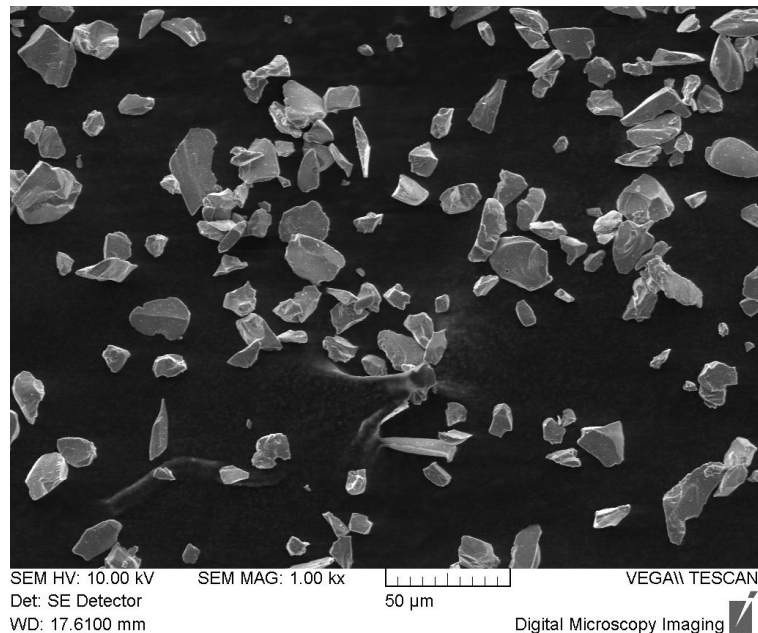


Figura 3.4.1: *micrografia Sem di polveri di allumina*

3.4.2 Coating cold spray compositi di rame e allumina

In letteratura [32] sono presenti studi di deposizione di blend di polveri di rame e allumina, nei quali l'allumina è stata impiegata in percentuali (in peso) variabili. Si riscontrano esattamente le stesse peculiarità, riguardanti il coating e la deposizione, espresse nel paragrafo 3.3.

Si riporta il grafico in figura 3.4.2 per fare notare come per bassi contenuti di allumina, al di sotto del 20% ponderale, l'efficienza di deposizione complessiva del blend risulti di poco, quasi nulla, inferiore a quella del rame puro.

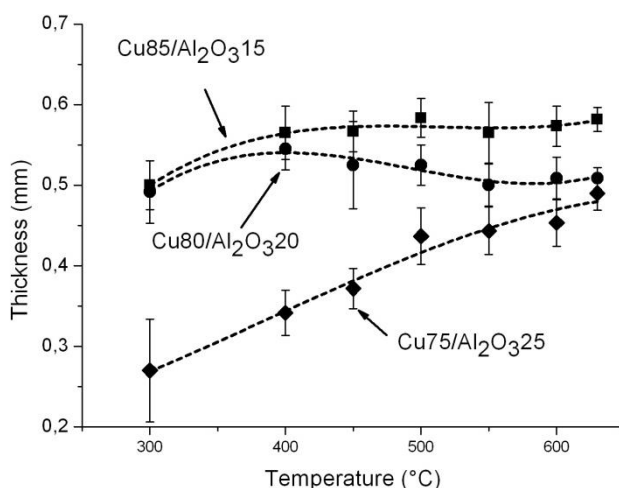


Figura 3.4.2: andamento dello spessore depositato in funzione della quantità di allumina nelle polveri e della temperatura di deposizione

Inoltre si evince come per queste due composizioni la variazione della temperatura di deposizione non sortisca effetti sensibili sulla DE. Si nota infatti che la temperatura ideale di deposizione per il blend rame-allumina è di 450°C, in quanto un aumento sensibile oltre questo valore non si traduce in un corrispettivo aumento dello spessore del coating.

Quando il contenuto di allumina nel blend aumenta, al di sopra del 25% wt, il comportamento in funzione della temperatura della DE e l'efficienza di deposizione stessa cambiano radicalmente. L'efficienza di deposizione è sensibilmente più bassa, soprattutto in relazione alle altre due percentuali di ceramico, e risulta essere linearmente dipendente nei confronti della temperatura di deposizione. L'aumento della concentrazione di allumina al di sopra del 25% in peso abbassa sensibilmente l'efficienza di deposizione complessiva del blend, perché sempre una maggiore quantità di particelle di allumina rimbalzano sul substrato/materiale depositate e non vi aderiscono, favorendo invece fenomeni attivanti o erosivi. In generale, quindi, la percentuale di allumina cambia sensibilmente la finestra di spruzzabilità del blend, rendendo necessario adattare alcuni parametri di processo, per ottenere ad esempio equivalenti spessori dei coating, primo tra tutti la quantità di polveri spruzzate e la quantità del flusso di gas ausiliario che le trasporta.

Anche per la morfologia e le caratteristiche del coating valgono le considerazioni espresse prima. Tutti i coating sono infatti densi; la porosità nella matrice metallica è molto bassa, proprio per l'azione delle particelle dure che deformano ulteriormente le particelle già depositate, le quali, sotto questa azione, tendono a riempire gli eventuali piccoli pori presenti. Esiste anche della porosità localizzata presso le particelle ceramiche. Queste non potendo deformarsi qualora sottoposte a elevati carichi, prodotti ad esempio da urti di altre particelle ceramiche, possono frantumarsi e creare perciò dei piccoli vuoti. In ogni caso questo tipo di porosità è quasi trascurabile.

Riguardo le caratteristiche meccaniche si nota mediamente un sensibile aumento della microdurezza, in genere tra 30 e 40 HV; esso è dovuto soprattutto alla dispersione nel coating delle particelle di allumina, molto più dure del rame. Ovviamente maggiore è la quantità di allumina inglobata nel coating, più sensibile è l'aumento della durezza. L'effetto di rafforzamento meccanico, relativo all'incrudimento indotto dagli urti delle particelle dure sulla matrice metallica, risulta essere invece di lieve entità, rispetto al precedente.

CAPITOLO 4

CARATTERIZZAZIONE E ANALISI DEI COATING REALIZZATI

Lo scopo di questo lavoro è fornire una caratterizzazione dei coating compositi di rame ed allumina depositati su substrato di lega di alluminio (A201 e A6061), mediante una valutazione delle specifiche di processo, della morfologia e delle proprietà microstrutturali.

A tal fine sono state allestite ed impiegate 5 miscele di polveri di rame ed allumina con diversa composizione di allumina.

Le polveri utilizzate per il rame sono le Amperit 190.068, di granulometria compresa tra 15 e 35 μm , mentre per l'allumina sono state scelte le Amperit 740.000, di granulometria compresa tra 5 e 22 μm .

Con le polveri suddette sono state preparate 5 miscele caratterizzate dalle seguenti frazioni ponderali di allumina: 35% wt, 50% wt, 65% wt, 75% wt e 90% wt.

I blend di polveri sono stati ottenuti tramite miscelazione meccanica per circa un'ora.

Alcuni parametri di processo sono stati mantenuti costanti in questo studio: temperatura di deposizione, pressione di deposizione, quantità di polveri immesse nel flusso di gas (velocità di rotazione del feeder), quantità di gas ausiliario (rate carrier gas). Due parametri di processo sono stati intenzionalmente variati e valutati: la velocità di deposizione (*traverse speed* o velocità di passata), tramite la quale sono stati depositati coating di vario spessore, e l'angolo di deposizione; ogni blend è stato depositato sia a 90° che a 50°.

Nella seguente tabella vengono riassunti i parametri di processo impostati.

Temperatura di deposizione	450 °C
Pressione di deposizione	30 bar
Flusso di gas ausiliario	3,5 m ³ /h
Velocità di deposizione	1-100 mm/s
Distanza tra due passate	1 mm
Velocità di rotazione del feeder	4 rpm (20-30g/min)

Tabella 4.1 : Parametri di processo

Da quanto esposto si può notare che la T di deposizione è quella in cui è massima l'efficienza di deposizione di questo blend e che la pressione di deposizione di 30 bar, pur non essendo la massima raggiungibile, assicura comunque un ottimo effetto di trascinamento. E' stato impostato un ampio

range per la velocità di deposizione perché per l'analisi di processo è necessario depositare un ampio intervallo di spessori del deposito.

4.1 ANALISI DEL PROCESSO

La deposizione dei vari spessori ottenuta variando la velocità di deposizione costituisce l'analisi del processo. Ciò è rappresentato nel grafico in Figura 4.1.1.

L'analisi del processo consiste nel valutare lo spessore dei vari coating depositati, per ogni miscela impiegata, al variare della velocità di deposizione. L'obiettivo è quello di definire una relazione tra l'efficienza di deposizione e la velocità di deposizione. Ciò ha uno scopo puramente applicativo: questa informazione infatti consente di conoscere lo spessore del deposito per una ogni miscela in funzione della velocità di deposizione e viceversa.

