

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI TECNICA E DI GESTIONE DEI SISTEMI INDUSTRIALI

Corso di laurea in Ingegneria dell'Innovazione del Prodotto

Tesi di laurea

Cold spray: deposizione e caratterizzazione di rivestimenti in lega di alluminio 2024 per la riparazione di componenti aeronautici

Relatore: Prof. Franco Bonollo

Correlatore: Dott. Simone Vezzù

Laureando: Mattia Pozzobon

Matricola: 1019553

Anno Accademico 2012/2013

SOMMARIO

In questa trattazione si studia la tecnica di deposizione cold spray, allo scopo di determinare i parametri di processo tali per cui si possano ottenere dei rivestimenti idonei alla riparazione di danni superficiali a partire da polveri in lega di alluminio 2024 su componenti aeronautici costituiti della stessa lega.

Si sono effettuate delle deposizioni a parità di spessore su diversi substrati cambiando i parametri di processo al fine di indurre condizioni diverse in grado di favorire ampie deformazioni delle polveri in seguito all'impatto con il substrato.

I "coating" realizzati si sono caratterizzati microstrutturalmente al microscopio ottico, a scansione elettronica, tramite prove di microdurezza Vickers e analisi di immagine per determinare fattori adimensionali in grado di restituire informazioni riguardanti il grado di deformazione delle polveri costituenti il coating. Inoltre si sono effettuate prove di trazione su appositi provini, allo scopo di determinare il valore della tensione di rottura per cedimento adesivo del coating dal substrato. In quest'ultima prova, i valori obiettivo fissati a priori non sono stati superati, si ritiene pertanto che le analisi saranno in futuro ripetute, variando i parametri di processo.

INDICE

SOMMARIO	3
Lista delle figure	7
Lista delle tabelle	15
INTRODUZIONE	17
1. CAPITOLO 1: PROCESSO DI DEPOSIZIONE COLD SPRAY	19
1.1 Fluidodinamica	22
1.1.1 Modello isoentropico del flusso di gas.....	24
1.1.2 Velocità delle particelle.....	26
1.2 Meccanismi di adesione	32
1.3 Velocità critica	39
1.4 Caratteristiche e limitazioni del cold spray	47
1.4.1 Caratteristiche dei rivestimenti ottenuti per thermal spray.....	47
1.4.2 Caratteristiche dei rivestimenti ottenuti tramite cold spray.....	49
1.5 Riparazione di danni superficiali con il processo cold spray	52
2. CAPITOLO 2: LE LEGHE DI ALLUMINIO	55
2.1 L'alluminio e le sue leghe	55
2.1.1 Designazione delle leghe di alluminio e relative principali caratteristiche	60
2.1.2 Designazione dei trattamenti.....	65
2.1.3 Lega 2024.....	66
3. CAPITOLO 3: DEPOSIZIONE E ANALISI DEI DATI SPERIMENTALI	69
3.1 Attrezzature e materiali	69
3.1.1 Impianto cold spray.....	69

3.1.2	Analisi delle polveri e del substrato.....	75
3.2	Descrizione del metodo di deposizione.....	76
3.3	Caratterizzazione microstrutturale.....	83
3.3.1	Analisi microstrutturale al microscopio ottico.....	85
3.3.2	Analisi microstrutturale al microscopio elettronico SEM.....	93
3.3.3	Analisi di microdurezza Vickers.....	98
3.3.4	Attacco chimico e analisi di immagine.....	106
3.4	Caratterizzazione meccanica: prova di adesione.....	119
3.4.1	Risultati della prova di adesione.....	121
4.	CAPITOLO 4: CONCLUSIONE.....	129
	BIBLIOGRAFIA.....	139

LISTA DELLE FIGURE

1.1 Configurazioni dell'impianto cold spray[2].....	21
1.2 Rappresentazione schematica del processo cold spray[3].....	21
1.3 Sezione schematica di un generico ugello De Laval connesso alla precamera di miscelazione. In particolare il tratto "a" è convergente, il tratto "b" è divergente, " S_0D " è detto stand of distance [4].....	22
1.4 Profilo della velocità delle particelle in un processo di plasma spray al variare del numero di Mach misurate a due diverse distanze dall'uscita dell'ugello[6].....	28
1.5 Comparazione tra dati sperimentali e risultati numerici del profilo di velocità al variare della dimensione delle particelle di rame e alluminio. $L = 100$ mm , $P_0 = 2,0$ MPa [2].....	30
1.6 Schematizzazione e fotografia istantanea dell'impatto di un flusso di gas in regime supersonico su di un substrato piatto di dimensioni infinite. z_w è lo spessore dello strato di gas ad alta pressione, z_0 è la distanza tra il substrato e la sezione terminale dell'ugello, h è il diametro della sezione d'uscita dell'ugello [1].....	31
1.7 Simulazione della velocità delle particelle in rame, gas a 2,5 MPa a temperatura di 700 K, al variare del loro diametro per mezzo dell' ugello De Laval [8].....	32
1.8 Evoluzione temporale in seguito all'impatto a 550 m/s di una particella sferica di rame di 25 μ m di diametro e del substrato in rame durante la collisione a vari istanti: a)4,4 ns; b)13,2 ns; c) 22,0 ns; d) 30,8 ns [10].....	35

1.9	Curve sforzo-deformazione per un tipico metallo che incrudisce in condizioni isotermitiche; per un metallo che rammolisce in condizioni adiabatiche ed un metallo che è sottoposto ad "adiabatic shear localization"[10].....	36
1.10	Kelvin-Helmoltz instability in flussi tangenziali stratificati [11].....	37
1.11	Rappresentazione schematica dell'evoluzione della shear instability tra le particelle ed il substrato con evidenza della formazione di vortici e sovrapposizioni di materiale [2].....	38
1.12	Efficienza di deposizione per particelle di: alluminio(1), rame(2), nickel(3) e zinco(4) accelerate da una miscela di aria ed elio a temperatura ambiente[2].....	40
1.13	Immagine della distribuzione radiale di particelle di rame spruzzate su di un substrato di rame, secondo le condizioni di processo A,B e C[14].....	41
1.14	Velocità critica di impatto per polveri di 25µm, calcolata per diversi materiali tramite l'equazione (1.22). La parte di colonna colorata in grigio scuro rappresenta l'intervallo di incertezza conseguente ai dati disponibili per ciascun materiale[13].....	42
1.15	Velocità di erosione per diversi materiali, calcolata con l'equazione (1.22) per dimensione delle polveri di 25µm. La porzione in grigio scuro rappresenta l'incertezza[13].....	43
1.16	Velocità delle particelle al variare della temperatura di impatto, si noti la finestra di spruzzabilità (Window of Sprayability: WS) e le condizioni ottimali di impatto delle particelle [13].....	44

1.17	Velocità critica e velocità d'impatto al variare della dimensione delle particelle, distribuzione ottimale della dimensione delle particelle[13].....	45
1.18	Evolzioni al variare del tempo di: (a) velocità di deformazione equivalente; (b) deformazione plastica equivalente; (c) temperatura; (d) stress normale equivalente per un particella di 25µm di rame e substrato modellati agli elementi finiti in rame per diverse velocità di impatto [10]...	46
1.19	Tipica struttura lamellare di un rivestimento ottenibile da un generico processo di thermal spray [7].....	48
1.20	Comparazione tra due rivestimenti in rame ottenuti con le stesse polveri: a) rivestimento ottenuto con processo plasma spray in aria, le porosità pari circa al 5% corrispondono alle aree evidenziate di nero, mentre gli ossidi sono evidenziati dalle aree in grigio scuro;b) deposito ottenuto tramite cold spray in aria, la percentuale di porosità <1% e la percentuale di ossidi < 0,3% [2].....	50
2.1	Curve tensione specifica-deformazione per alcuni materiali[19].....	57
2.2	Principali elementi in lega e classificazione delle principali leghe.....	60
2.3	Strutture interne di mezzi aeronautici: parti estruse e lamiere delle serie 2xxx, come ad esempio 2024 o 2124[18].....	62
2.4	Estrusi strutturali interni alle carrozze ferroviarie, tipicamente realizzati con le serie 6xxx o 2xxx[18].....	64
2.5	Tabella riportante alcune leghe della serie 2xxx e percentuali di elementi in lega. È evidenziata in giallo la riga riguardante la composizione della lega 2024[18].....	66

2.6	Distribuzione di fase allo stato solido di un sistema Al-Cu-Mg [23].....	68
3.1	Impianto cold spray Kinectic® 4000/47 presente nei laboratori Nanofab di Veneto Nanotech: 1) pannello di controllo; 2) feeder delle polveri; 3) preriscaldatore del gas; 4) pistola.....	70
3.2	Connessione delle condotte del flusso primario e secondario alla gun.....	72
3.3	Braccio meccanico MOTOMAN HP20.....	73
3.4	Stanza dedicata al processo cold spray, in particolare: cappa aspiratrice.....	73
3.5	Contenitore delle polveri aspirate dalla cappa.....	74
3.6	Percentuale degli elementi in lega nelle polveri AMS4152M.....	75
3.7	Immagine realizzata al microscopio elettronico con il SE detector (rilevatore elettroni secondari) ad un ingrandimento di 1000X di polveri in lega AMS4152M utilizzate nel processo di deposizione.....	76
3.8	Traiettoria utensile sovrapposta ad una tipica sagoma di un provino.....	78
3.9	Curve spessore-velocità ricavate per 5 diverse feed rate, con polveri TLS 2024, i parametri di processo sono visibili in tabella 3.1.....	81
3.10	Provini sezionati ed inglobati in cilindri di resina fenolica, lucidati e lappati.....	84
3.11	Ingrandimento a 50X di un provino piano il cui coating è stato realizzato a partire da 0,5 RPM di velocità del disco di regolazione del flusso di polveri, substrato e polveri a temperatura ambiente.....	86
3.12	Distacco del coating in prossimità del bordo. Ingrandimento a 50X, provino realizzato con feed rate di 1,5 RPM e polveri fredde.....	87

- 3.13** Distacco del coating in prossimità del bordo. Ingrandimento a 50X, provino realizzato con feed rate di 3,5 RPM e polveri calde.....87
- 3.14** Immagine realizzata con un ingrandimento di 500X localizzata in una porzione prossima alla superficie del coating in un provino prodotto tramite una feed rate di 3,5 RPM e polveri calde. Si notano porosità presenti all'interfaccia tra le particelle dovute ad un modesto effetto di martellamento meccanico.....88
- 3.15** Immagine a 500X relativa ad un coating realizzato ad una feed rate di 1,5 RPM. Si nota in primo piano una particella originariamente sferica, poco deformata e poco coesa al coating sottostante.....89
- 3.16** Immagine a 50X di 2 coating sezionati dallo stesso provino realizzato ad una feed rate di 1RPM e stessa procedura di lappatura. a) sezione prossima al bordo del provino, si nota il coating totalmente distaccato; b) sezione in una porzione centrale del provino, coating adeso.....90
- 3.17** Immagine, scattata a 200X, dell'interfaccia tra coating e substrato per un provino realizzato con feed rate di 5 RPM. Da notare l'alternanza tra zone adese e cricche.....90
- 3.18** Immagine realizzata a 500X sull'interfaccia tra coating e substrato di un provino caratterizzato da feed rate = 3,5 RPM, polveri calde, substrato a 150°C. Si noti l'interfaccia perfettamente adesa.....91
- 3.19** Immagine con ingrandimento a 200X del coating di un provino realizzato tramite una feed rate di 0,5 RPM e polveri fredde.....92
- 3.20** Immagine con ingrandimento a 500X del coating di un provino realizzato tramite una feed rate di 0,5 RPM e polveri fredde.....92

3.21	Interfaccia tra coating e substrato per un provino realizzato tramite una feed rate di 3,5 RPM, si nota in maniera marcata la linea di separazione netta nella zona non adesa a sinistra e la continuità interfacciale nella parte a destra.....	94
3.22	Interfaccia tra coating e substrato per un provino realizzato ad una feed rate di 3,5 RPM, polveri fredde.	95
3.23	Spettri sovrapposti delle analisi relative alla fase chiara e alla fase scura.....	97
3.24	Caratteristiche geometriche e procedura della prova di microdurezza.....	99
3.25	Due indentazioni all'interfaccia tra coating e substrato: a) effettuata su provino realizzato tramite 3,5 RPM del disco di regolazione del flusso e a polveri calde, non si nota l'innescio di cricche in seguito all'indentazione; b) indentazione effettuata su coating realizzato tramite 1 RPM a polveri calde, con evidente distaccamento del coating.....	100
3.26	Istogramma della durezza media e deviazione standard per ciascun provino.....	102
3.27	Andamento della durezza del coating in direzione longitudinale rispetto all'interfaccia con il substrato.....	103
3.28	Indentazione eseguita su provino 5 contrassegnata da cedimento coesivo a causa di porosità adiacenti.....	104
3.29	Indentazione al quale apice si nota la formazione di una cricca.....	105
3.30	Durezza trasversale dall'interfaccia alla superficie del coating ogni 80 μm sul provino 4.....	105

3.31	Ingrandimento a 50X del coating del provino 1, successivamente alla sottoposizione dell'attacco chimico.....	108
3.32	Ingrandimento a 200X della superficie del coating del provino 1 successivamente all'attacco chimico.....	108
3.33	Ingrandimento a 500X della superficie del coating del provino 1 successivamente all'azione dell'attacco chimico.....	109
3.34	Immagine originale. Feed rate 1 RPM, polveri fredde.....	110
3.35	Immagine elaborata. Feed rate 1RPM, polveri fredde.....	110
3.36	Ingrandimento a 50X della superficie del coating del provino 3 trattata tramite attacco chimico.....	111
3.37	Ingrandimento a 200X della superficie del coating del provino 3 trattata tramite attacco chimico.....	112
3.38	Ingrandimento a 500X della superficie del coating del provino 3 trattata tramite attacco chimico.....	112
3.39	Immagine originale. Feed rate 3,5 RPM, polveri fredde.....	113
3.40	Immagine elaborata. Feed rate 3,5 RPM, polveri fredde.....	113
3.41	Ingrandimento a 50X della superficie del coating del provino 6 trattata tramite attacco chimico.....	114
3.42	Ingrandimento a 200X della superficie del coating del provino 6 trattata tramite attacco chimico.....	115
3.43	Ingrandimento a 500X della superficie del coating del provino 6 trattata tramite attacco chimico.....	115

3.44	Immagine originale. Feed rate 3,5 RPM, polveri calde, substrato a 150°C.....	116
3.45	Immagine elaborata. Feed rate 3,5 RPM, polveri calde, substrato a 150°C.....	116
3.46	Istogramma che riporta i risultati relativi all'analisi dell' indice di rotondità delle particelle formanti il coating, per i provini considerati.....	117
3.47	Istogramma che riporta i risultati relativi all'analisi del rapporto larghezza/altezza delle particelle formanti il coating, per i provini considerati.....	118
3.48	Schema di assemblaggio del provino a bottone sui due codoli filettati per la prova di adesione.....	120
3.49	Macchina di trazione INSTRON 4507.....	121
3.50	Istogramma riassuntivo dei dati relativi alla rottura per adesione...	123
3.51	Istogramma riassuntivo dei dati relativi alla rottura per adesione per 5 diverse tipologie di provini considerati.....	125
3.52	Istogramma relativo agli errori percentuali, di ciascuna tipologia di provino, calcolati rispetto il valore medio della tensione di rottura per cedimento adesivo.....	127

LISTA DELLE TABELLE

1.1	Simboli e relativi significati della eq (1.22).....	42
3.1	Parametri di processo e relativo spessore del rivestimento.....	79
3.2	Risultato delle analisi agli EDX delle fasi chiare e delle fasi scure.....	96
3.3	Risultati delle analisi relative al substrato.....	98
3.4	Risultati dell'analisi di microdurezza in direzione longitudinale.....	101
3.5	Provini soggetti ad attacco chimico del coating.....	106
3.6	Analisi comparativa tra immagine originale ed immagine elaborata.....	110
3.7	Risultati totali di indice rotondità e rapporto larghezza/altezza del provino1.....	111
3.8	Tabella 3.8: comparazione tra immagine originale ed immagine elaborata dal software.....	113
3.9	Risultati delle analisi di indice di rotondità e rapporto larghezza/altezza per il provino 3.....	114
3.10	Comparazione tra immagine originale ed immagine elaborata.....	116
3.11	Risultati delle analisi di indice di rotondità e rapporto larghezza/altezza per il provino 6.....	117
3.12	Caratteristiche dei provini sottoposti a prova meccanica di adesione.....	121
3.13	Risultati della prova di adesione per ciascun provino e risultati medi.....	122
3.14	Risultati prova di adesione per il provino 5.....	125
3.15	Espressione numerica degli errori percentuali calcolati rispetto il valore assoluto della tensione media di rottura per adesione.....	126

4.1	Ranking dei valori di durezza.....	132
4.2	Classifica del rapporto larghezza/altezza.....	133
4.3	Classifica della prova di adesione.....	134

INTRODUZIONE

Il campo di studio di questo elaborato verte sulla tecnica di deposizione "cold spray" scoperta nella metà degli anni '80 dal professor Anatolii Papyrin. Tale tecnica consiste nella realizzazione di un rivestimento perfettamente adeso su di un substrato a partire da polveri di misura micrometrica di natura metallica trascinate da un flusso di gas in condizioni supersoniche, che in seguito alla collisione con il substrato, subiscono elevate deformazioni che promuovono meccanismi di adesione.

Si ritiene che questa tecnica possa essere particolarmente adatta ad essere utilizzata per poter riparare componenti che denotino danni superficiali come cricche e scagliamenti di materiali dovuti ad usura o a corrosione.

In particolare il problema esaminato da questa tesi è rivolto al "repair" di componenti aeronautici costituiti in lega di alluminio 2024, che danneggiati superficialmente possono ritornare ad essere nuovamente impiegati grazie ad una efficace riparazione che verte a colmare tali difetti, evitando così la sostituzione ed i costi che ne derivano. Lo studio di ricerca è stato commissionato da una nota azienda aeronautica al laboratorio Nanofab di Veneto Nanotech di Marghera allo scopo di definire i parametri di processo ottimali tramite cui realizzare coating con caratteristiche conformi alle specifiche. I componenti presi in considerazione sono di natura non strutturale, in quanto il "coating" di riparazione non può possedere le medesime proprietà di un bulk material a causa della forte eterogeneità strutturale e morfologica che lo caratterizza.

L'analisi del problema è divisa, nel corpo della tesi, in tre capitoli principali seguiti dalla conclusione:

1. nel primo capitolo si esegue una ricerca bibliografica rivolta ad entrare nel dettaglio della teoria e delle criticità della tecnica, affrontando problemi come la fluidodinamica del gas all'interno dell'ugello De Laval, la determinazione dei meccanismi adesivi e lo studio dei fenomeni che si sviluppano nella particella e nel substrato al momento dell'impatto, lo studio della velocità critica di deposizione

attinta principalmente dal lavoro di Schmidt et al. Dalle nozioni riportate in bibliografia si è scoperto che il problema relativo alla riparazione di componenti aeronautici tramite tecnica cold spray è già stato affrontato, in particolare a causa della qualità maggiore, in termini di porosità e percentuali di ossido, dei coating ottenibili rispetto a quelli ottenuti a partire dalle più tradizionali tecniche di deposizione thermal spray.

2. Il secondo capitolo è volto ad eseguire una panoramica all'interno delle leghe d'alluminio, per poter comprendere meglio le proprietà associate a ciascuna lega, in particolare associate alla lega 2024 costituita in ordine decrescente in percentuale di Al, Cu(4,4%) e Mg (1,6%). Lo studio di ricerca commissionato è orientato a definire le proprietà dei coating realizzati a partire da polveri costituite da questa lega, si è ritenuto quindi fondamentale studiarne le caratteristiche.
3. Nel terzo capitolo viene presentato nel dettaglio il processo di deposizione eseguito in fase di produzione dei coating, presso l'impianto cold spray di Veneto Nanotech. In seguito vengono esposti i parametri tramite cui la qualità dei coating prodotti è stata analizzata ed i risultati delle tecniche di indagine. I coating si sono caratterizzati microstrutturalmente tramite analisi a microscopio ottico e a scansione elettronica, analisi di microdurezza e analisi verte a definire tramite parametri adimensionali il grado di deformazione delle particelle. Successivamente si sono caratterizzati da un punto di vista delle proprietà meccaniche, definendo il valore di tensione a rottura per cedimento adesivo del coating dal substrato.
4. Nella conclusione, viene riassunto il metodo di analisi e vengono commentati in visione riassuntiva i risultati ottenuti.

CAPITOLO 1

PROCESSO DI DEPOSIZIONE COLD SPRAY

“Il cold gas dynamic spray (o semplicemente cold spray) è un processo di applicazione di un rivestimento tramite l'esposizione di un substrato metallico o di un materiale dielettrico ad un flusso di polveri micrometriche(1-50 μm) accelerate dal flusso supersonico di un gas compresso”.

Anatolii Papyrin[1]

Il processo cold spray fu originariamente sviluppato nella metà degli anni ottanta dal "Khristionovich Institute of Theoretical and Applied Mechanics of Russian Academy of Science in Novosibirsk, Russia" dal professore Anatolii Papyrin ed i suoi colleghi mentre stavano studiando modelli soggetti ad un flusso bifase costituito da gas e particelle solide all'interno di una galleria del vento.

Essi depositarono con successo un'ampia porzione di metalli puri, leghe metalliche su diversi substrati di materiali diversi[2].

Dagli studi condotti dal professor Papyrin si è analizzata l'interazione tra le particelle solide con il substrato al variare della velocità di impatto: esiste una particolare velocità critica in cui si passa dal fenomeno di erosione del substrato da parte delle polveri, alla deposizione di quest'ultime in forma stabile sul substrato.

La dimensione delle polveri metalliche è micrometrica, essa varia dai 5 ai 100 μm [2], possono quindi essere accelerate agevolmente dal flusso di gas che può raggiungere velocità supersoniche grazie al particolare ugello “*de Laval*” convergente-divergente. Il gas (azoto o elio) è pressurizzato e mantenuto ad alta temperatura, ma molto al di sotto della temperatura di fusione del metallo di cui sono costituite le polveri, per poter

convertire il calore in energia cinetica.

La forma particolare dell'ugello nel tratto convergente aumenta la velocità del fluido gassoso, poiché a seguito di un progressivo restringimento di sezione, consegue un aumento di velocità, il gas raggiunge la velocità di propagazione del suono nel mezzo fluido in prossimità della sezione minima. Per aumentare ulteriormente la velocità è necessario farlo espandere nel tratto divergente, il fluido espande ed è quindi in grado di andare oltre alla velocità di propagazione del suono.

Le particelle sono trascinate dal gas e, successivamente alla collisione con il substrato, subiscono una forte deformazione plastica localizzata che promuove fenomeni adesivi. È importante sottolineare che si tratta di un processo in fase solida, in quanto le temperature di processo restano sempre al di sotto della temperatura di fusione del metallo o della lega di cui sono costituiti substrato e polveri.

In prima analisi le principali caratteristiche del processo sono di seguito elencate:

1. fase solida delle polveri e del substrato;
2. gas pressurizzato e riscaldato per aumentare l'energia cinetica;
3. velocità supersonica del fluido e delle particelle grazie all'ugello "de Laval";
4. collisione delle polveri sul substrato;
5. formazione di un rivestimento stabile sul substrato per deformazione plastica delle polveri.

Dato che il processo prevede la deformazione plastica delle particelle a seguito della collisione, ne consegue che le polveri debbano essere costituite di un materiale in grado di deformarsi sotto l'azione di uno sforzo, ciò riduce il campo di materiali utilizzabili a quelli duttili, come i metalli, escludendo materiali ceramici che per natura sono fragili, anche se esistono applicazioni eseguite con polveri di tipo "cermet" costituite di metallo e ossidi come allumina.

L'impianto del cold spray è solitamente costituito da un preriscaldatore del gas ad alta pressione, collegato ad una precamera dove il gas raggiunge la temperatura

effettivamente voluta; alla precamera è inoltre collegato tramite un condotto, il feeder delle polveri, infatti la miscelazione delle polveri con il gas avviene poco prima dell'imbocco dell'ugello supersonico. La "pistola", contenente la precamera, è installata su di un braccio meccanico, che durante il processo di deposizione movimenterà l'ugello secondo programmi prestabiliti. Esistono due varianti dell'impianto appena descritto:

- **stazionaria:** il feeder delle polveri è direttamente collegato con il gas ad alta pressione, questa configurazione è maggiormente adottata nei casi di impianto stazionario.
- **Portatile:** il feeder delle polveri è collegato con gas a bassa pressione, sistema tipicamente adottato nei casi di sistema portatile.

Uno schema delle due tipologie di impianto può esser visto nella seguente figura 1.1.

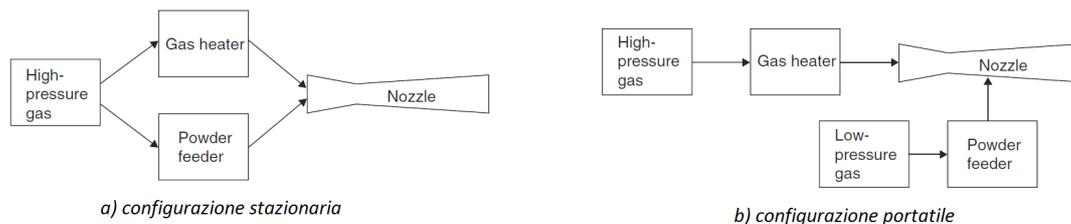


Figura 1.1: Configurazioni dell'impianto cold spray[2]

In figura 1.2 possibile apprezzare con maggior dettaglio lo schema riguardante la configurazione stazionaria.

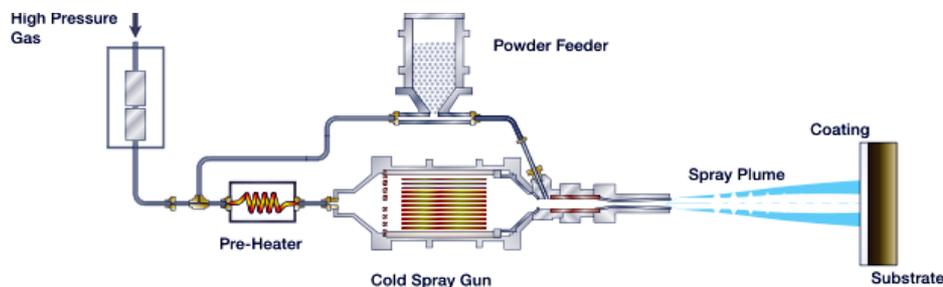


Figura 1.2: rappresentazione schematica del processo cold spray[3]

1.1 Fluidodinamica

La velocità del gas e delle polveri, assumono un carattere di primaria importanza nel processo cold spray, poichè i meccanismi di adesione sono strettamente legati alla velocità tramite cui le particelle collidono con il substrato, in particolare, studi sperimentali dimostrano che vengono a generarsi in determinate condizioni supersoniche, tipicamente superiori ai 500 m/s[2].

Affinchè le polveri riescano ad impattare sul substrato in maniera tale da poter favorire fenomeni adesivi, è necessario che vengano accelerate da un flusso di gas supersonico, assume primaria importanza quindi la fluidodinamica del gas di trascinamento.

Il flusso di gas in regime supersonico è generato da un ugello convergente-divergente detto " De Laval" dal nome dell'ingegnere svedese che lo brevettò nel 1889. Come si può notare dalla figura 1.3, la sezione longitudinale all'asse dell'ugello mostra un progressivo restringimento della sezione a partire dalla sezione di ingresso del flusso, muovendosi da sinistra verso destra, fino al raggiungimento di una sezione minima denominata sezione di gola, superato questo punto la sezione effettiva cresce progressivamente fino a terminare con la sezione finale di uscita.