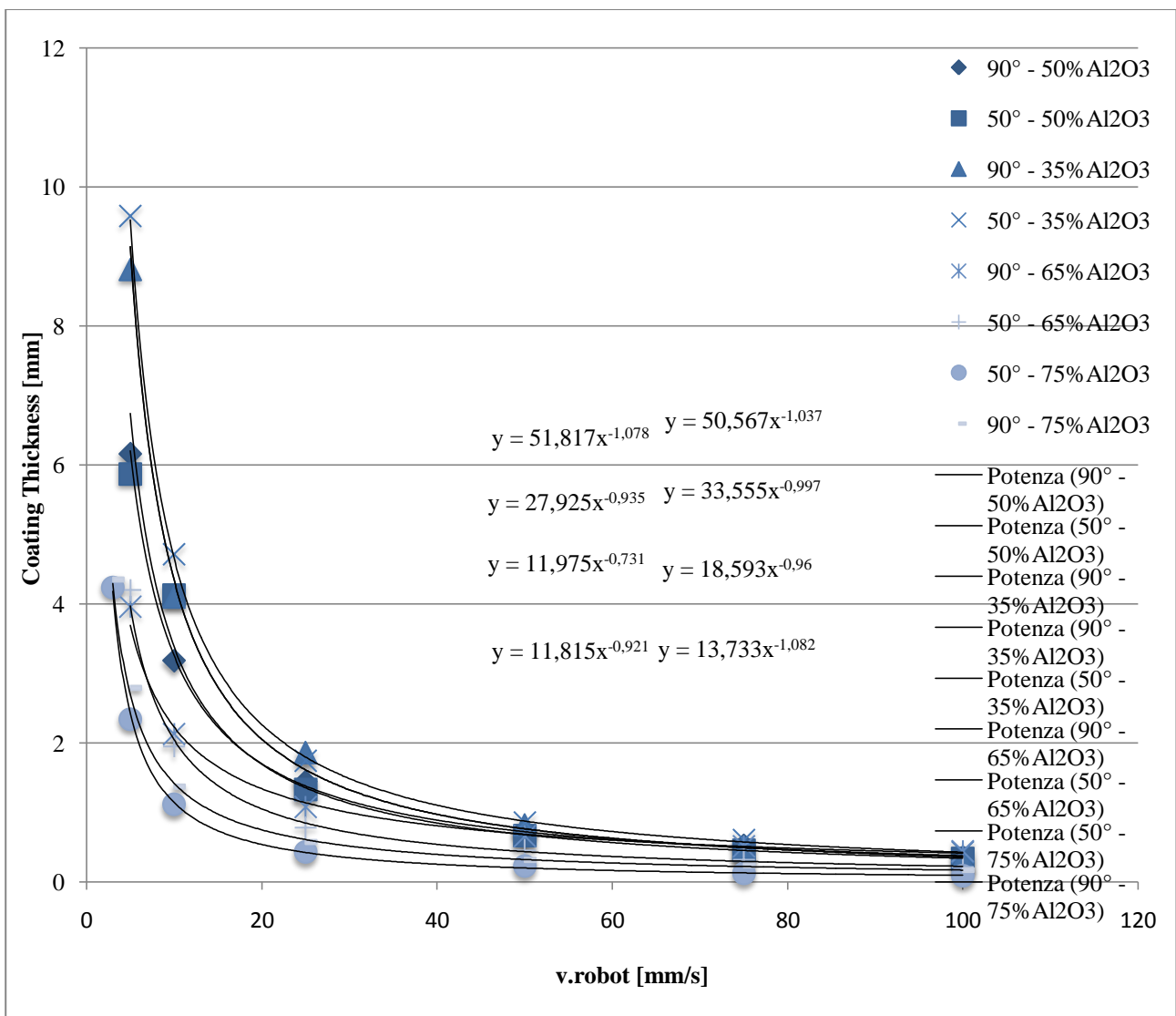


Figura 4.1.1: Spessore del coating in funzione della velocità di deposizione definito per ogni blend e per due angoli di deposizione.

I dati relativi agli spessori dei coating ottenuti sono riassunti nel grafico di Figura 4.1.1.

In primo luogo si può notare che le linee di tendenza sono assimilabili ad iperboli equilateri a meno di un fattore moltiplicativo. Questo andamento è in accordo con il fatto che all'aumentare della velocità di passata diminuisce lo spessore del coating depositato; infatti la velocità con cui l'ugello si allontana dallo spot di deposizione definisce quante particelle vengono depositate sullo spot in quell'intervallo di tempo e quindi lo spessore che queste ultime realizzano.

Il grafico riporta le misurazioni di spessore per ogni singola miscela e per ogni angolo di deposizione.

E' evidente l'effetto sulla DE della quantità di allumina presente nel blend. Le miscele con minore percentuale di allumina realizzano sempre coating più spessi delle miscele con maggiore contenuto di ceramico. Come già precedentemente riportato l'aumento della concentrazione di allumina nel blend determina sempre una diminuzione dell'efficienza di deposizione. Questo perché quando diminuisce il numero di particelle di rame nel blend aumenta il numero di particelle di allumina che non riesce ad essere inglobata nella matrice metallica e che conseguentemente rimbalza sul substrato/materiale depositato, favorendo fenomeni di erosione o di attivazione della superficie. I fenomeni di erosione sono generalmente più evidenti per i coating depositati a 50°.

L'influenza della quantità di allumina sulla DE risulta più evidente quando la velocità di deposizione è minore. Per velocità superiori a 70 mm/s le differenze di spessore depositato tra i diversi blend diminuiscono sensibilmente in quanto, per questi valori di velocità, il parametro che maggiormente influenza lo spessore del coating proprio è la velocità di deposizione.

Un altro dato rilevabile dal grafico della Figura 4.1.1 è che per ogni miscela le linee di tendenza, che rappresentano l'andamento dello spessore dei coating realizzati a 90° e a 50°, si intersecano sempre ad un preciso valore della velocità di deposizione, diverso per ogni miscela. Per velocità maggiori di questo valore l'efficienza di deposizione è maggiore per i coating realizzati a 90°, mentre per velocità inferiori a tale valore la DE risulta maggiore per i coating depositati a 50°. Per ulteriori dettagli si rimanda al paragrafo 2.4.1.

4.2 CARATTERIZZAZIONE METALLOGRAFICA DEI RIVESTIMENTI

I campioni sono stati preparati per l'analisi metallografica in sezione mediante troncatura, inglobatura e lucidatura fino a finitura di superficiale di $3\mu\text{m}$ e quindi osservati al microscopio ottico metallografico (LOM) ed elettronico (SEM). L'indagine metallografica ha lo scopo di evidenziare le caratteristiche qualitative dei coating realizzati; in particolare si pone attenzione alla morfologia, alla microstruttura, al livello di porosità, alla presenza di ossidi, alla presenza e alla distribuzione di allumina nei rivestimenti; inoltre si osserva la dipendenza di questi parametri dall'angolo di deposizione e dalla concentrazione di allumina nei blend iniziali.

L'angolo di deposizione, come già detto, ha influenze sulle proprietà dei coating cold spray, soprattutto sul livello di porosità presente in essi. In figura 4.2.1 si riporta un confronto tra due coating ottenuti con lo stesso blend, 65% wt rame – 35% wt allumina, ma a diverso angolo di deposizione.

Il rivestimento depositato con angolo di spruzzatura di 50° , figura 4.2.1a), presenta, qualitativamente, un livello di porosità maggiore del deposito ottenuto con angolo di 90° . Si nota inoltre, sempre dalla figura 4.2.1a), che le porosità risultano essere orientate secondo una direzione comune. Si è già spiegato infatti che una deposizione che presenta un angolo di spruzzatura, come ad esempio 50° , tende a far crescere dei coating orientati, cioè a depositare le particelle impilandole

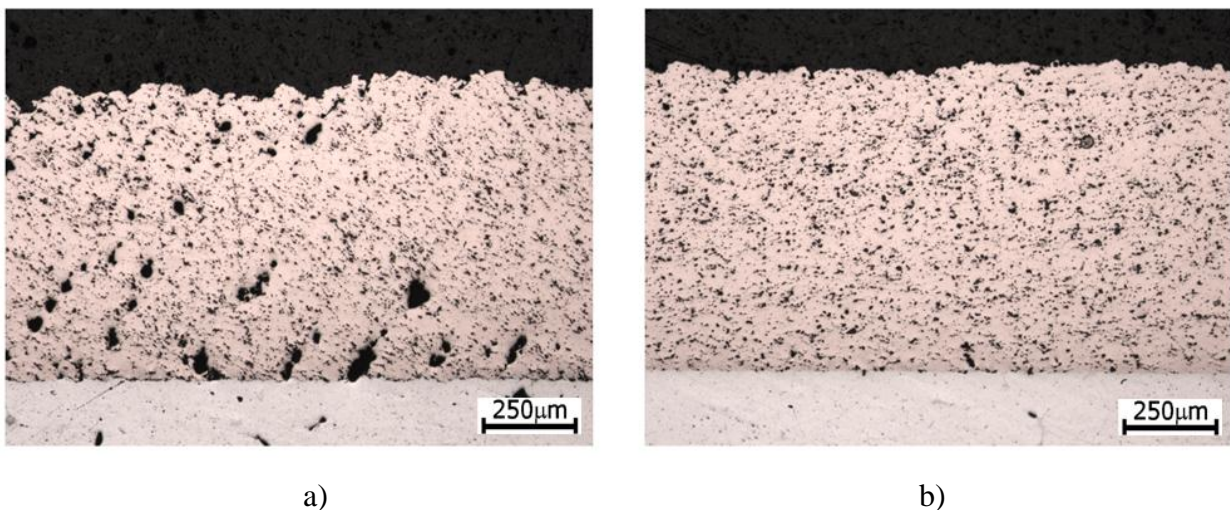


Figura 4.2.1:a) e b): a) coating depositato a 50° ; b) coating depositato a 90°

una sull'altra, creando una struttura colonnare, riscontrabile soprattutto vicino all'interfaccia. In questa situazione accade spesso che si creino delle zone d'ombra in cui le particelle, data l'angolazione con cui impattano il substrato/materiale depositato, non possono depositarsi. Queste zone d'ombra perciò costituiscono i pori che si riscontrano in figura 4.2.1a). Nel coating in figura 4.2.1b) non si notano porosità orientate, la deposizione avviene infatti normalmente al substrato e

impedisce la creazione di zone d'ombra. L'unica porosità presente è quella dovuta al distacco di particelle di allumina, molto probabilmente avvenuto durante la preparazione metallografica. Dal confronto delle due micrografie, figura 4.2.1a) e b), si può anche notare come la concentrazione di allumina sia sostanzialmente indipendente dall'angolo di deposizione.

Dalla comparazione di altre micrografie si è notato inoltre che la percentuale di allumina nel blend iniziale non influenza il livello di porosità. Ciò non è in contraddizione con quanto esposto precedentemente, riguardo all'azione martellante in grado di chiudere piccoli vuoti tra particelle, diminuendo il grado di porosità, in quanto, per questo caso, i pori presenti sono insiti nel meccanismo di deposizione, a causa della presenza di zone d'ombra causate dall'angolo di spruzzatura.

Nel paragrafo relativo all'angolo di deposizione è stato spiegato che l'impatto non perpendicolare delle particelle sul substrato realizza un migliore legame di adesione, tramite la creazione di asperità e irregolarità all'interfaccia che favoriscono fenomeni di aggancio meccanico, di interlocking, tra particella e substrato. Nelle micrografie di figura 4.2.2, figura 4.2.3 e figura 4.2.4 si possono osservare tre interfacce coating-substrato, relative allo stesso blend di polveri.

Il coating di figura 4.2.2 e 4.2.3 è stato depositato con angolo di deposizione di 50° , si può infatti notare il fenomeno appena richiamato; le particelle di rame penetrano letteralmente il substrato, creando asperità anche di dimensioni relativamente grandi che svolgono l'azione di ancoraggio per le prime particelle depositate. Da queste micrografie, figura 4.2.2 in particolare, si possono osservare chiaramente le particelle di allumina; come detto nel paragrafo relativo ai coating compositi, alcune risultano inglobate tra le particelle di rame altre invece penetrano insinuandosi/incuneandosi/incastrandosi nel substrato/materiale depositato.

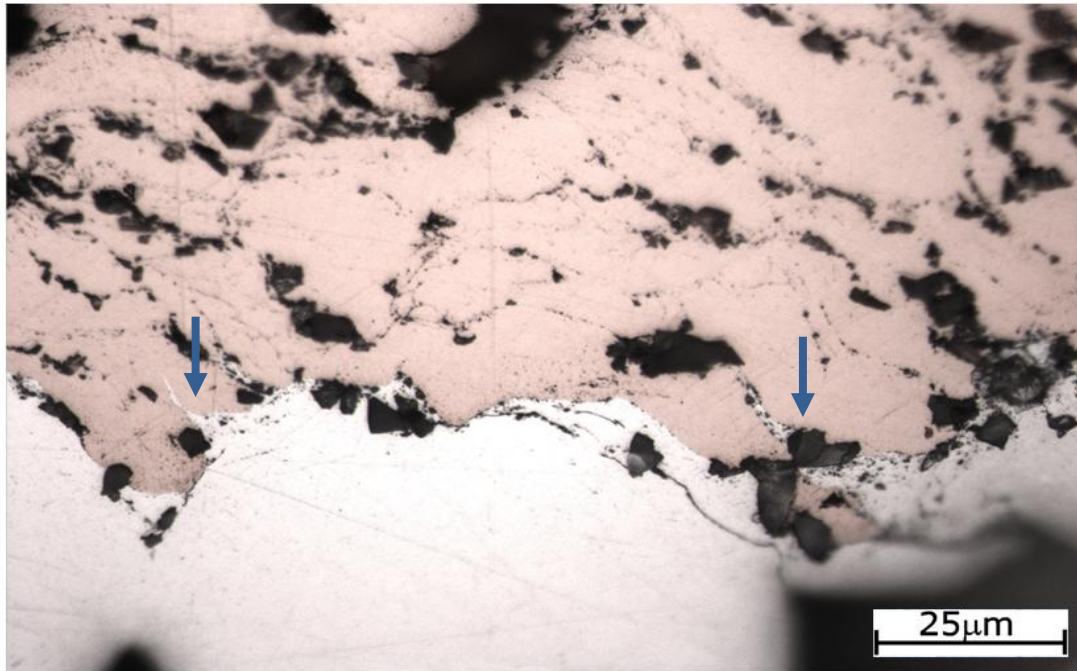


Figura 4.2.2: interfaccia del coating ottenuto a partire dal blend 65% allumina – 35% rame, 50°, immagine da microscopio ottico.

Confrontando le figura 4.2.3 e 4.2.4 si possono notare le differenze tra l'interfaccia di un coating spruzzato a 50° (fig. 4.2.3) e quella di uno depositato a 90° (fig. 4.2.4). Nel primo coating l'interfaccia risulta maggiormente frastagliata e più ricca di asperità rispetto al secondo; i crateri però sono meno profondi e la deformazione delle particelle è asimmetrica.

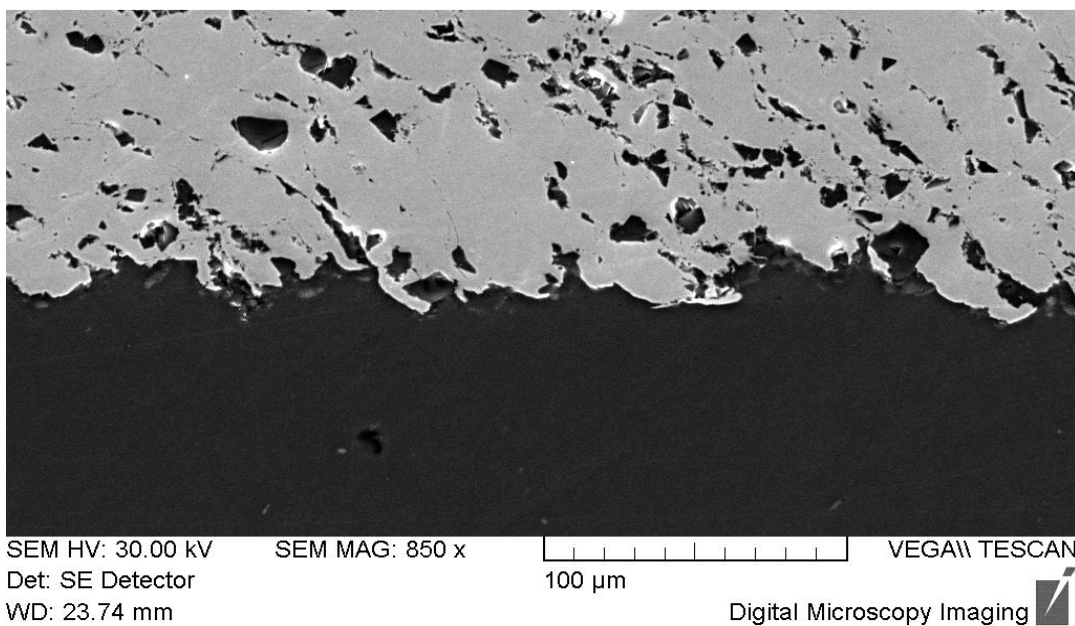


Figura 4.2.3: interfaccia coating ottenuto a partire dal blend 65% allumina – 35% rame, 50°, immagine da microscopio elettronico.

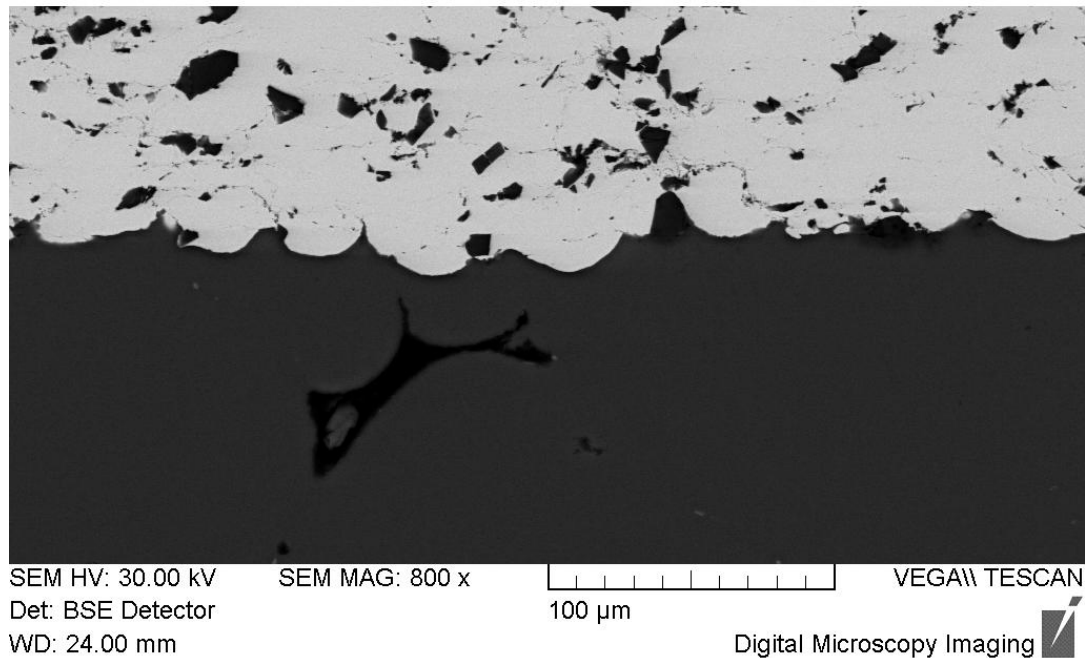


Figura 4.2.4: interfaccia coating ottenuto a partire dal blend 65% allumina – 35% rame, 90°, immagine da microscopio elettronico.