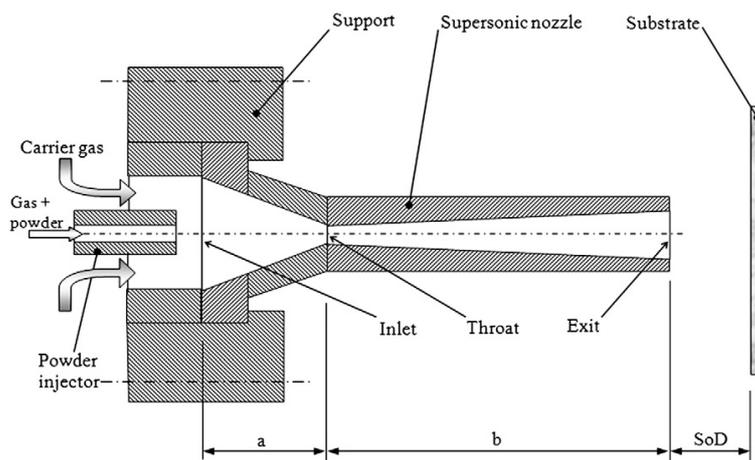


Figura 1.3 : sezione schematica di un generico ugello De Laval connesso alla precamera di miscelazione. In particolare il tratto "a" è convergente, il tratto "b" è divergente, "SoD" è detto stand of distance [4]

La particolare conformazione dell'ugello supersonico trova spiegazione nelle equazioni differenziali di Hugoniot[5], che descrivono il moto di un fluido comprimibile legando la sezione dell'ugello rispettivamente alla densità, alla velocità e alla pressione del fluido presenti all'interno del De Laval. Le equazioni sono state elaborate a partire da ipotesi di portata del fluido ed entropia costanti, poichè si considera un comportamento ideale in assenza di fenomeni dissipativi:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dA}{A} - (1 - M^2) \frac{d\rho}{\rho} = 0 \\ \frac{dA}{A} + (1 - M^2) \frac{dv}{v} = 0 \\ \frac{dA}{A} - (1 - M^2) \frac{dp}{\rho v^2} = 0 \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} (1.1) \\ (1.2) \\ (1.3) \end{array}$$

dove "M" è il numero di Mach definito come:

$$M = \frac{v_{gas}}{v_{suono}} \quad (1.4)$$

dove v_{suono} è la velocità di propagazione del suono all'interno del gas e v_{gas} è la velocità del gas, A è la sezione puntuale dell'ugello (la sezione interna, funzione della lunghezza dell'ugello), ρ è la densità del gas. L'equazione (1.4) si può anche scrivere:

$$M = \frac{v}{\sqrt{\gamma RT}} \quad (1.5)$$

dove R è la costante universale dei gas, T la temperatura assoluta e γ il coefficiente adiabatico definito come il rapporto tra calore specifico a pressione costante c_p ed il calore specifico a volume costante c_v :

$$\gamma = \frac{c_p}{c_v} \quad (1.6)$$

Dall'equazione (1.2) deriva che la velocità del gas nel tratto convergente ($dA/A < 0$) sia subsonica ovvero $M < 1$, mentre nel tratto divergente, a seguito dell'incremento della sezione dell'ugello in funzione della lunghezza, si ottiene che $dA/A > 0$, per equilibrare l'equazione il termine: $(1 - M^2) < 0$, ciò implica che la velocità del gas entri in regime supersonico: $M > 1$.

Dall'equazione (1.3) si deduce che nel tratto convergente il fluido subisce una compressione, mentre nel tratto divergente un'espansione. Il gas arriva a regime supersonico attraverso una previa compressione tramite cui raggiunge la velocità di propagazione del suono ($M=1$) in corrispondenza della sezione minima, ed una successiva espansione indotta nel tratto divergente.

Due ricercatori Dykhuzen e Smith[6] forniscono un modello fluidodinamico analitico del flusso del gas e delle particelle che consente di calcolare le velocità e le temperature all'interno dell'ugello a partire dalla geometria convergente-divergente e dalla pressione e temperatura relative all'ingresso del tratto convergente, rispettivamente P_0 e T_0 .

Alla base del modello vi sono le seguenti assunzioni:

- il processo si svolge in condizioni di isoentropia, si considera un caso ideale in assenza di fenomeni dissipativi e turbolenza;
- il flusso del gas non viene condizionato dalla presenza di polveri al suo interno;
- si assume che il gas abbia comportamento ideale e che i calori specifici c_p e c_v siano costanti al variare della temperatura, condizione generalmente valida nei parametri di processo;
- il flusso di gas è unidimensionale, ovvero l'analisi considera una velocità costante nella sezione, ignora gradienti di velocità che generalmente si verificano in prossimità degli strati limite a contatto con il bordo dell'ugello.

Queste assunzioni implicano delle semplificazioni, tuttavia analisi sperimentali che considerano il contributo di turbolenza e variazione dei parametri elencati, si discostano poco dai risultati analitici.

1.1.1 Modello isoentropico del flusso di gas

Si considera che il flusso abbia origine a partire da un'ampia camera, detta precamera, dove siano presenti una pressione ed una temperatura di stagnazione : P_0 e T_0 , si ritiene

inoltre che l'utente possa impostare a monte parametri di processo come T_0 e la portata di massa $\dot{m} = dm/dt$, variazione della massa nell'unità di tempo.

Il modello si basa sulle equazioni di Hugoniot per ricavare le condizioni termodinamiche in corrispondenza della gola, dell'ingresso del tratto convergente e lungo il tratto divergente.

In corrispondenza della sezione di gola, in base alle equazioni di Hugoniot, il numero di Mach = 1, questo valore risulta essere necessario per ottenere velocità supersoniche a valle dell'ugello, si possono determinare T^* , v^* , ρ^* e P^* del gas, dove l' "asterisco" si riferisce a tutti i parametri relativi alla sezione A^* di gola:

$$T^* = \frac{T_0}{1 + \frac{\gamma - 1}{2}} \quad (1.7)$$

In corrispondenza della sezione di gola $M = 1$, in base alla definizione di numero di Mach, ne consegue che $v_{suono} = v^*$. Legando la velocità del suono alle proprietà del mezzo si ottiene:

$$v^* = \sqrt{\gamma R T^*} \quad (1.8)$$

Dato che la portata di massa è impostata a priori dall'utente, è possibile andare a calcolare la densità del gas in corrispondenza della sezione di gola:

$$\rho^* = \frac{\dot{m}^*}{(v^* A^*)} \quad (1.9)$$

dove A^* è la sezione di gola che è conosciuta a priori.

La pressione in corrispondenza della gola è ricavabile tramite la legge dei gas ideali:

$$P^* = \rho^* R T^* \quad (1.10)$$

definita la pressione di gola P^* è possibile determinare la pressione di stagnazione P_0 in base alla trasformazione isoentropica:

$$P_0 = P^* \left[1 + \frac{\gamma - 1}{2} \right]^{\frac{\gamma}{\gamma - 1}} \quad (1.11)$$

A questo punto sono note le condizioni termodinamiche di ingresso e in corrispondenza della sezione di gola, bisogna quindi andare a determinare P , T , v , ρ anche per quanto concerne il tratto divergente. Risolvendo ed integrando le relazioni di Hugoniot (1.1) (1.2)(1.3) e definendo la velocità v tramite l'equazione (1.5), si può esprimere il rapporto tra una sezione A qualsiasi lungo il tratto divergente e la sezione di gola, in funzione del numero di Mach:

$$\frac{A}{A^*} = \frac{1}{M} \left[\frac{2}{\gamma+1} \left(1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2 \right) \right]^{\frac{\gamma+1}{2(\gamma-1)}} \quad (1.12)$$

Per ciascuna sezione lungo il tratto divergente ho quindi un preciso numero di Mach, che mi consente di calcolare univocamente i relativi parametri di interesse come : la pressione, la temperatura, la densità e la velocità:

$$P = P^* \left[\frac{\gamma+1}{2+(\gamma-1)M^2} \right]^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} ; \quad (1.13)$$

$$T = \frac{T_0}{\left[1 + \frac{(\gamma-1)}{2} M^2 \right]} ; \quad (1.14)$$

$$v = M \sqrt{\gamma RT} ; \quad (1.15)$$

$$\rho = \frac{\rho_0}{\left[1 + \frac{(\gamma-1)}{2} M^2 \right]^{\frac{1}{\gamma-1}}} \quad (1.16)$$

Queste equazioni permettono di calcolare P , T , v e ρ all'interno del tratto divergente in funzione del numero di Mach che a sua volta dipende dalla sezione puntuale interna A dell'ugello.

1.1.2 Velocità delle particelle

Non sono le condizioni del gas in se che determinano l'efficacia del processo cold spray [6], ma la velocità delle particelle spruzzate. Si assume che il flusso bifase (gas unito a

particelle solide) sia abbastanza diluito da non modificare le equazioni ricavate precedentemente, questa assunzione è sperimentalmente verificata. La variazione di velocità delle particelle rispetto al tempo a seguito del flusso di gas, può essere legata alla forza di trascinamento delle polveri come segue:

$$m \frac{dv_p}{dt} = m \frac{dv_p}{dx} \frac{dx}{dt} = m v_p \frac{dv_p}{dx} = \frac{C_d A_p \rho (v - v_p)^2}{2}, \quad (1.17)$$

Dove v_p è la velocità media delle particelle, m è la massa media delle particelle e A_p è l'area media delle particelle, C_d il coefficiente di trascinamento, x la distanza assiale percorsa dalle particelle a partire dalla sezione di gola, e t il tempo.

Il coefficiente di trascinamento C_d , a parità di gas dipende dalla morfologia e dalla granulometria delle polveri, infatti particelle di forma allungata tenderanno ad allineare il proprio asse con la direzione del gas, esponendo la minor superficie perpendicolare al flusso, diminuendo la forza di trascinamento; polveri di grosse dimensioni o ad alta densità, per effetto di una maggiore inerzia, tenderanno ad esser meno accelerate rispetto a polveri più leggere o fini [7].

È possibile integrare l'equazione differenziale (1.17) se si considerano costanti le proprietà del gas quali: la velocità v , la densità ρ ; e il coefficiente di trascinamento C_d :

$$\log\left(\frac{v - v_p}{v}\right) + \frac{v}{v - v_p} - 1 = \frac{C_d A_p \rho x}{2m}, \quad (1.18)$$

questa formulazione può essere notevolmente semplificata se si assume che $v_p \ll v$, condizione verificata da prove sperimentali:

$$v_p = v \sqrt{\frac{C_d A_p \rho x}{m}}. \quad (1.19)$$

Questa equazione dimostra che la velocità delle particelle è proporzionale alla velocità del gas e alla radice quadrata della densità del gas, tanto maggiori sono questi valori, tanto più le particelle incrementeranno la loro velocità. Tuttavia nel tratto divergente la velocità del gas aumenta, mentre la sua densità diminuisce conseguentemente all'espansione, questo porta ad un problema di ottimizzazione, che punta a determinare

le condizioni per ottenere la massima accelerazione. Dykhuizen e Smith ricavarono analiticamente che, per velocità del gas di $M = \sqrt{2}$, si massimizza la velocità delle particelle ottimizzando la densità e la velocità del fluido, questa relazione è confermata da prove sperimentali come si può vedere in figura 1.4, riferita ad una prova di plasma spray, processo che rientra nella categoria thermal spray, in cui un gas ionizzato per mezzo di un arco elettrico trascina ad alta velocità e fonde le polveri proiettate per ottenere un rivestimento su di un substrato. Il flusso può essere supersonico utilizzando un ugello De Laval. Si può notare il profilo della velocità delle particelle al variare del numero di Mach misurate a diverse distanze dalla sezione finale dell'ugello.

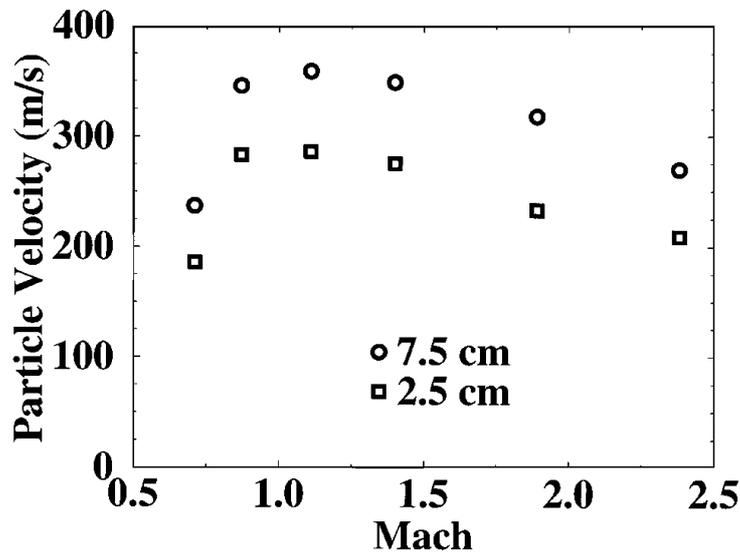


Figura 1.4 : Profilo della velocità delle particelle in un processo di plasma spray al variare del numero di Mach misurate a due diverse distanze dall'uscita dell'ugello[6].

In letteratura esistono diversi modelli finalizzati alla determinazione della velocità delle particelle, Champagne[2] propone un modello ottenuto per via sperimentale legando il rapporto tra la velocità delle polveri v_p e del gas v al termine dell'ugello ad un fattore adimensionale Ω :

$$\frac{v_p}{v} = (1 + 0,85 \Omega)^{-1} = (1 + 0,85 \sqrt{\frac{d_p \rho_p v^2}{L P_0}})^{-1}, \quad (1.20)$$

dove L è la lunghezza del tratto divergente, d_p il diametro medio delle particelle, ρ_p la densità del materiale di cui sono costituite le particelle e P_0 la pressione nella precamera, ovvero una camera a monte dell'ugello in cui si considera nulla la velocità e costanti temperatura e pressione.