La superficie di contatto tra particella e substrato risulta essere maggiore nel deposito realizzato a 90°, (fig. 4.2.4), in accordo con quanto riportato in letteratura. Non si riscontrano però particolari meccanismi di aggancio meccanico, come in figura 4.2.2 e 4.2.3; si presume infatti che l'adesione al substrato sia maggiore per il coating depositato con inclinazione di 50°.

La deformazione subita dalle particelle risulta parzialmente osservabile dalle micrografie di figura 4.2.2, 4.2.3 e 4.2.4; le particelle di allumina delineano frequentemente i contorni delle particelle di rame, a causa del loro meccanismo di deposizione; si può notare in particolare la differenza nella morfologia della deformazione tra coating depositati ad angoli diversi; per quelli depositati a 50° le particelle di rame oltre a essere orientate risultano maggiormente appiattite e quindi maggiormente deformate rispetto alle omologhe depositate a 90°.

Tramite etching si pone in evidenza la microstruttura del coating, figura 4.2.5 e figura 4.2.6. Si è in grado di osservare la morfologia varia del grano. Sono presenti grani molto allungati e deformati (fig. 4.2.5), che hanno subito orientazione e affinamento; altre strutture presentano invece minore deformazione, i grani sono più grandi e più simili a quelli delle polveri prima della deposizione. In figura 4.2.6 si possono osservare la forma lenticolare delle particelle di rame, peculiarità dei coating cold spray, e la presenza di legami di interlocking tra più particelle, a seguito dell'estensiva deformazione subita da queste.

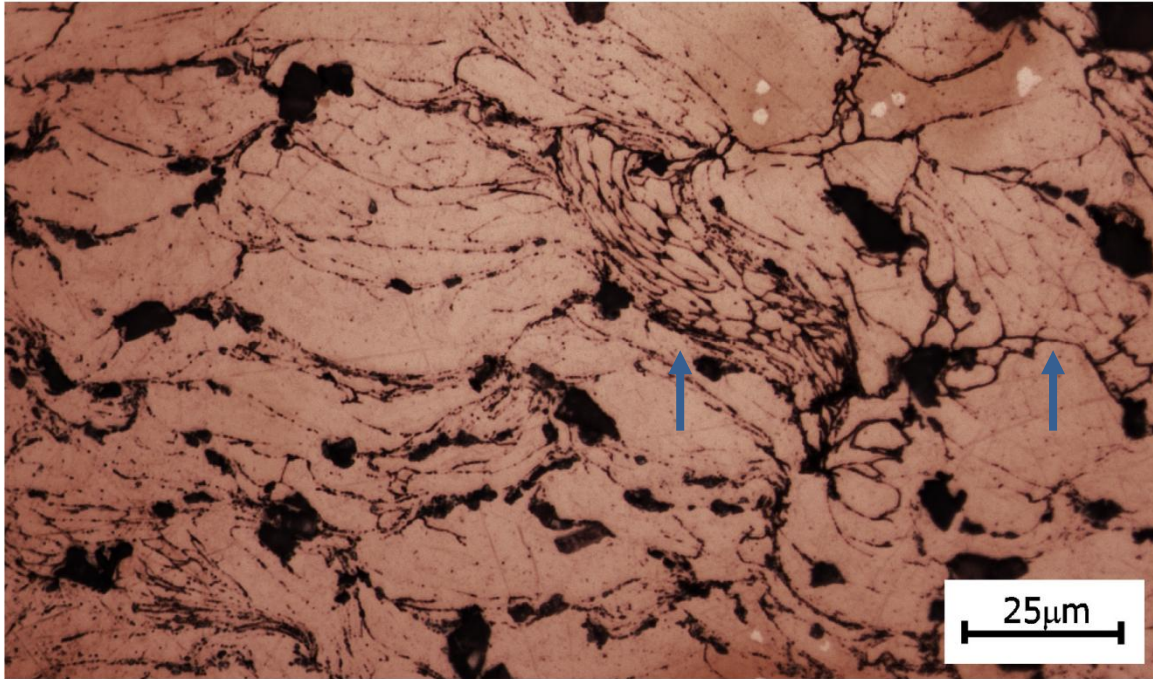


Figura 4.2.5: deformazione e microstruttura delle particelle del coating dopo etching

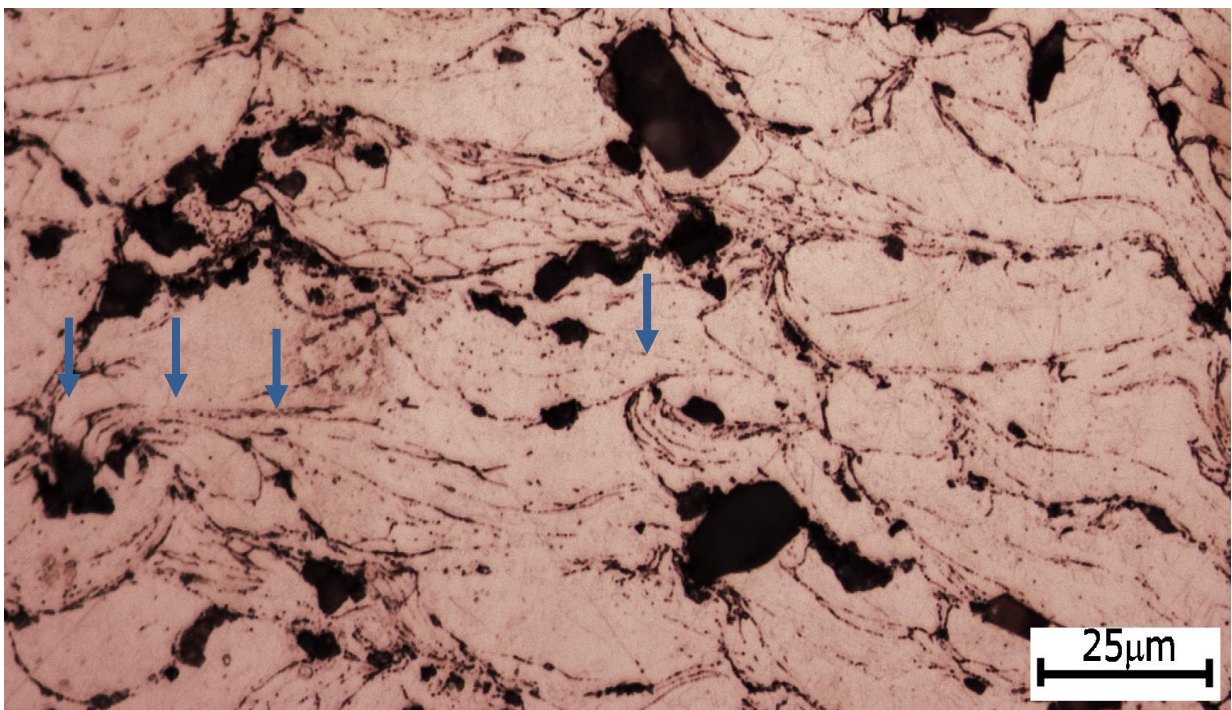


Figura 4.2.6: deformazione e microstruttura delle particelle del coating dopo etching

Caratteristica dei coating depositati, indipendentemente dalla miscela e dall'angolo di deposizione, è la presenza di evidenti zone ricche di rame, in cui cioè l'allumina è meno presente che in altre

regioni. Queste zone ricche maggiormente di rame sono più facilmente notabili per coating a maggior contenuto di allumina, figura 4.2.7 e figura 4.2.8.