Dalla (1.20) è possibile notare che la velocità delle particelle sarà pari a quella del gas solamente se Ω è pari a zero, ovvero se la dimensione e la densità delle particelle è nulla, o in condizioni nulle di flusso, se la lunghezza del tratto divergente o la pressione nella precamera sono infinite. Dato che queste sono condizioni irrealizzabili, si evince che la velocità delle particelle sarà sempre inferiore a quella del gas.

In figura 1.5 si può notare che i risultati numerici in base all'equazione (1.20) sono in buon accordo con le prove sperimentali. In particolare si ricavano i profili numerici e sperimentali della velocità di diversi tipi di particelle al variare della loro dimensione nei casi in cui esse vengano trascinate da due diversi tipi di gas: aria e elio.

Si nota una sostanziale differenza di velocità in base al tipo di fluido utilizzato, questo

gap è da ricondurre al rapporto $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$, che varia a seconda del gas. Infatti l'elio è un gas monoatomico, e il valore di γ è pari a 1,66; l'aria è una miscela di gas con il 70% di azoto, il comportamento si può assumere coincidente con quello dell'azoto, gas biatomico caratterizzato dal valore di $\gamma = 1,4$ [7].

Sostituendo tali valori di γ nell'equazione (1.15) a parità di numero di Mach e di temperatura si nota una sensibile differenza di risultati che evidenzia una velocità al termine dell'ugello dell'elio maggiore rispetto quella ottenibile con azoto. Questo aspetto incide maggiormente rispetto al coefficiente di trascinamento che nel caso di azoto risulta essere maggiore rispetto all'elio.

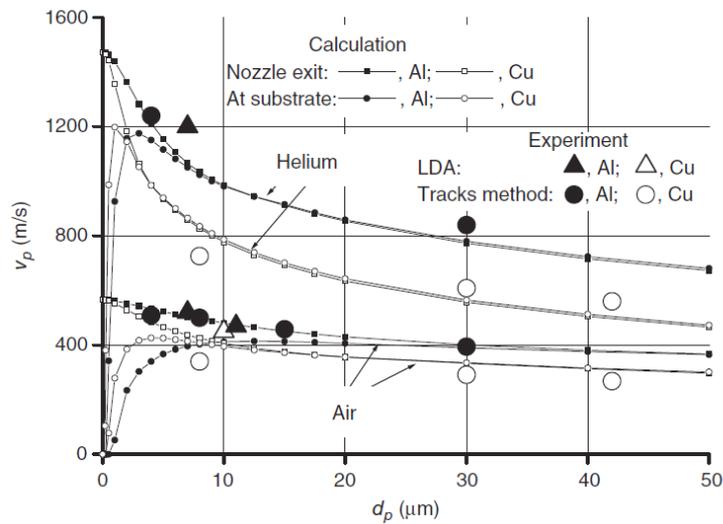


Figura 1.5 : comparazione tra dati sperimentali e risultati numerici del profilo di velocità al variare della dimensione delle particelle di rame e alluminio. $L = 100 \text{ mm}$, $P_0 = 2,0 \text{ Mpa}$ [2].

Dalla figura 1.5 è possibile ricavare un'altra informazione che lega le dimensioni e la densità del materiale delle polveri alla velocità con le quali esse sono trascinate. Si nota infatti in prima analisi che le polveri di alluminio, avente densità tipicamente attorno a $\rho = 2700 \text{ kg/m}^3$, siano trascinate da una velocità maggiore a parità di condizioni di processo rispetto alle polveri di rame, la cui densità tipicamente è di circa $\rho = 8920 \text{ kg/m}^3$. Inoltre si nota che il profilo di velocità di uscita dalla sezione finale dell'ugello, in funzione della dimensione delle polveri, mostra un picco in corrispondenza di piccole dimensioni delle polveri, per poi calare in maniera monotona decrescente e costituire un plateau per dimensioni crescenti delle polveri.

Questo andamento che mostra una velocità maggiore per polveri di piccole dimensioni e basse densità, rispetto a polveri maggiori in densità e dimensioni, è da considerarsi solo nel caso in cui il flusso bifase non incontri alcun ostacolo lungo la propria traiettoria.

Infatti come dice Papyrin [1], il flusso di gas subisce una decelerazione ed una riflessione poco prima di incontrare il substrato, si genera uno strato di gas compresso

chiamato "bow shock". La transizione da flusso a regime supersonico a subsonico avviene ad una certa distanza z_w dal substrato, si forma uno strato di gas ad alta densità ed ad alta pressione tra il substrato e l'onda d'urto, come si può vedere in figura 1.6, le particelle fini che attraversano questo strato vengono decelerate e frenate, impattano quindi ad una velocità inferiore rispetto la velocità d'uscita dall'ugello. Maggiore è lo spessore dello strato di gas compresso, maggiore è la decelerazione subita dalle particelle.

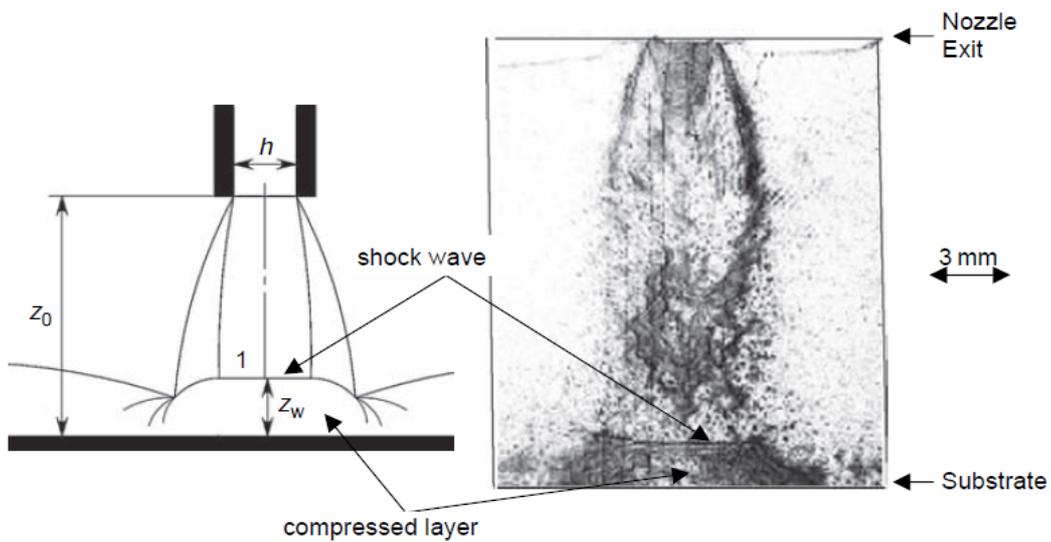


Figura 1.6 : schematizzazione e fotografia istantanea dell'impatto di un flusso di gas in regime supersonico su di un substrato piatto di dimensioni infinite. z_w è lo spessore dello strato di gas ad alta pressione, z_0 è la distanza tra il substrato e la sezione terminale dell'ugello, h è il diametro della sezione d'uscita dell'ugello [1].

La bow shock decelera maggiormente le particelle impattanti tanto minore è la loro inerzia, infatti tanto minori sono le dimensioni e le densità delle polveri tanto minore sarà la velocità d'impatto in seguito alla decelerazione indotta dallo strato di gas compresso. Questo fenomeno è confermato da simulazioni numeriche [8] come si può vedere in figura 1.7.

Si può osservare che le particelle aventi diametro più piccolo sono quelle maggiormente

interessate dalla decelerazione, in particolare per un diametro di 1 μm , la particella subisce l'accelerazione maggiore, quando incontra la bow shock, la sua velocità subisce un cambio repentino, impattando con il substrato ad una velocità nettamente inferiore rispetto a particelle di diametro maggiore.

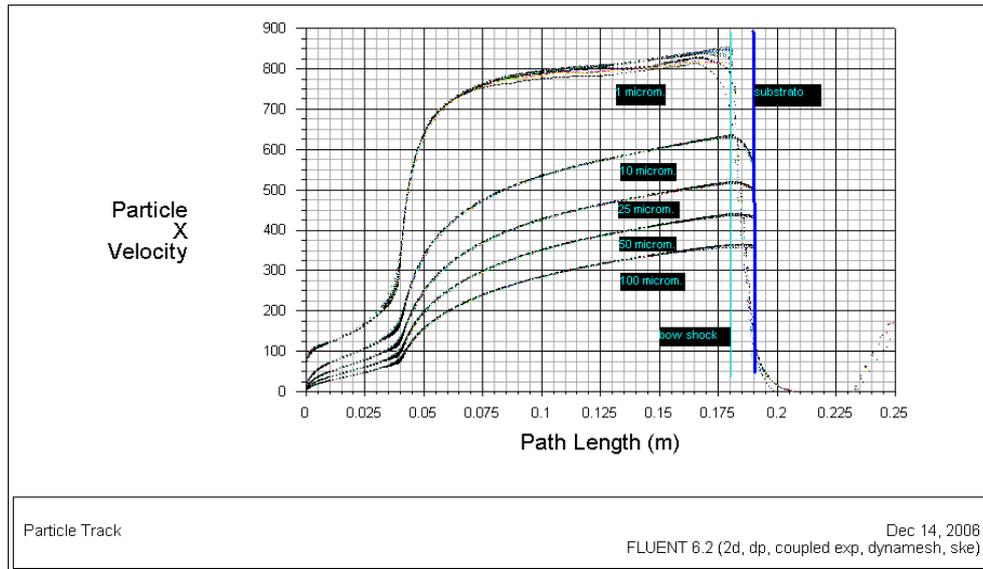


Figura 1.7 : simulazione della velocità delle particelle in rame, gas a 2,5 Mpa a temperatura di 700 K, al variare del loro diametro per mezzo dell' ugello De Laval [8].

1.2 Meccanismi di adesione

I fenomeni che tipicamente sono responsabili dell'adesione interfase sono:

- **fusione interfacciale:** nella fusione interfacciale l'adesione è garantita dalla fusione e successiva solidificazione dei materiali costituenti polveri e substrato. Rappresenta però un contributo trascurabile nel cold spray, poichè il processo di deposizione avviene allo stato solido e l'energia cinetica media che si sviluppa al momento dell'impatto è molto inferiore rispetto all'energia cinetica necessaria per fondere la regione all'interfaccia tra polveri e substrato. Ciò è in accordo con le analisi metallografiche realizzate su rivestimenti depositati tramite la tecnica

cold spray che evidenziano una microstruttura cristallina, delle regioni in prossimità dell'interfaccia, tipica dei materiali lavorati a freddo. Solo in alcuni casi questo meccanismo entra in gioco seppur col minimo contributo, tipicamente in presenza di polveri costituite da materiali bassofondenti quali zinco stagno o di alluminio, nel cui specifico caso si riscontra una parziale fusione dell'interfaccia (14%-20%), comunque non sufficientemente estesa per garantire l'adesione[2].

- **interdiffusione atomica:** questo fenomeno prevede il graduale trasporto di massa tramite la migrazione di atomi da un materiale all'altro, ciò avviene solamente se gli atomi in questione possiedono l'energia vibrazionale sufficiente a rompere i legami con gli atomi adiacenti e deformare il reticolo per spostarsi in una posizione reticolare vuota, devono quindi essere eccitati da una fonte di energia che tipicamente risulta essere il calore[9]. L'interpenetrazione a livello macroscopico di atomi da un materiale all'altro, nella fase solida, ha come effetto un legame fisico di adesione.

Questo processo determina un contributo totalmente marginale ai fini dell'adesione tra rivestimento e substrato nel caso di cold spray, in quanto il coefficiente di diffusione atomica tra metallo e metallo, a temperature prossime a quella di fusione, è tipicamente nell'ordine dei $10^{-15} \div 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$, ed il tempo di contatto tipico tra substrato e polveri durante la collisione, in un generico processo di deposizione cold spray, è di circa 40 ns, considerando questi parametri la diffusione atomica si sviluppa in un raggio tra 0,004 e 0,1 nm, valori del tutto insufficienti per indurre un effetto macroscopico nell'adesione tra rivestimento e substrato[10].

Essendo il cold spray un processo relativamente recente è necessario premettere che i meccanismi in seguito ai quali avviene l'adesione tra rivestimento depositato e substrato

sono ancora in fase di studio. In tal senso alcune sperimentazioni basate su simulazioni numeriche hanno evidenziato che polveri e substrato sono interessati durante la collisione da una estesa deformazione localizzata, capace di indurre la rottura dello strato di ossido superficiale rendendo quindi possibile un contatto reale tra il materiale delle particelle e del substrato.

Per questo motivo è sperimentalmente verificato che per ottenere una buona adesione siano necessarie delle superfici pulite, ovvero senza la presenza di ossido, ed una forte pressione di contatto fra polveri e substrato che consente alle superfici di essere mutuamente conformi[2].

Le simulazioni numeriche assumono che la collisione delle particelle sul substrato si verifichi in condizioni adiabatiche, ovvero si assume che non vi sia un interscambio di calore tra le particelle ed il substrato e con l'esterno, ma che l'innalzamento della temperatura in seguito alla collisione sia da attribuire esclusivamente al calore generato dalla deformazione plastica localizzata di particelle e substrato.

In figura 1.8 si può notare un'immagine derivante da una simulazione numerica in cui è possibile apprezzare la deformazione progressiva di una particella perfettamente sferica di 25 μ m di rame su di un substrato di rame a diversi istanti durante la collisione per una velocità di impatto di 550 m/s.

Dalla figura 1.8 è possibile notare una alta deformazione plastica localizzata nella regione all'interfaccia tra la particella e il substrato e la formazione di un flusso di materiale all'interfaccia dovuto all'altissima velocità di deformazione localizzata in direzione tangenziale alle superfici che sfocia in evidenti sbalzi di materiale chiamati jets.

I jets che si vengono a generare durante la deformazione vanno ad asportare l'ossido e altri contaminanti dalle superfici tra substrato e particelle, le superfici così pulite interagiscono tra loro imprimendo l'un l'altra una forte pressione rendendo quindi possibile l'adesione[2].

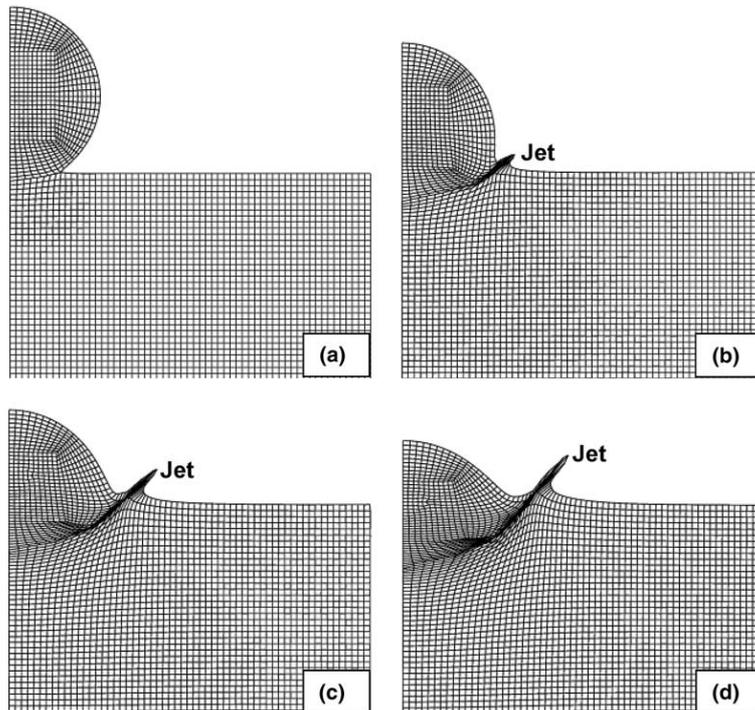


Figura 1.8: evoluzione temporale in seguito all'impatto a 550 m/s di una particella sferica di rame di 25 μm di diametro e del substrato in rame durante la collisione a vari istanti: a) 4,4 ns; b) 13,2 ns; c) 22,0 ns; d) 30,8 ns [10].

La condizione di adiabaticità del processo è un'assunzione di primaria importanza, in quanto, dato che non avviene lo scambio di calore, il calore generato dalla dissipazione di energia dovuta alla deformazione plastica va ad aumentare la temperatura delle superfici a contatto causando un rammollimento dei materiali (softening).

In figura 1.9 è possibile apprezzare il comportamento meccanico nella curva sforzo deformazione di un materiale soggetto a tre diverse condizioni termodinamiche:

- **condizione isotermica:** la prova è effettuata in condizioni di equilibrio termodinamico, il calore generato dalla deformazione ha la possibilità di essere scambiato con l'ambiente circostante. Quello che si ottiene è la classica curva sforzo-deformazione: dopo aver oltrepassato il limite elastico, entra in gioco la deformazione plastica permanente, il profilo dello sforzo risulta essere

monotono crescente a seguito dell'effetto dell' incrudimento.

- **Condizione adiabatica:** la prova è effettuata con un materiale ideale in condizioni di adiabaticità, il calore generato dalla deformazione non viene scambiato con l'esterno, ciò provoca il rammollimento del componente durante la deformazione plastica, il componente vede un progressivo calo delle proprietà meccaniche all'aumentare della deformazione.
- **Condizione adiabatica localizzata:** si verifica durante la deposizione di un rivestimento su di un substrato, tramite il processo cold spray. Esiste una notevole differenza di stress, temperatura, deformazione e microstruttura che si viene a generare tra la porzione di materiale interessata dalla collisione ed il resto della particella, il calore ed il rammollimento sono localizzati all'interfaccia tra substrato e particella portando velocemente a zero le proprietà meccaniche all'aumentare della deformazione.

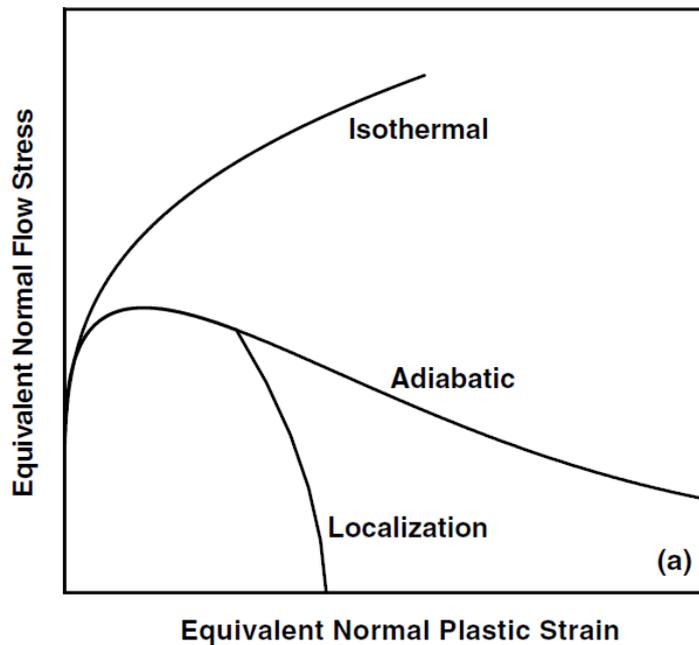


Figura 1.9 : curve sforzo-deformazione per un tipico metallo che incrudisce in condizioni isoterme; per un metallo che rammolisce in condizioni adiabatiche ed un metallo che è sottoposto ad "adiabatic shear localization"[10].

A valle di queste premesse si può quindi considerare il principale meccanismo di adesione che ha luogo tra le particelle ed il substrato, che è la "adiabatic shear instability".

La shear instability è un fenomeno che normalmente avviene tra fluidi, conosciuto anche come fenomeno di instabilità di Kelvin-Helmholtz. Questo fenomeno ha luogo quando due fluidi in contatto tra loro scorrono a due velocità diverse in direzione parallela all'interfaccia. Il fenomeno si verifica quando all'interfaccia si generano perturbazioni di piccola entità, a partire da queste discontinuità, caratterizzate dai più ripidi gradienti di densità, si genera una instabilità che collima in dei vortici che costringono i fluidi a ruotare l'uno su l'altro[11] (figura 1.10).

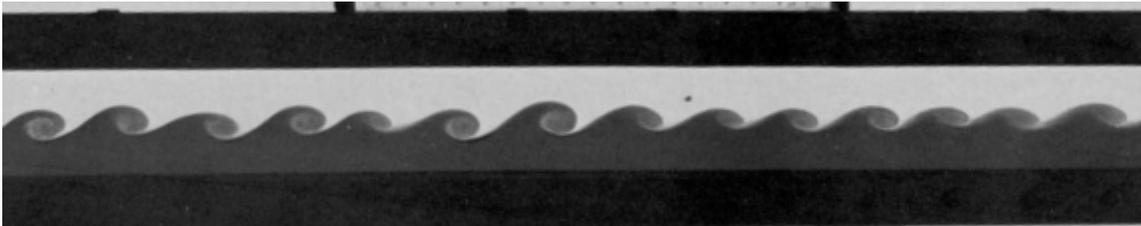


Figura 1.10 : Kelvin-Helmoltz instability in flussi tangenziali stratificati [11]

Considerando altissime velocità di deformazione anche i metalli allo stato solido possono generare il fenomeno della shear instability e quindi formare vortici e sovrapposizioni che si pensa possano promuovere l'adesione agendo in tre diverse maniere[2]:

1. significativo aumento dell'area superficiale disponibile per l'adesione;
2. la produzione di un fine miscelamento dei due materiali;
3. il verificarsi di un "interlocking" meccanico tra i due materiali.

Simulazioni sperimentali asseriscono che la formazione dei jets è strettamente legata al rapido incremento della velocità di deformazione all'interfaccia, la presenza di jets indica quindi uno scorrimento viscoso del materiale localizzato all'interfaccia e crea

quindi le condizioni necessarie al verificarsi della shear instability [12].

In figura 1.11 è visibile l'evoluzione del fenomeno della shear instability.

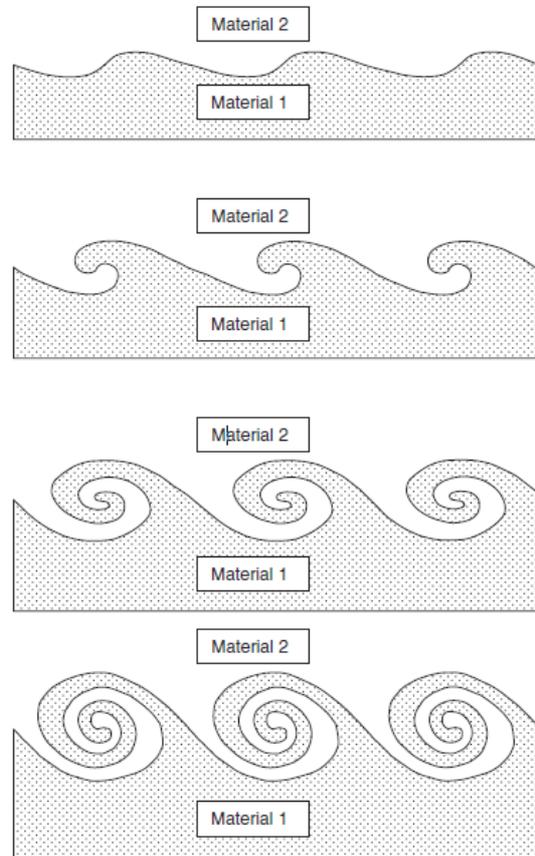


Figura 1.11 : rappresentazione schematica dell'evoluzione della shear instability tra le particelle ed il substrato con evidenza della formazione di vortici e sovrapposizioni di materiale [2].

Riassumendo infine, gli aspetti fondamentali che favoriscono l'adesione tra particelle e substrato e che creano le condizioni favorevoli all'innesco del fenomeno della shear instability sono:

- superfici pulite all'interfaccia;
- alte pressioni di contatto all'interfaccia;
- softening adiabatico dei materiali localizzato all'interfaccia;

- alte velocità di deformazione localizzata che promuove flussi di materiale tangenziali all'interfaccia.

1.3 Velocità critica

La capacità di crescita di un rivestimento tramite spruzzatura a freddo (Cold Spray) si è rivelata strettamente dipendente dalla capacità delle particelle sparate di deformarsi plasticamente, attivare i meccanismi di shear instabilities e conseguentemente di aderire al substrato. In questo senso, la generazione di meccanismi di shear instabilities è un fenomeno a soglia, ovvero un fenomeno capace di attivarsi esclusivamente al di sopra di un valore specifico di energia (quindi velocità trattandosi di un processo adiabatico) definito valore critico. Nel caso del cold spray la velocità critica per un materiale è quindi definita come la velocità tale per cui si osserva la crescita di un rivestimento del materiale spruzzato su una superficie metallica.

In questo paragrafo verrà studiata la velocità critica delle particelle, al di sotto della quale ha luogo un fenomeno ben noto quale l'erosione del substrato, dove le particelle vengono rimbalzate dalla superficie modificandone la morfologia.

Oltre la velocità critica le particelle cominciano ad aderire al substrato, ovvero comincia ad aver luogo il fenomeno della shear instability.

La velocità critica è funzione di numerosi parametri, quali la dimensione delle polveri, la temperatura delle polveri e del substrato, e dalle proprietà del materiale di cui sono costituite le polveri [13], esistono inoltre altri fattori di tipo geometrico come profondità del cratere ed area di contatto oltre che fattori termomeccanici, come la temperatura, la pressione ed il flusso di materiale all'interfaccia tra polveri e substrato [12].

Tale velocità fu già osservata negli studi di Anatolii Papyrin[1; 2], dove polveri di diversi metalli furono spruzzate su di un substrato di rame a diverse velocità. Definendo l'efficienza di deposizione (DE) come :

$$k_d = \frac{(\Delta m_s)}{M_p} , \quad (1.21)$$

dove Δm_s è la quantità in massa delle particelle che aderiscono al substrato, e M_p è la quantità in massa delle particelle che interagiscono con il substrato, Papyrin[1] notò che oltrepassata la velocità critica l'efficienza di deposizione aumentava rapidamente, come si può vedere in figura 1.12.

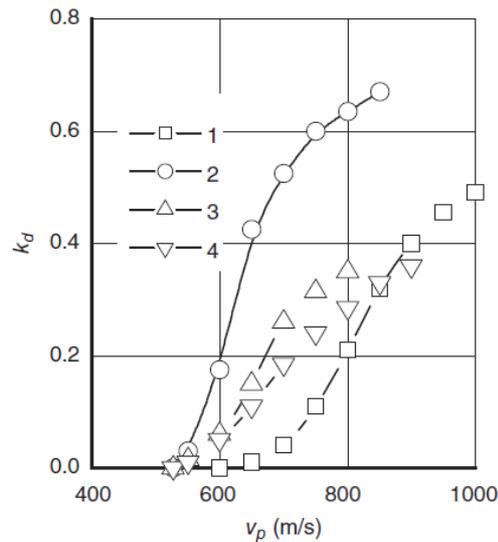


Figura 1.12 :Efficienza di deposizione per particelle di: alluminio(1), rame(2), nickel(3) e zinco(4) accelerate da una miscela di aria ed elio a temperatura ambiente[2].

Anche altri autori si avvicinano alla definizione della velocità critica considerando l'efficienza di deposizione (DE), in particolare *François Raletz et al (2006)* [14], spruzzarono polveri di rame con una dimensione $10 < d < 33 \mu\text{m}$, su di un substrato a diverse condizioni di velocità, variando la pressione nella precamera.

Grazie a strumentazioni ottiche adeguate riuscirono a fotografare la distribuzione delle polveri tra l'uscita dell'ugello ed il substrato, per le basse velocità le polveri erano maggiormente disperse, poichè esse venivano rimbalzate dal substrato, aumentando progressivamente la velocità, notarono che le polveri cominciarono a distribuirsi

maggiormente lungo l'asse dell'ugello, come si può vedere nella figura 1.13.