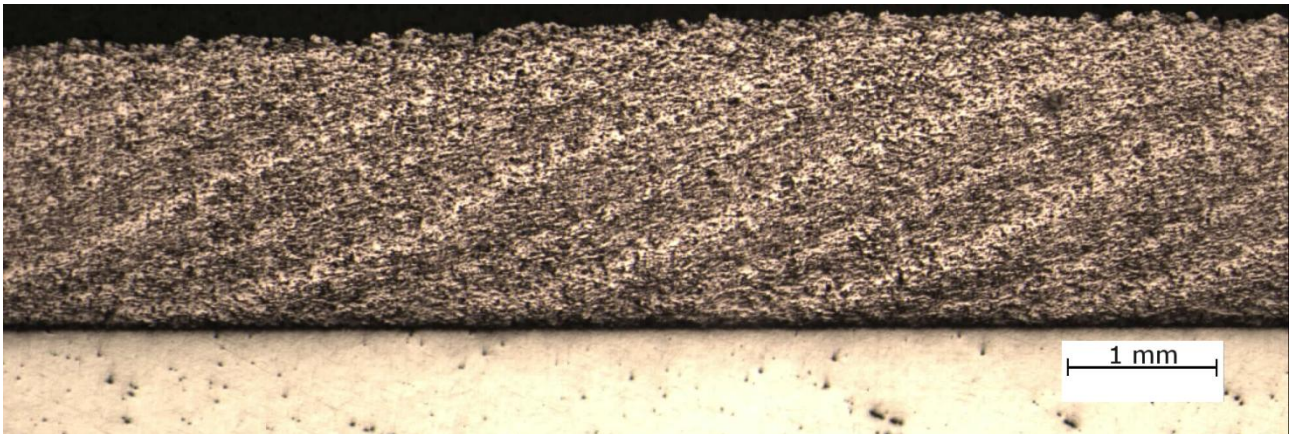


Figura 4.2.7: coating in sezione, si evidenziano le fasce ricche di rame



Figura 4.2.8: sezione del coating, fasce ricche di rame e fasce ricche di allumina

Si osserva che queste fasce ricche di rame sono orientate secondo una direzione comune; la distanza che intercorre tra due di queste è mediamente pari a ≈ 1 mm. Se ne deduce che queste regioni rappresentino le varie passate depositate per realizzare il coating, come spiegato nel paragrafo relativo all'angolo di deposizione; il passo tra una deposizione e l'altra è infatti di 1 mm. La presenza delle fasce a maggior concentrazione di rame si ipotizza sia dovuta ad una distribuzione non omogenea delle polveri nel flusso di gas, sia dentro che all'uscita dell'ugello. Si è

pensato infatti che le particelle di allumina fossero maggiormente localizzate nella zona centrale del flusso di gas, mentre quelle di rame maggiormente nella zona perimetrale del flusso; le particelle di ceramico, più leggere di quelle di rame, verrebbero più facilmente deviate una volta raggiunto il bordo esterno del flusso. Le polveri di rame, più dense e più pesanti, riuscirebbero invece a mantenere traiettorie più rettilinee subendo meno deviazioni. A verifica di ciò è stato depositato un coating a forma conoidale, figura 4.2.9, realizzato con una singola deposizione.

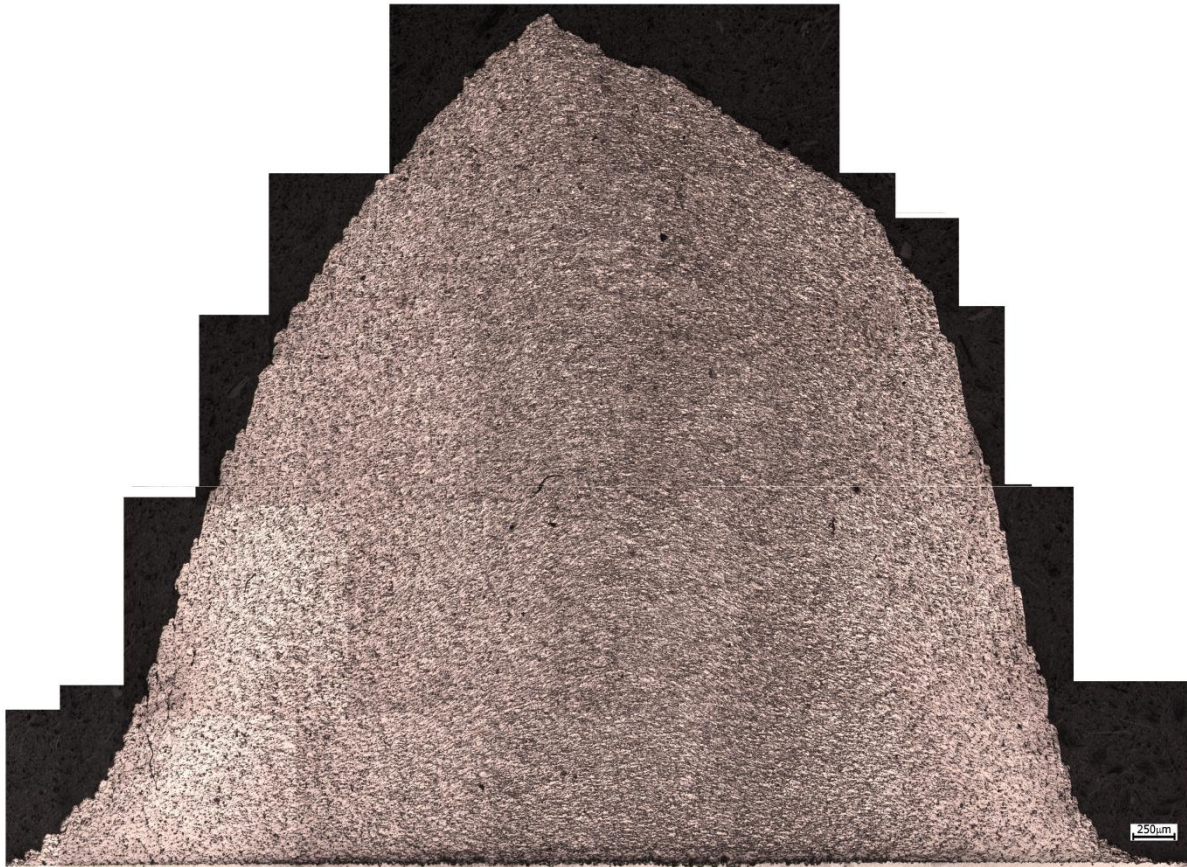


Figura 4.2.9: sezione di coating conico

Si può notare, figura 4.2.9, una maggiore concentrazione di particelle di allumina nella regione centrale del cono, che tende a diminuire spostandosi verso le zone perimetrali di esso. In queste zone pertanto si riscontra una maggiore concentrazione di particelle di rame. Questo fatto conferma l'ipotesi secondo la quale le particelle leggere tendono a localizzarsi maggiormente al centro del flusso, mentre quelle più pesanti più favorevolmente all'esterno.

4.3 ANALISI DELLA MICRODUREZZA

Si è svolta una caratterizzazione di microdurezza sulla maggior parte dei coating depositati, in modo da valutare questa proprietà al variare del contenuto di allumina, e dell'angolo di deposizione. I dati raccolti si riferiscono alla microdurezza Vickers (il penetratore è una piramide a base quadrata con angolo al vertice di 136°). Sono stati applicati vari carichi, principalmente 25gf, 50gf e 500gf. Si riportano i risultati relativi solo al carico di 500gf, grafico 4.3.1, poiché molto più significativi rispetto ai primi due carichi.

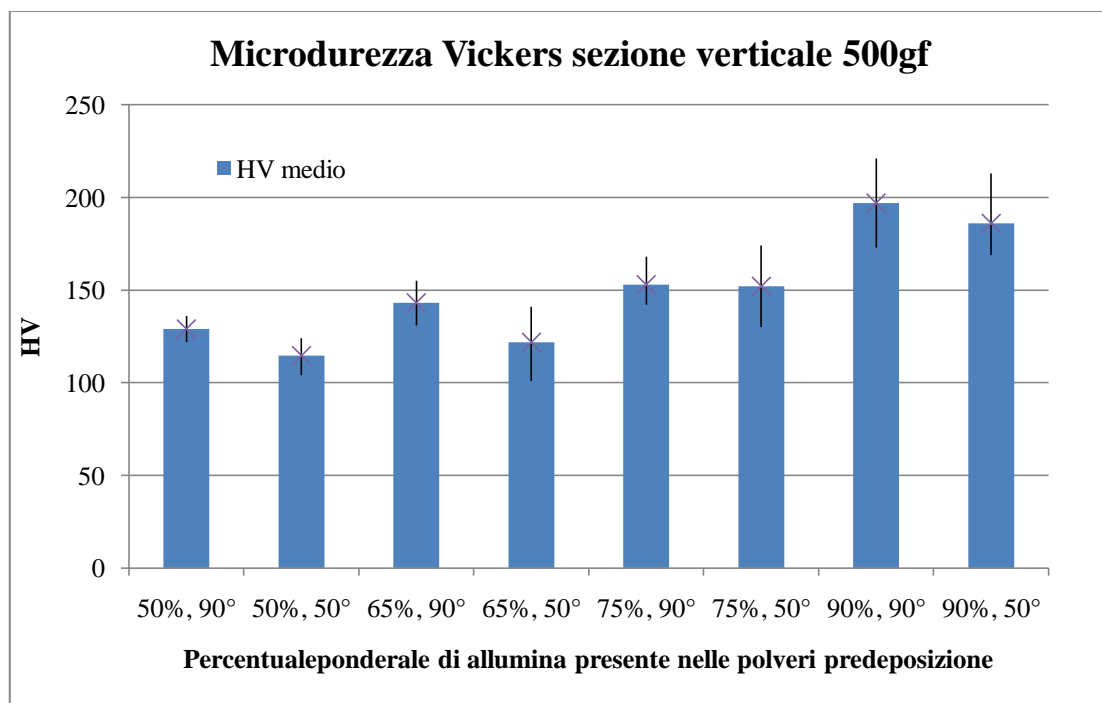


Grafico 4.3.1: *durezza media dei coating in funzione della percentuale ponderale di allumina nelle polveri e dell'angolo di deposizione*

Nel grafico 4.3.1 sono stati riassunti tutti i dati raccolti e messi in relazione alla quantità di allumina presente nelle polveri; sono inoltre evidenziate le eventuali differenze dovute all'angolo di deposizione. Si nota chiaramente il progressivo aumento della durezza media dei coating all'aumentare del contenuto di allumina iniziale nel blend e di conseguenza all'aumentare della quantità di ceramico inglobato nel coating stesso. L'angolo di deposizione non influenza sensibilmente la microdurezza media; i coating depositati a 90° presentano una microdurezza lievemente superiore rispetto ai restanti.

La distribuzione non omogenea delle polveri ceramiche all'interno del flusso e quindi all'interno dei coating influenza non poco le caratteristiche di durezza. Si riporta in tal senso un'analisi di

microdurezza effettuata sulle fasce con maggior presenza di allumina e sulle fasce con maggior presenza di rame, di un campione realizzato con blend 90% wt Al₂O₃-10% wt Cu, grafico 4.3.2.

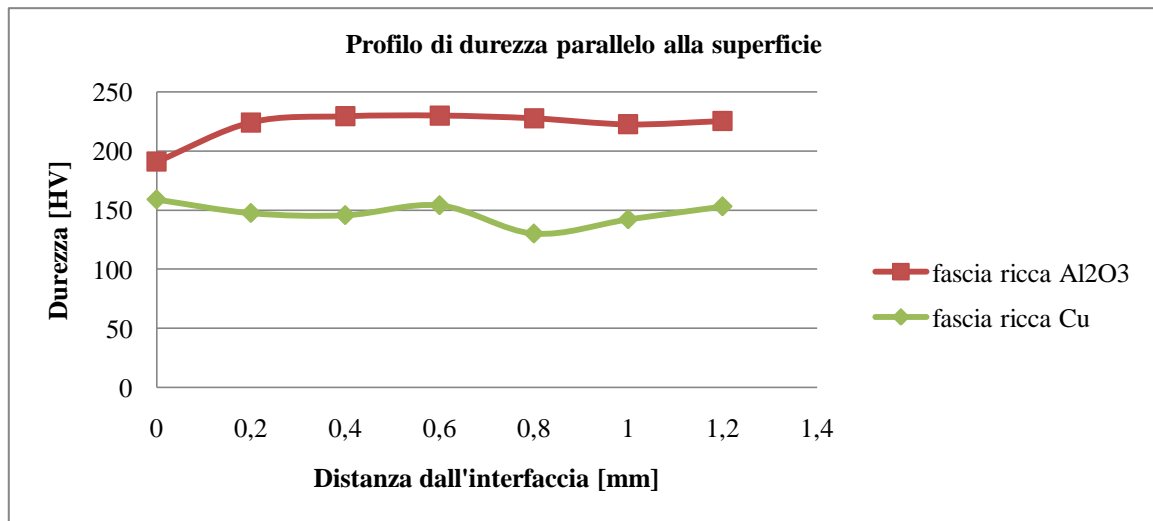


Grafico 4.3.2: comparazione tra la durezza della fascia ricca di allumina e quella ricca di rame

La differenza nella microdurezza di queste due zone risulta evidente e pone in risalto l'effetto indurente dovuto alla presenza di particelle ceramiche nel coating.

Va infatti notato che la durezza della fascia ricca di rame, circa 150 HV_{0,5} è di poco superiore alla durezza del rame puro, che si attesta in media attorno a 130 HV_{0,5}.

Riguardo la durezza delle fasce ricche di allumina è stato svolto uno studio in relazione alla quantità di allumina nel blend e all'angolo di deposizione, grafico 4.3.3.

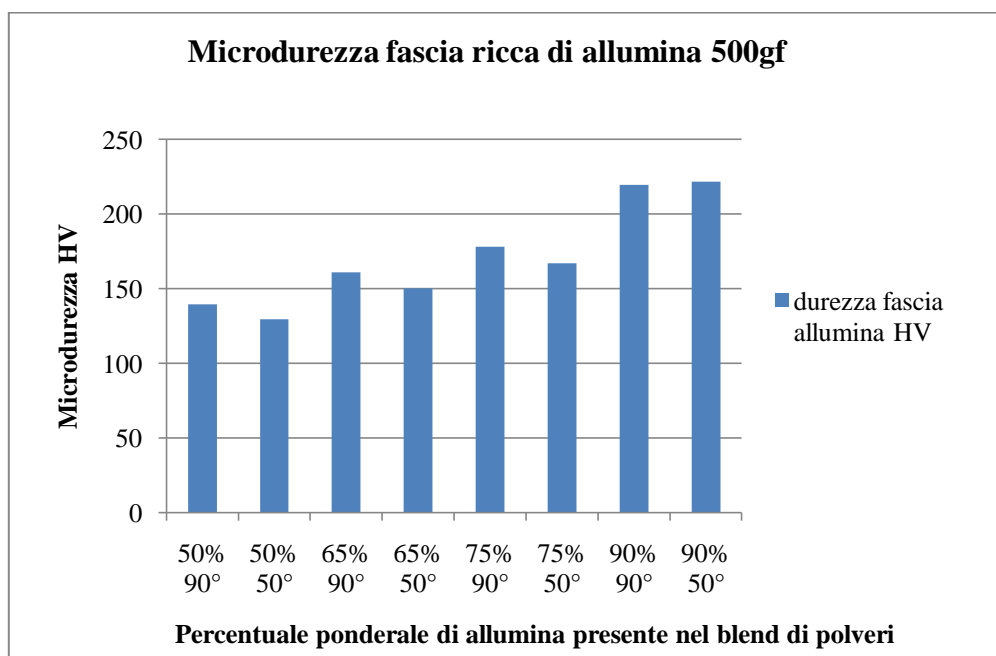


Grafico 4.3.3: durezza media delle fasce ricche di allumina al variare dei parametri di deposizione

Si ottiene un risultato analogo a quello espresso dal grafico 1, ovvero che la percentuale di allumina nelle polveri da depositare influenza radicalmente il quantitativo di particelle ceramiche che vengono inglobate nel coating, e che il rafforzamento dipende esclusivamente da questo valore.

4.4 CALCOLO DELLA QUANTITÀ DI ALLUMINA INGLOBATA NEL COATING

La quantità di allumina all'interno del coating è un parametro importante in grado di influenzare molte proprietà del coating stesso, come nel caso della microdurezza. Si è cercato di darne una stima, perlomeno relativa, utilizzando l'analisi di immagine; in particolare si è usufruito del programma ImageJ. Non sono state svolte analisi sperimentali su base ponderale, non è perciò possibile comparare i risultati dell'analisi d'immagine, che hanno solo valore relativo alle immagini considerate. Con questo sono state analizzate le immagini riportate in figura 4.4.1.

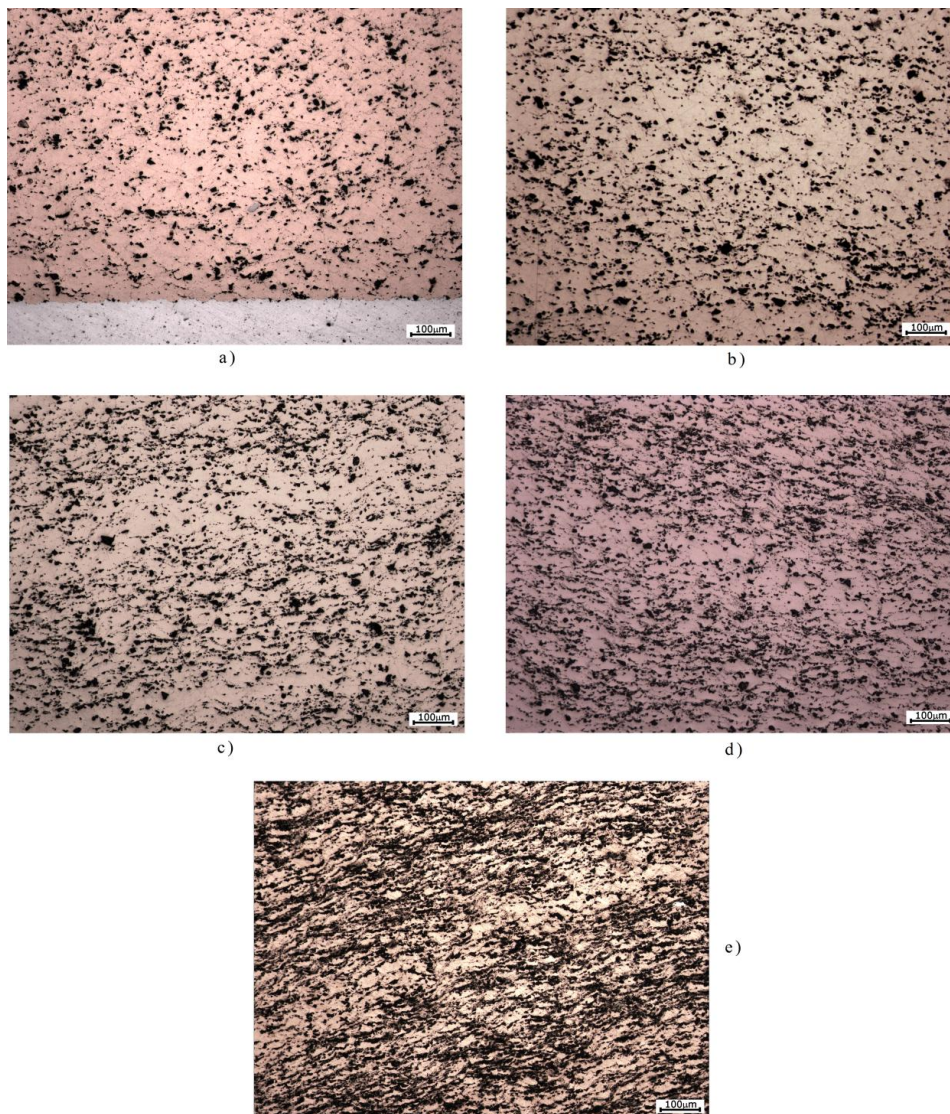


Figura 4.4.1: micrografie analizzate con ImageJ

Ovvero sono state analizzati i coating di tutte le diverse composizioni di polveri.