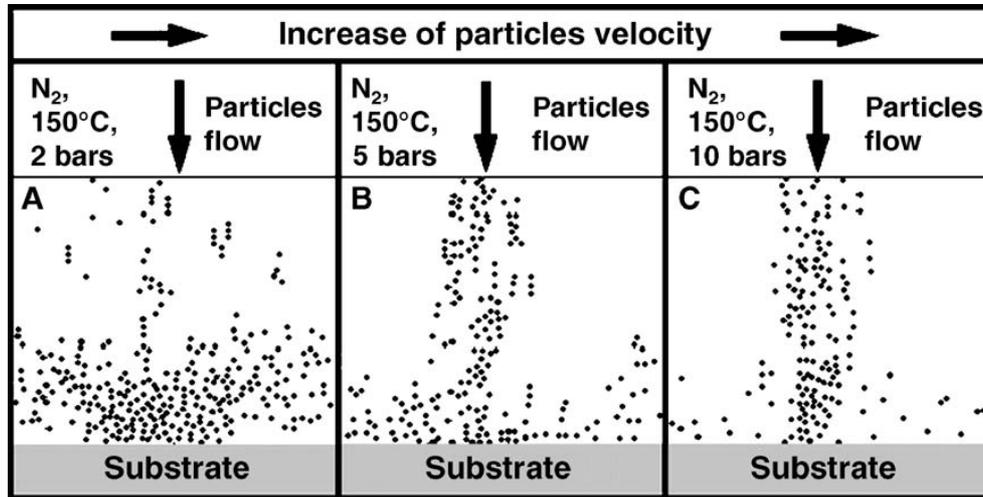


Figura 1.13: Immagine della distribuzione radiale di particelle di rame spruzzate su di un substrato di rame, secondo le condizioni di processo A,B e C[14].

All'aumentare della velocità di impatto la distribuzione delle particelle, rispetto all'asse dell'ugello, passa da una distribuzione casuale, dovuta alla riflessione delle polveri sul substrato, ad una concentrazione di particelle lungo l'asse dell'ugello. Diagrammando tale distribuzione è possibile ottenere una curva gaussiana che all'aumentare dell'efficienza di deposizione decrementa il valore della propria deviazione standard.

Diversamente Schmidt et al. [13] sostiene, a seguito di un ampio studio basato su modellazioni agli elementi finiti validate da prove sperimentali, che le proprietà del materiale di cui son costituite le polveri, hanno una notevole influenza sulla determinazione della velocità critica.

Schmidt arrivò alla seguente definizione della velocità critica:

$$v_{crit} = \sqrt{\frac{(F_1 4 \sigma_{TS} (1 - \frac{(T_i - T_R)}{(T_m - T_R)}))}{\rho} + F_2 c_p (T_m - T_i)} \quad (1.22)$$

Tabella 1.1 : simboli e relativi significati della eq (1.22)

SIMBOLO	SIGNIFICATO
F_1, F_2	Fattori empirici
σ_{TS}	Sforzo a rottura
T_i	Temperatura di impatto delle polveri
T_R	Temperatura di riferimento
T_m	Temperatura di fusione delle polveri
ρ	Densità del materiale delle polveri
c_p	Calore specifico delle polveri

Come si può osservare l'equazione (1.22) è composta dalla somma di due parti sotto radice: la prima riferita alle proprietà meccaniche delle polveri, la seconda a proprietà termiche, si può facilmente intuire che F_1 è un fattore sperimentale riferito alle proprietà meccaniche, mentre F_2 è riferito alle proprietà termiche e tengono conto delle proprietà del materiale, come l'effetto della dimensione delle polveri, effetto sulla conduzione dato dalla presenza di ossidi etc, che non si possono includere per via analitica nella formula.

La figura 1.14 mostra i risultati del calcolo della velocità critica per polveri di 25 μm di diversi materiali tramite l'equazione (1.22).

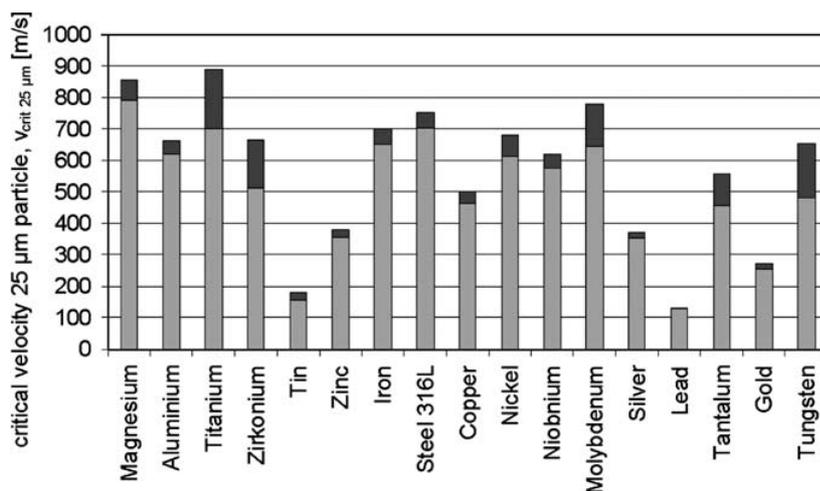


Figura 1.14 : velocità critica di impatto per polveri di 25 μm , calcolata per diversi

materiali tramite l'equazione (1.21). La parte di colonna colorata in grigio scuro rappresenta l'intervallo di incertezza conseguente ai dati disponibili per ciascun materiale[13].

Aumentando ulteriormente la velocità di collisione si può constatare l'esistenza di un altro fenomeno d'impatto che si dimostra essere molto rilevante per il cold spray, prove sperimentali infatti dimostrano che la collisione di carattere plastico mostra una transizione tendente alla penetrazione idrodinamica, causando una forte erosione del substrato, Schmidt et al. individuarono tale velocità di transizione dalla deposizione all'erosione e la chiamarono *velocità di erosione* [13].

Variando il valore dei parametri sperimentali F_1 , F_2 dell' equazione (1.22) è possibile calcolare la velocità di erosione per diversi materiali, per dimensione delle polveri pari a $25\ \mu\text{m}$, i valori ricavati sono in linea con i risultati sperimentali come si può apprezzare in figura 1.15.

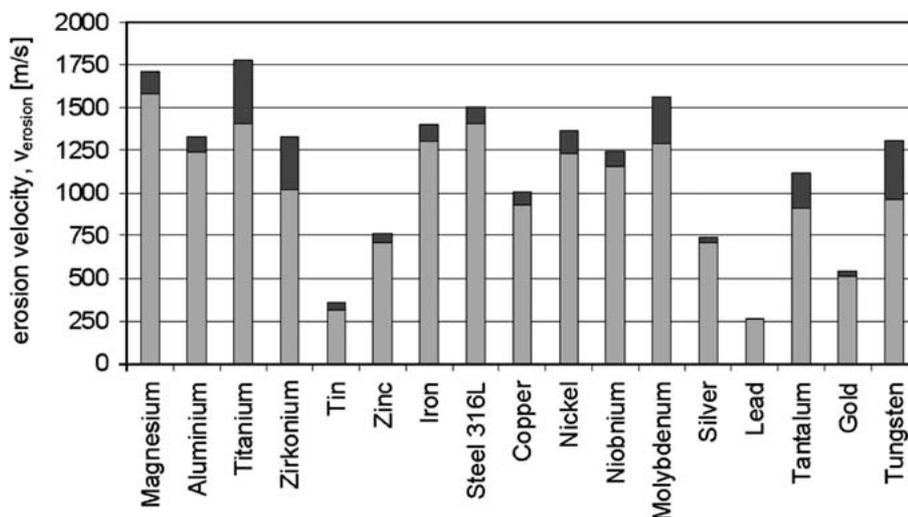


Figura 1.15: velocità di erosione per diversi materiali, calcolata con l'equazione (1.22) per dimensione delle polveri di $25\ \mu\text{m}$. La porzione in grigio scuro rappresenta l'incertezza[13].

Ne consegue che per ogni polvere metallica presa in considerazione, esiste un intervallo di velocità in cui aderisce al substrato se spruzzata. Questo intervallo viene definito "finestra di spruzzabilità" [13] ed è schematicamente possibile notarlo in figura 1.16.

Per $v < v_{crit}$ si manifesta una leggera erosione, per $v > v_{erosion}$ si manifesta un forte fenomeno di erosione, l'area racchiusa tra v_{crit} e $v_{erosione}$, al variare della temperatura delle polveri al momento della collisione, rappresenta la finestra di spruzzabilità, è possibile inoltre notare una regione a sinistra del grafico, in grigio scuro, in cui il comportamento del materiale è fragile a causa della bassa temperatura, si intuisce che per questi valori di temperatura non avviene l'adesione.

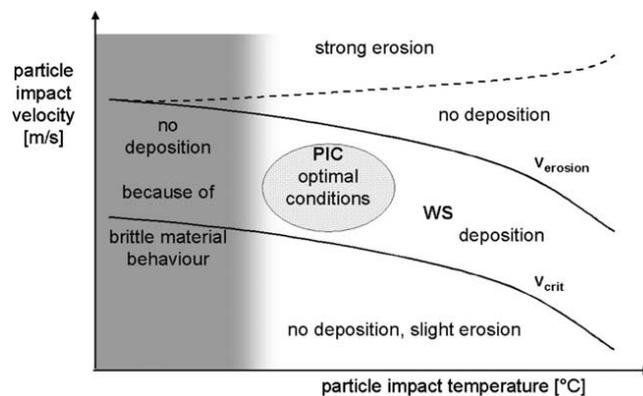


Figura 1.16 : velocità delle particelle al variare della temperatura di impatto, si noti la finestra di spruzzabilità (Window of Sprayability: WS) e le condizioni ottimali di impatto delle particelle [13].

Lo studio di Schimdt, evidenzia inoltre la dipendenza del fenomeno di adesione dalla dimensione delle particelle andando a determinare una regione che definisce un range di dimensione delle particelle ottimale ai fini dell'adesione. In figura 1.17 è possibile apprezzare tale range racchiuso tra le curve della velocità critica e della velocità delle particelle al variare della loro dimensione.

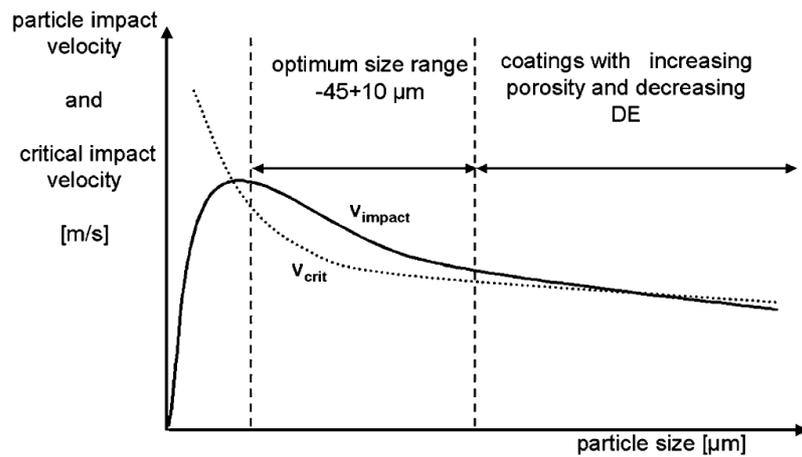


Figura 1.17: velocità critica e velocità d'impatto al variare della dimensione delle particelle, distribuzione ottimale della dimensione delle particelle[13].

Dalla figura 1.17 si nota che la velocità critica diminuisce all'aumentare delle dimensioni delle polveri fino a costituire quasi un plateau, mentre la velocità di impatto parte da zero per effetto della bow shock, ovvero un'onda formata dal gas che viene riflesso in prossimità della superficie, le particelle più piccole o meno dense non possiedono l'inertza necessaria a superare tale barriera, la curva raggiunge un massimo e poi decresce fino a incrociare nuovamente la curva della velocità critica ed assumere un andamento parallelo ad essa.

L'andamento della velocità critica in relazione all'attivazione del meccanismo di shear instabilities è stato recentemente evidenziato da Grujicic[10] grazie ad uno studio, attraverso simulazioni numeriche, dell'evoluzione temporale della morfologia della particella durante la collisione. In figura 1.18 sono riportati i profili temporali delle curve di stress-strain equivalente e di temperatura locale a seguito dell'impatto di una particella perfettamente sferica di rame di dimensione 25 micron su un substrato di rame a diverse velocità.

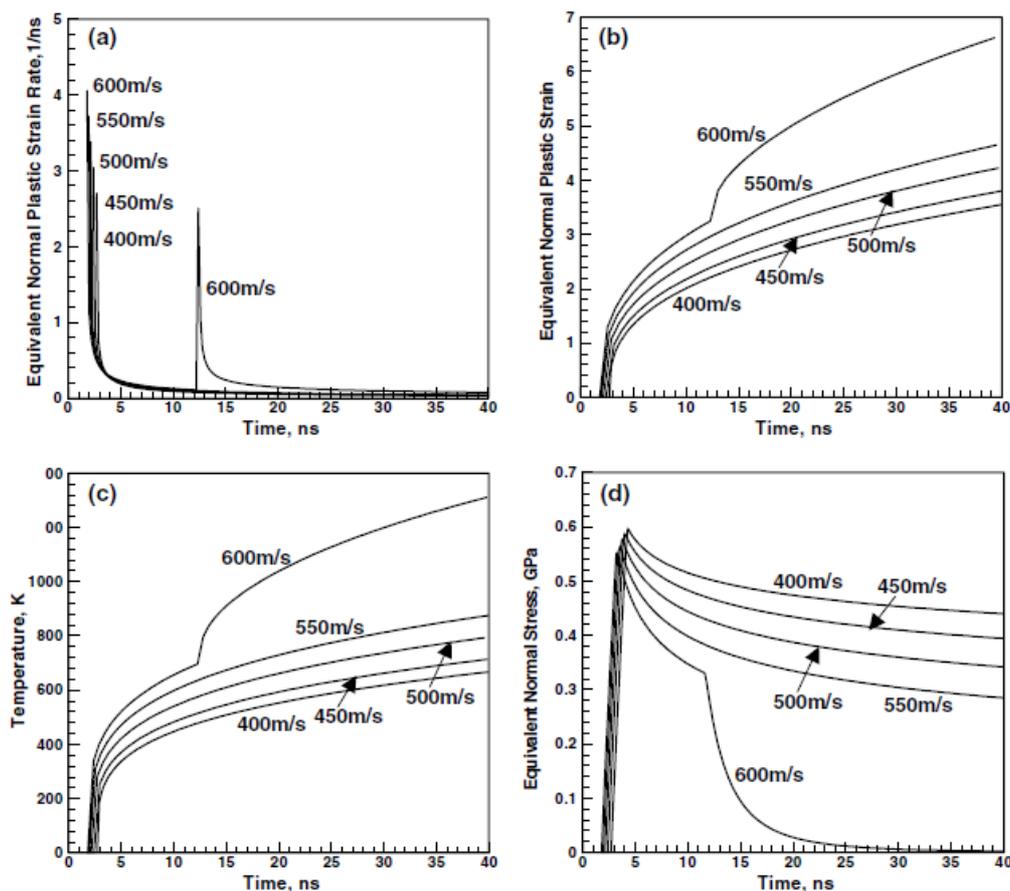


Figura 1.18: evoluzioni al variare del tempo di: (a) velocità di deformazione equivalente; (b) deformazione plastica equivalente; (c) temperatura; (d) stress normale equivalente per una particella di $25\mu\text{m}$ di rame e substrato modellati agli elementi finiti in rame per diverse velocità di impatto [10].