L'analisi di immagine consiste nell'eseguire un conteggio dei pixel che compongono le particelle di allumina. Nelle micrografie l'allumina è di colore scuro, generalmente compresa nella gamma dei grigi; si è deciso allora di rendere le micrografie di figura 4.4.1 in bianco e nero, allo scopo di

discriminare più facilmente il bordo delle particelle di allumina. Le eventuali porosità però, con questo metodo, verranno conteggiate come particelle di allumina.

Il bordo di una particella di ceramico è pertanto costituito da una gradazione di grigi e la scelta di uno di questi determina la grandezza fisica della particella. La difficoltà di questa analisi è per l'appunto la scelta della *soglia*, la scelta cioè dell'intervallo di gradazioni di grigio all'interno del quale si vuole effettuare il conteggio dei pixel che corrisponderà alla quantità di allumina presente nella micrografia. A tal proposito sono stati eseguiti due conteggi con due differenti soglie, allo scopo anche di capire quanto questo parametro influenza il risultato del conteggio. Si riportano i risultati ottenuti nei grafici 4.4.1 e 4.4.2.

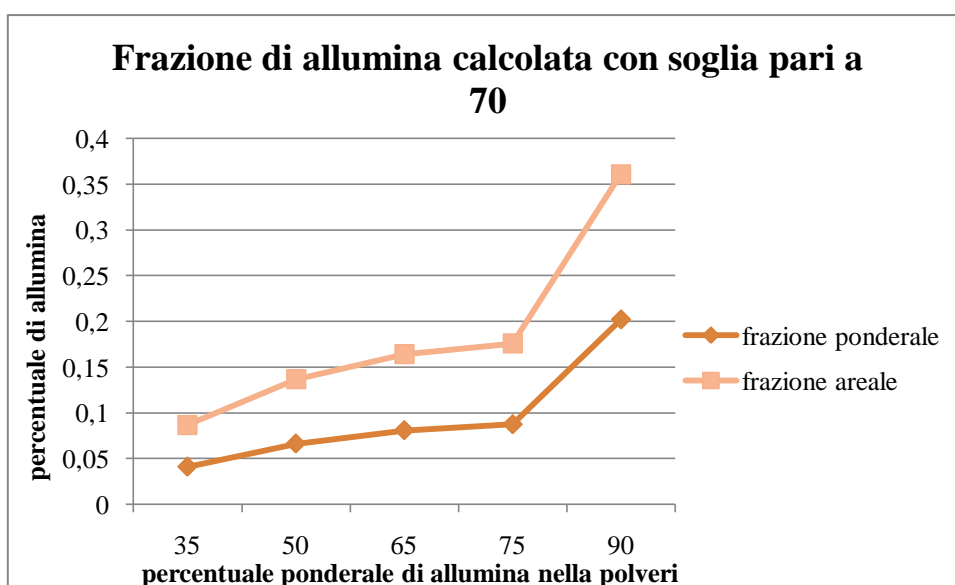


Grafico 4.4.1: frazione ponderale e areale calcolata da ImageJ

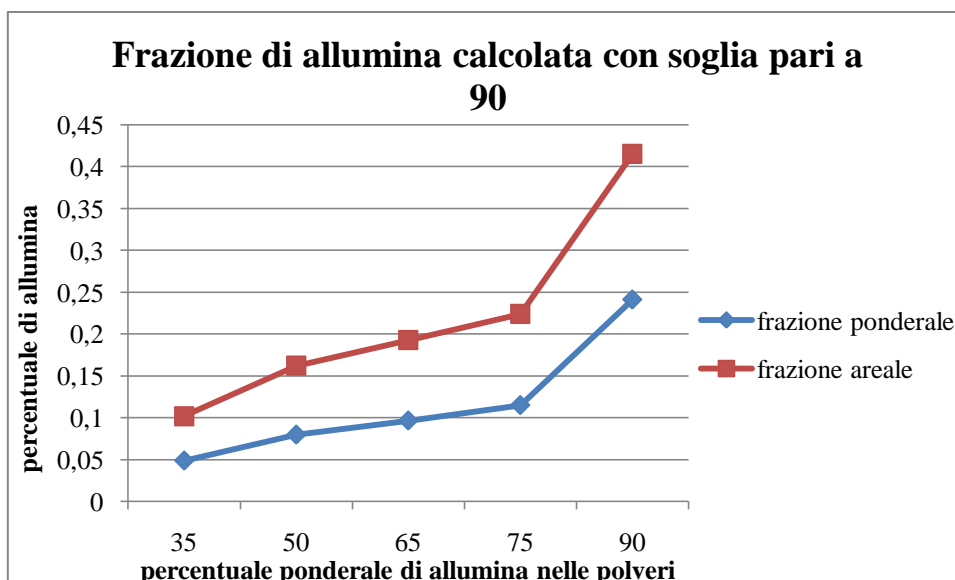


Grafico 4.4.2: frazione ponderale e areale calcolata da ImageJ

Nei grafici sopra sono riportate la frazione areale, relativa ai pixel totali delle micrografie, e la frazione ponderale calcolata usando le densità del rame e dell'allumina. La frazione ponderale è definita per unità di lunghezza, essendo calcolata a partire dalla frazione areale e non volumetrica. I grafici hanno un andamento molto simile e mostrano qualitativamente come il contenuto di allumina nel deposito aumenti all'aumentare della percentuale di allumina nelle polveri. Ad esempio si stima che per il coating ottenuto con il blend 90% wtAl₂O₃-10% wt Cu (figura 4.4.1 e)), la frazione volumetrica di allumina sia compresa tra 0,35 e 0.4.

4.5 TEST DI ADESIONE

Come ulteriore caratterizzazione dei coating depositati è stata effettuata un'analisi dinamometrica di adesione secondo il test normato ASTM C633.

Per questa prova sono stati realizzati dei depositi appositi di forma cilindrica, con diametro di circa 2,5cm e altezza di un millimetro. I blend utilizzati per questi campioni sono il 50% wt Al_2O_3 -50%Cu, il 75% wt Al_2O_3 -25%Cu e il 90% wt Al_2O_3 -10%Cu.

I campioni realizzati sono stati poi incollati a due supporti filettati in modo tale da poter essere fissati alla morsa del dinamometro, e quindi è stata applicata la forza per romperli.

I risultati di questo test sono riportati in tabella 4.5.1:

% Al_2O_3 nel blend	MPa	Inclinazione ugello	Note
50%	30,9	90°	Cedimento della colla
50%	24,1	90°	Cedimento della colla
50%	32,5	90°	Cedimento della colla
75%	29,7	90°	Cedimento della colla
75%	33,6	90°	Cedimento della colla
75%	37,8	90°	Cedimento della colla
75%	30,7	50°	Cedimento della colla
75%	31,4	50°	Cedimento della colla
75%	31,7	50°	Cedimento della colla
90%	15,7	90°	Cedimento della colla
90%	36	90°	Cedimento della colla
90%	30,1	90°	Cedimento della colla

Tabella 4.5.1

Questo test di adesione non ha fornito valori relativi alla reale tenuta dei coating; il cedimento in tutti i casi infatti è stato della colla e non del coating; la colla secondo le specifiche tecniche del produttore avrebbe dovuto cedere per stress superiori a 80MPa. Da questa serie di dati si può solamente dedurre che i coating di rame e allumina possono sostenere sforzi tensili superiori a 37,8MPa, ovvero il massimo tra i dati ottenuti. Il test è stato ripetuto, utilizzando gli stessi campioni (esclusi quelli ottenuti dal blend al 90%wt di allumina), cercando di migliorare l'adesione della colla. Qualitativamente non ci sono stati cambiamenti, il cedimento per tutti i campioni è stato della colla; quantitativamente però la rottura è avvenuta per valori di tensione sensibilmente più elevati compresi tra 65MPa e 70MPa. Va detto per confronto che in letteratura il valore medio di rottura per coating di rame è di circa 40MPa [14].

CONCLUSIONI

Nell'ambito del presente lavoro sono stati depositati e studiati coating di cinque blend di polveri di rame e allumina, differenti nella percentuale ponderale di allumina al loro interno.

Dai dati raccolti emergono le seguenti considerazioni:

- La microstruttura dei coating risulta differente a seconda dell'angolo di deposizione. I rivestimenti realizzati con ugello perpendicolare sono in genere compatti e presentano un livello di porosità molto basso. I depositi ottenuti con angolo di deposizione di 50° presentano invece una struttura orientata e, in relazione a questa caratteristica, si riscontrano relativamente ampie zone di porosità dovute da effetti di mascheramento.
In ogni coating, indipendentemente dall'angolo di deposizione, si può osservare che le polveri metalliche di rame hanno subito estesa deformazione plastica presentando buone adesione al substrato e alle altre particelle di rame.
- L'aumento della quantità di allumina nelle polveri comporta un maggior quantitativo di allumina inglobata nella matrice di rame. Inoltre non si riscontra per nessun blend la formazione di agglomerati di particelle ceramiche. Si nota piuttosto la tendenza di queste a frantumarsi, probabilmente in seguito all'urto con il materiale già depositato o all'impatto su di esse di altre particelle ceramiche.
- La presenza di allumina nel coating ha incrementato notevolmente la microdurezza media dei coating. Si riassume brevemente: per i coating depositati con 90° di angolo di spruzzatura, da blend con 35% wt Al_2O_3 - 65% Cu la microdurezza media è di 127 $\text{HV}_{0,5}$, da blend con 50% wt Al_2O_3 - 50% Cu la microdurezza media è di 131 $\text{HV}_{0,5}$, da blend con 65% wt Al_2O_3 - 35% Cu la microdurezza media è di 143 $\text{HV}_{0,5}$, da blend con 75% wt Al_2O_3 - 25% Cu la microdurezza media è di 153 $\text{HV}_{0,5}$, da blend con 90% wt Al_2O_3 - 10% Cu la microdurezza media è di 197 $\text{HV}_{0,5}$. È evidente che l'azione di rinforzo è quasi esclusivamente dovuta al quantitativo di allumina presente nel coating.

La distribuzione delle particelle ceramiche però non omogenea, in tutti i coating si possono notare fasce orientate e parallele a prevalenza di rame e fasce in cui è presente anche l'allumina, e ciò influenza non poco le caratteristiche di microdurezza. Ciò risulta chiaro osservando i dati relativi alla fascia con maggior presenza di rame e alla fascia in cui è presente anche l'allumina. Prendendo in esame i coating del blend con più percentuale di allumina, per la prima la microdurezza media risulta essere 147 $\text{HV}_{0,5}$, mentre per la seconda 220 $\text{HV}_{0,5}$.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Papyrin, A., Kosarev, V., Klinkov, S., Alkhimov, A. and V. Fomin: Cold Spray Technology. Elsevier (2007).
- [2] Champagne, V.K.:The Cold Spray Materials Deposition Process: Fundamentals and Applications. CRC Press (2007).
- [3] Dykhuizen, R.C. and M.F. Smith: Gas Dynamic Principles of ColdSpray. J. Therm. Spray Technol., 7 (1998), p 205-212.
- [4] Grujicic M, Zhao C L, Tong C, Derosset W S and Helfritch D: Analysis of theImpact Velocity of Powder Particles in the Cold-gas Dynamic-spray Process. Mater. Sci. Engng A, 368 (2004), p 222–230.
- [5] Tobias Schmidt, Hamid Assadi, Frank Gärtner, Horst Richter, Thorsten Stoltenhoff, Heinrich Kreye, and Thomas Klassen: From Particle Acceleration to Impactand Bonding in Cold Spraying. J. Thermal Spray Technol. 18 (2009), p 794-808.
- [6] T. Schmidt, F. Gaertner, and H. Kreye: New Developments in Cold Spray Based on Higher Gas and Particle Temperatures. J. Thermal Spray Technol. 15 (2006), p 488-494.
- [7] Tobias Schmidt, Frank Gärtner, Hamid Assadi, Heinrich Kreye: Development of a generalized parameter window for cold spray deposition. Acta Mater., 54 (2006), p 729-742.
- [8] C.P. Donaldson, R.S. Snedeker: Mean properties of free and impinging Jets. J. Fluid Mech. 45 (1971), p 281-319.
- [9] D.L. Gilmor, R.C. Dykhuizen, R.A. Neiser, T.J. Roemer, and M.J. Smith: Particle Velocity and Deposition Efficiency in the Cold Spray Process. J. Therm. Spray Technol., 8 (1999), p 576-582.
- [10] Hamid Assadi, Frank Gärtner, Thorsten Stoltenhoff , Heinrich Kreye: Bonding mechanism in cold gas spraying. Acta Materialia 51 (2003), p 4379–4394.
- [11] Chang-Jiu Li, Wen-Ya Li, and Hanlin Liao: Examination of the Critical Velocity for Deposition of Particles in Cold Spraying. J. Thermal Spray Technol. 15 (2006), p 212-222.
- [12] R.C. Dykhuizen: Optimizing the cold spray process. In: International Thermal Spray Conference and Exhibition, May 5–8, Orlando, 2003, Florida, USA.
- [13] T. Stoltenhoff, H. Kreye, H.J. Richter, H. Assadi. In : Thermal Spray 2001- New Surfaces for a New Millenium. ASM International (2001).
- [14] T. Stoltenhoff, H. Kreye, and H.J. Richter: An Analysis of the Cold Spray Process and Its Coatings. J. Therm. Spray Technol., 11 (2002), p 542-550.
- [15] Grujicic M, Saylor J R, Beasley D E, Derosset W S and Helfritch D.: Computational Analysis of the Interfacial Bonding Between Feed Powder Particles and the Substrate in the Cold-gas Dynamic-spray Process. Appl. Surf. Sci.,219 (2003), p 211–227.
- [16] Grujicic M, Zhao C L, Derosset W S and Helfritch D.: Adiabatic Shear Instability based Mechanism for Particle/Substrate Bonding in the Cold-gas Dynamic-spray Process. Mater. Des., 25 (2004), p 681–688.
- [17] Van Steenkiste T H, Smith J R and Teets R E.: Aluminum Coatings Via Kinetic Spray With Relatively Large Powder Particles. Surf. Coat. Technol., 154 (2002), p 237–251.
- [18] T. Stoltenhoff, C. Borchers, F. Gärtner, H. Kreye: Microstructures and key properties of cold-sprayed and thermally sprayed copper coatings. Surface & Coatings Technology 200 (2006), p 4947 – 4960.

- [19] Wenya Li, Xueping Guo, Min Yu, Hanlin Liao, and Christian Coddet: Investigation of Impact Behavior of Cold-Sprayed Large Annealed Copper Particles and Characterization of Coatings . *J. Therm. Spray Technol.*, 20 (2011), p 252-259.
- [20] Tokarev A O.: Structure of Aluminum Powder Coatings Prepared by Cold Gas Dynamic Spraying. *Met. Sci., Heat. Treat.*, 35 (1996), p 136–139.
- [21] El-Sobky H.: Mechanics of Explosive Welding. Chapter 6 in *Explosive Welding, Forming and Compaction*. Applied Science Publishers (1983).
- [22] Silvano Rech, Andrea Trentin, Simone Vezzù, Jean-Gabriel Legoux, Eric Irissou, and Mario Guagliano: Influence of Pre-Heated Al 6061 Substrate Temperature on the Residual Stresses of Multipass Al Coatings Deposited by Cold Spray. *J. Therm. Spray Technol.*, 20 (2011), p 243-251
- [23] C. Borchers, F. Gärtner, T. Stoltenhoff, H. Kreye: Formation of persistent dislocation loops by ultra-high strain-rate deformation during cold spraying. *Acta Mater.*, 53(2005), p 2991-3000.
- [24] C. Borchers, F. Gärtner, T. Stoltenhoff, H. Assadi, H. Kreye. Microstructural and Macroscopic Properties of Cold Sprayed Copper Coatings. *J. Appl. Phys.*, 93(12), 2003, p 10064-10070.
- [25] Saden H. Zahiri, Darren Fraser, Stefan Gulizia, and Mahnaz Jahedi: Effect of Processing Conditions on Porosity Formation in Cold Gas Dynamic Spraying of Copper. *J. Therm. Spray Technol.*, 15 (2006), p 422- 430.
- [26] Mccune R C, Donlon W T, Cartwright E L, Papyrin A N, Rybicki E F and Shadley J R: Characterization of Copper and Steel Coatings Made by the Cold Gas-Dynamic Spray Method. in *Thermal Spray: Practical Solution for Engineering Problems*. ASM International.(1996).
- [27] LI Gang, WANG Xiao-fang, LI Wen-ya: Effect of different incidence angles on bonding performance in cold spraying. *Trans. Nonferrous Met. SOC. China*, 17(2007) ,1 16-1 2 I
- [28] K. Binder, J. Gottschalk, M. Kollenda, F. Gärtner, and T. Klassen: Influence of Impact Angle and Gas Temperature on Mechanical Properties of Titanium Cold Spray Deposits. *J. Therm. Spray Technol.*, 20 (2011), p 234-243.
- [29] Peter C. King, Saden H. Zahiri and Mahnaz Jahedi: Microstructural Refinement within a Cold-Sprayed Copper Particle. *Metallurgical And Materials Transactions A*, 40 (2009), p 2115-2123.
- [30] Wen-Ya Li, Chang-Jiu Li: Effect of annealing treatment on the microstructure and properties of cold-sprayed Cu coating. *J. Thermal Spray Technol.*, Vol.15(2) (2006), p 206-211.
- [31] A. Rezaeian, R. Chromik, S. Yue, E. Irissou, J.-G.Legoux: Characterization of cold-sprayed Ni, Ti and Cu coating properties for their optimizations. *Proceedings of ITSC 2008*, p.32.
- [32] S. Rech, A. Trentin, V. Stoyanova, S. Vezzù,: Study of copper and copper/alumina coldsprayed deposits. *ITSC 2008 Proceeding on CD-ROM*.