L'andamento delle curve si può sostanzialmente suddividere in due categorie:

1. Per velocità da 400 a 550 m/s mostrano un andamento monotono e continuo per tutti e quattro gli aspetti di interesse: la velocità di deformazione plastica equivalente assume un comportamento monotono decrescente, la deformazione plastica e la temperatura vedono sempre derivata positiva, mentre le curve dello stress una volta raggiunto il massimo assumono un comportamento monotono decrescente.

2. Per velocità pari a 600 m/s si notano delle discontinuità evidenti : la velocità di deformazione plastica dopo un iniziale allineamento con il comportamento delle altre curve mostra un picco improvviso, mentre la deformazione plastica equivalente e la temperatura mostrano un incremento a gradino, la curva dello stress mostra un improvviso decremento andando velocemente allo zero.

La spiegazione di tali differenze di andamento delle curve per le diverse velocità è da ricondurre all'insorgere della shear localization e della shear instability, le curve riferite alla velocità di 600 m/s mostrano il manifestarsi di tali fenomeni e sono quindi riferite ad una velocità maggiore o uguale alla velocità di soglia[12] detta anche critica, poichè in queste condizioni avviene un softening adiabatico localizzato del materiale.

1.4 Caratteristiche e limitazioni del cold spray

Il cold spray è un processo di deposizione che per sua natura può esser accostato ai più conosciuti processi di thermal spray. È importante introdurre in linea generale questi processi per identificare quelle caratteristiche del cold spray che lo possono rendere competitivo con tali processi in talune applicazioni.

1.4.1 Caratteristiche dei rivestimenti ottenuti per thermal spray

Nei processi Thermal spray una fonte di energia, chimica o elettrica, viene utilizzata per portare a fusione un materiale che viene quindi spruzzato su di un substrato al fine di realizzare un rivestimento. Il materiale si trova inizialmente sotto forma di filo o di polvere ed il vettore di trasporto dall'ugello al substrato è un gas in regime subsonico o supersonico, che ha anche la funzione di suddividere il materiale d'apporto in gocce micrometriche aventi dimensioni variabili dai 10 ai 100 μm di diametro[2]. Successivamente all'impatto le gocce micrometriche si appiattiscono e solidificano

velocemente sul substrato aderendovi, assumendo una morfologia "splat", dando vita ad un rivestimento con struttura lamellare visibile in figura 1.19.

I più comuni processi thermal spray sono : Arc spray, plasma spray, flame spray, high velocity oxy-fuel spray..etc.

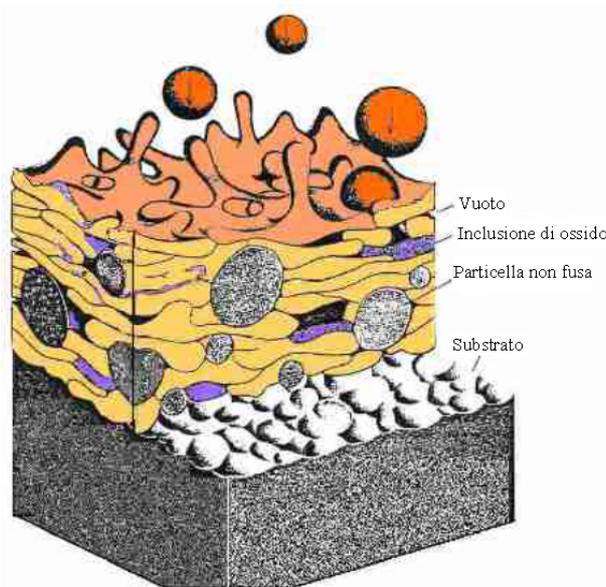


Figura 1.19 : tipica struttura lamellare di un rivestimento ottenibile da un generico processo di thermal spray [7].

A causa delle alte temperature previste da questo tipo di processi, sorgono delle problematiche quali:

- l'ossidazione del materiale spruzzato: le particelle fuse sono altamente reattive nei confronti dell'ossigeno e possono ricoprirsi di un guscio di ossido ancora prima di impattare sul substrato;
- la porosità del rivestimento causata dalla frammentazione delle gocce col substrato e la veloce solidificazione (*splashing*).

Queste imperfezioni della struttura e della composizione chimica, possono degradare:

- il comportamento meccanico, infragilendo il materiale nel caso di presenza di

ossidi e determinando l'innesco di cricche per quanto riguarda la porosità;

- il comportamento elettrico e termico del materiale di rivestimento. Infatti gli ossidi e i microvuoti inibiscono lo scambio termico ed il trasferimento di elettroni, tanto che in alcune applicazioni questa caratteristica del rivestimento può essere considerata un vantaggio.

Queste problematiche si possono facilmente notare in figura 1.19, dove sono visibili vuoti, inclusioni di ossido e particelle non fuse.

Un'altra problematica è la presenza di stress residui dovuti alla contrazione dimensionale derivante dal rapido raffreddamento delle particelle, che può portare al distacco del rivestimento dal substrato o all'innesco di cricche.

Tuttavia tramite i processi thermal spray è possibile depositare un'ampia gamma di materiali che abbiano una fase liquida stabile, siano essi metallici che ceramici o polimerici o amorfi come vetri; inoltre il campo di materiali adatti a fungere da substrato è più elevato rispetto al range di materiali depositabili[2].

1.4.2 Caratteristiche dei rivestimenti ottenuti tramite cold spray

Il cold spray è un processo che si svolge a temperature relativamente basse, i materiali di cui sono costituite le polveri ed il substrato non vengono portati a fusione né tramite lo scambio termico generato durante la miscelazione delle polveri con il gas riscaldato, né durante la dissipazione di energia causata dalla deformazione plastica al momento della collisione, il processo si svolge in fase solida.

Queste caratteristiche comportano una notevole differenziazione nella morfologia e nelle proprietà dei rivestimenti se confrontati con depositi superficiali ottenuti con i classici processi thermal spray.

Analisi di comparazione tra due rivestimenti di rame depositati utilizzando lo stessa tipologia di polveri, l'uno ottenuto tramite la tecnologia cold spray e l'altro tramite il

processo plasma spray, evidenziano sostanziali differenze per quanto riguarda il livello di porosità riscontrato.

Il rivestimento ottenuto tramite plasma spray presenta il 5% di porosità generata dal fenomeno di *splashing* delle micro-gocce fuse dopo la collisione, lo strato depositato tramite cold spray presenta un livello di porosità inferiore all'1%, infatti lo stato solido delle particelle non rende possibile il verificarsi dello *splashing*; inoltre esiste un effetto di martellamento meccanico chiamato *peening effect*, l'impatto di particelle solide deforma la superficie del substrato andando a chiudere porosità o difetti esistenti prima della deposizione[2].

Alla stessa maniera è stata evidenziata la percentuale di superficie occupata da ossidi in entrambi i rivestimenti, si è riscontrato nel deposito ottenuto tramite plasma spray una percentuale di ossidi dell'1,7%, mentre nel rivestimento ottenuto per cold spray una percentuale di ossidi pari allo 0,3%. Le basse temperature di processo rendono le particelle poco reattive con l'ambiente circostante, limitando quindi la formazione di ossidi[2]. In figura 1.20 è possibile apprezzare la differenza tra le due superfici.

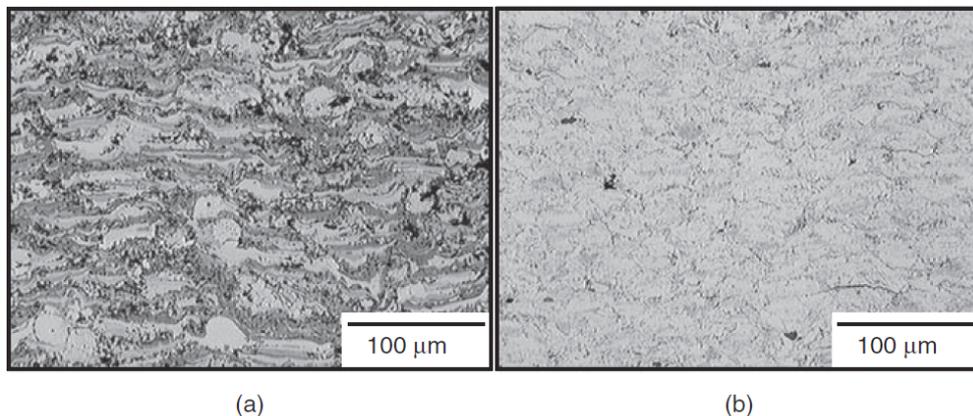


Figura 1.20 : comparazione tra due rivestimenti in rame ottenuti con le stesse polveri: a) rivestimento ottenuto con processo plasma spray in aria, le porosità pari circa al 5% corrispondono alle aree evidenziate di nero, mentre gli ossidi sono evidenziati dalle aree in grigio scuro; b) deposito ottenuto tramite cold spray in aria, la percentuale di porosità <1% e la percentuale di ossidi < 0,3% [2].

Nei rivestimenti ottenuti per cold spray è possibile verificare un'indurimento per incrudimento, tipico dei metalli lavorati a freddo, dovuto all'estesa deformazione plastica che subiscono le polveri durante la collisione con il substrato, questo effetto comporta una minor duttilità dello strato depositato rispetto a depositi ottenuti per thermal spray realizzati nello stesso materiale e con le stesse polveri. Tuttavia, grazie alla limitata presenza di difetti superficiali come ossidi e porosità, è possibile effettuare sul rivestimento un trattamento termico per favorire la ricristallizzazione e promuovere la duttilità.

Inoltre la composizione chimica, la percentuale di fasi distinte e la grandezza dei grani cristallini delle polveri prima che vengano spruzzate non viene alterata durante la fase di formazione del rivestimento. Il processo cold spray spesso consente di evitare l'ingrossamento dei grani e la formazione di fasi di natura fragile, a differenza dei comuni processi thermal spray, non avviene la precipitazione e la segregazione di fasi durante la solidificazione[6]. Alla stessa maniera anche il materiale del substrato non varia la propria composizione chimica, non ingrossa la grana cristallina, non avviene la precipitazione di fasi indesiderate, effetti che tipicamente avvengono in metalli sottoposti all'azione prolungata di temperature elevate. Questo aspetto risulta essere molto vantaggioso nel caso in cui i materiali di partenza di cui sono costituiti polveri e substrato, debbano mantenere una struttura precisa, come ad esempio può avvenire per materiali che sono stati già sottoposti a trattamento termico, nell'esempio più vicino a questa trattazione, posso citare leghe di alluminio trattate termicamente con processi di invecchiamento.

I rivestimenti ottenuti tramite cold spray non presentano stress residui derivanti da contrazioni termiche, poichè il ΔT risulta essere molto inferiore rispetto ai processi thermal spray, gli effetti sulla contrazioni possono essere considerati trascurabili. Inoltre misure sperimentali dimostrano che il rivestimento si trova tipicamente in uno stato di compressione, che nella maggior parte dei casi risulta essere a vantaggio delle proprietà

meccaniche [2; 15].

Tramite la tecnologia cold spray è inoltre possibile realizzare depositi localizzati in limitate porzioni della superficie del substrato, ciò risulta essere estremamente vantaggioso se si considererà la possibilità di riparare difetti presenti nella superficie del substrato.

I rivestimenti realizzati tramite cold spray devono essere necessariamente costituiti a partire da polveri in grado di deformarsi plasticamente per poter promuovere i processi adesivi della shear instability, ciò limita molto il campo di materiali utilizzabili ai metalli che mostrano un comportamento duttile come : acciaio, alluminio, leghe di nickel, etc. I substrati utilizzabili possono invece essere costituiti di materiali metallici, ceramici e materiali relativamente duri. Il materiale delle polveri deve essere relativamente duttile per potersi deformare durante l'impatto, il materiale del substrato deve mostrare una durezza tale da indurre la deformazione plastica nelle particelle impattanti. Per questo motivo i materiali fragili come i ceramici non possono essere spruzzati tramite un processo cold spray. L'utilizzo di materiali fragili, come materiale da spruzzare, si può limitare al solo caso dei *cermet* ovvero una miscela di polveri metalliche e ceramiche, tipicamente costituite di ossido. Rivestimenti di questo tipo risultano essere particolarmente adatti a resistere a corrosione ed usura come dimostrano studi condotti sperimentalmente[16].

1.5 Riparazione di danni superficiali con il processo cold spray

Componenti meccanici, possono essere sottoposti ad usura, erosione e corrosione durante il loro funzionamento, inoltre sono interessati da numerosi cicli termici o meccanici che sono tipicamente causa di nucleazione e propagazione di cricche a partire dalla superficie. Danni di questo tipo possono ridurre notevolmente la vita dei

componenti incidendo negativamente sui costi conseguenti alla sostituzione delle parti difettate. Lo sviluppo di tecniche efficaci di riparazione superficiale è stato spinto fortemente dalle industrie, in termini economici, al fine di poter utilizzare per un arco di tempo superiore, componenti meccanici che a seguito della formazione del danno dovrebbero esser sostituiti incrementando i costi. Ad esempio l'industria aerospaziale disassembla periodicamente i componenti per effettuare ispezioni mirate alla individuazione di eventuali danneggiamenti, in quanto i componenti sono costantemente sottoposti a cicli di fatica[16]. Anche le industrie che utilizzano stampi per la produzione, sono sensibili a questa tematica, poichè gli stampi sono sottoposti a cicli termici ad alta pressione, corrosione e usura, che vanno a modificare la superficie. Una durata maggiore degli stampi permette di distribuire il loro costo su di un periodo di tempo maggiore, abbattendo i costi unitari per ogni prodotto[17].

Allo stato attuale sono disponibili diverse tecnologie applicabili alla riparazione di danni superficiali, come il Thermal spray (laser cladding) o il cold spray. Il cold spray risulta essere più vantaggioso rispetto alle comuni tecniche Thermal spray in termini di costo, inoltre il rivestimento, essendo ottenuto da particelle fredde che aderiscono per deformazione plastica, mostra un comportamento migliore rispetto a rivestimenti ottenuti per thermal spray, tipicamente contrassegnati da porosità, stress residui, ossidazione e grani accresciuti in dimensione[16]. La riparazione di difetti superficiali tramite tecnologia cold spray, è tuttora in fase di sperimentazione e ricerca, si eseguono test e prove meccaniche al fine di stabilire i parametri di processo ottimali che consentano di ottenere dei rivestimenti di riparazione che mostrino comportamenti meccanici comparabili con la superficie originaria del componente.

CAPITOLO 2

LE LEGHE DI ALLUMINIO

In questo capitolo saranno introdotte le leghe di alluminio e le loro proprietà, una particolare attenzione viene rivolta alla lega di alluminio 2024 costituita di alluminio e rame, lega depositata dall'impianto cold spray di Venetonanotech per studiare le caratteristiche dei rivestimenti volti alla riparazione di difetti superficiali di componenti aeronautici.

2.1 L'alluminio e le sue leghe

Esiste un sempre crescente utilizzo di alluminio o leghe di alluminio in una grande varietà di prodotti che utilizziamo nella vita di tutti i giorni[18].

Infatti l'eccellente combinazione di bassa densità, se comparata con altri metalli strutturali, buona resistenza meccanica, alta resistenza alla corrosione e costo non elevato, fanno sì che l'alluminio e le sue leghe, nel corso degli anni, siano diventati tra i gruppi metallici più utilizzati.

La diffusione dell' utilizzo di alluminio è stata trainata inizialmente dallo sviluppo dell'industria aeronautica ed aerospaziale, dove la tendenza primaria consisteva nel risparmio di peso ottenibile grazie alla sostituzione di componenti in metalli pesanti con metalli leggeri come l'alluminio. A causa di una accresciuta sensibilità nel rispetto ambientale, della tendenza delle case automobilistiche volta alla riduzione dei consumi di carburante, l'utilizzo di alluminio si è diffuso, assumendo un carattere strategico, in diversi settori industriali quali: automotive, macchine di produzione, edilizia nella costruzione di edifici, strutture autostradali e macchine da movimentazione terra.

Le caratteristiche principali che fanno delle leghe di alluminio delle candidate desiderabili per un ampio campo di applicazioni sono:

- **resistenza alla corrosione:** come conseguenza della formazione naturale di un film di ossido sulla superficie, l'alluminio puro ed alcune leghe di alluminio si rendono particolarmente indicate a resistere alla corrosione dovuta ad agenti atmosferici e chimici;
- **conduttività termica:** l'alluminio e le sue leghe sono degli eccellenti conduttori termici, infatti per l'alluminio puro la conducibilità termica tipicamente è di circa $\lambda = 237 \text{ W/(m K)}$, è il terzo metallo più conduttivo dopo argento e rame;
- **conducibilità elettrica:** l'alluminio puro e alcune delle sue leghe sono caratterizzate da un'ottima conducibilità elettrica, come avviene per la conducibilità termica, viene subito dopo il rame e l'argento.
- **resistenza specifica:** la combinazione di una buona resistenza meccanica unita ad una densità molto inferiore rispetto ai tradizionali metalli strutturali, rendono l'alluminio e le sue leghe molto adatti ad alleggerire le strutture senza perdita di resistenza meccanica, se confrontate con strutture realizzate con leghe aventi densità maggiori, come l'acciaio. La resistenza specifica viene definita come il rapporto tra la resistenza a rottura su la densità del materiale, in figura 2.1 si può notare una classificazione di alcuni materiali in base alla propria resistenza specifica, si può notare che alcune leghe di alluminio sono dotate di resistenza specifica superiore all'acciaio e al titanio;

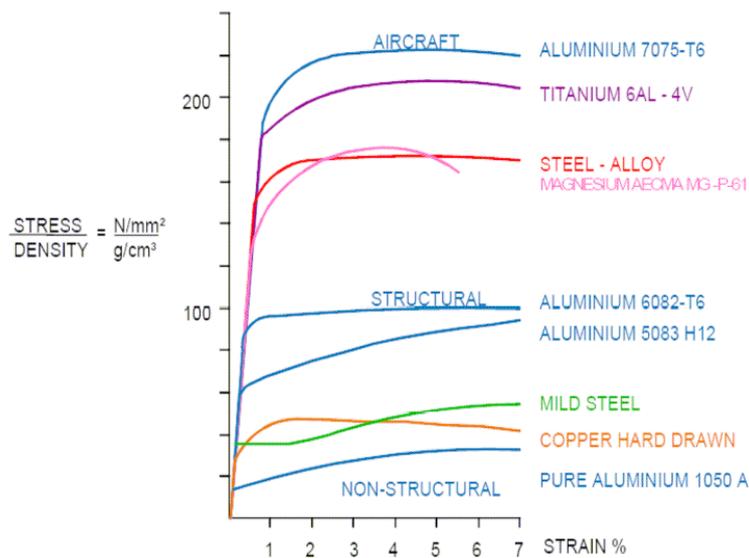


figura 2.1 : curve tensione specifica-deformazione per alcuni materiali[19]

- **tenacità a frattura e capacità di assorbire energia:** alcune leghe di alluminio sono eccezionalmente tenaci ed adatte per applicazioni critiche dove, la resistenza alla rottura fragile e la capacità di arrestare la propagazione delle cricche, diventano di fondamentale importanza.
- **Tenacità criogenica:** alcune leghe di alluminio sono particolarmente adatte ad essere utilizzate in applicazioni a bassissima temperatura, a causa del mantenimento di una buona duttilità e tenacità sia a temperature prossime allo zero assoluto che a temperatura ambiente;
- **lavorabilità:** le leghe di alluminio sono lavorabili attraverso una vasta gamma di tecnologie di lavorazione sui metalli, in special modo, ad esempio, lavorazioni di deformazione plastica come l'estrusione. Per questi motivi, componenti in lega di alluminio possono essere lavorati in maniera tale che possano assumere geometrie complicate assicurando la possibilità di realizzare una elevata varietà di forme. Inoltre nel caso di leghe da colata, leghe di alluminio e silicio in composizione eutettica garantiscono la massima fluidità e minimi ritiri dimensionali [19];

- **facilità di giunzione:** componenti in lega di alluminio possono essere uniti da una grande varietà di metodi commerciali, compresa la saldatura, la brasatura, rivettatura, bullonatura, e perfino la chiodatura, oltre a una varietà illimitata di procedimenti meccanici. La saldatura, inizialmente ritenuta di difficile realizzazione è particolarmente semplice se eseguita con tecniche collaudate come la saldatura ad arco in metallo del gas (GMAW o MIG) o saldatura ad arco con gas tungsteno (TIG o TIG);
- **riciclabilità:** le leghe di alluminio possono essere riciclate direttamente in prodotti di alta qualità, come i contenitori rigidi, fogli, e componenti automotive, grazie a processi in grado di eliminare eventuali impurità dovute all'utilizzo precedente.

L'alluminio in commercio si trova sotto forma di:

- **alluminio commercialmente puro:** viene considerato alluminio commercialmente puro, quella lega che contiene come minimo il 99% di alluminio puro. Esistono diversi gradi di purezza richiesti dalle specifiche applicazioni. Il massimo grado raggiungibile è detto alluminio "six nines" e contiene come minimo il 99,9999 % di alluminio puro.
- **Leghe di alluminio:** una sostanza avente proprietà metalliche composta da due o più elementi di cui almeno uno è alluminio. La maggior parte delle leghe di alluminio contiene tra il 90 ed il 96 % di alluminio in lega, che viene unito ad altri elementi al fine di indurre una combinazione di caratteristiche e comportamenti desiderati dalla specifica applicazione.

Le leghe di alluminio possono essere distinte in base alle tecnologie di produzione per le quali si dimostrano maggiormente adatte, in particolare in letteratura si trovano divise in:

- **leghe da fonderia:** si tratta di leghe tipicamente utilizzate per realizzare componenti o semilavorati in forma definitiva o quasi finale, per colata. Il

processo prevede il riempimento di uno stampo apposito, con la lega portata allo stato liquido, la lega di alluminio fuso penetra nelle cavità dello stampo ricalcandone la forma, a seguito della solidificazione è possibile estrarre il prodotto nella sua forma pressochè finale. Le lavorazioni successive non prevedono laminazione, estrusione, forgiatura etc.

- **Leghe da lavorazione:** a partire da un lingotto o da una billetta si esegue un ciclo di lavorazioni che possono prevedere processi di laminazione, estrusione e forgiatura o altri metodi di lavorazione, allo scopo di ottenere il pezzo nella sua forma finale.

Le leghe di alluminio possono inoltre essere distinte in base ai metodi di rafforzamento operabili:

- **leghe da incrudimento:** in questo tipo di leghe gli elementi aggiunti in lega non rafforzano in maniera significativa il materiale, ne per soluzione solida, ne per fine precipitazione di particelle in seguito a trattamenti termici. L'unica strategia in grado di indurre un rafforzamento significativo è attraverso deformazione plastica ed incrudimento.
- **Leghe trattabili termicamente:** gli elementi in lega a seguito di un trattamento termico operano un significativo rafforzamento del materiale precipitando finemente all'interno del reticolo cristallino, bloccano le dislocazioni e distorcono il reticolo innalzando il modulo elastico e la resistenza a rottura del componente. La deformazione plastica è possibile prima del trattamento termico ma non è il fattore primario che determina il rafforzamento.

In sintesi, in figura 2.2 è possibile osservare come i principali elementi che tipicamente vengono aggiunti in lega, portino a raggruppare le leghe di alluminio in base alle classificazioni introdotte sin qui.

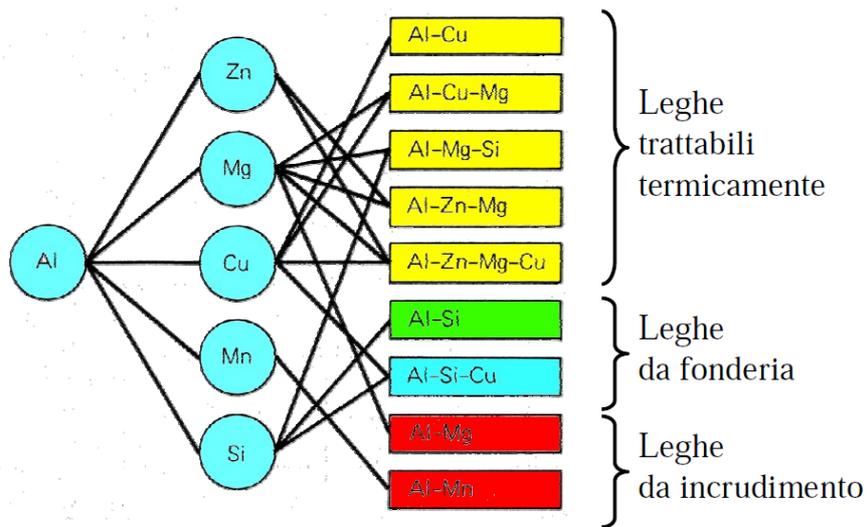


Figura 2.2 : principali elementi in lega e classificazione delle principali leghe

2.1.1 Designazione delle leghe di alluminio e relative principali caratteristiche

La designazione delle leghe da lavorazione plastica di alluminio consiste nell'attribuire un valore numerico a quattro differenti "digit" includendo talvolta un suffisso o prefisso alfabetico, secondo le regole della "Aluminum Association Wrought Alloy Designation System":

- il primo digit definisce l'elemento in lega più presente dopo l'alluminio, definisce la serie;
- il secondo digit definisce le variazioni della serie originale di base: la cifra vale zero se non ci sono variazioni, vale 1 per la prima variazione e così via. Le variazioni sono dovute ad incrementi in quantità del 0,15-0,50% di elementi presenti nella lega dell'elemento aggiunto.
- Il terzo ed il quarto definiscono la lega specifica della serie, i valori di tali cifre non hanno un significato speciale e possono essere anche scritte in maniera non sequenziale.

I benefici di questo metodo di designazione sono nell'identificare la serie a partire dalla prima cifra, in base a questo si possono intuire le proprietà e le possibili applicazioni.

Nel breve elenco che segue vengono descritte le serie e le proprietà:

- **serie 1000:** questa serie è riferita all'alluminio puro e alle sue variazioni. Il valore minimo di alluminio è del 99,0%, la terza e la quarta cifra sono riferite alla percentuale minima di alluminio, mentre la seconda definisce variazioni della lega e elementi inseriti intenzionalmente. Questo tipo di leghe non risponde al rafforzamento in seguito a trattamenti termici e, per incrudimento, viene indotto un modesto incremento di resistenza. Le leghe di questa serie sono caratterizzate da un'eccezionale resistenza alla corrosione, un'eccellente formabilità per deformazione plastica e alta conducibilità elettrica e termica ed una buona saldabilità. In seguito a queste caratteristiche si rendono adatte a tutte quelle applicazioni in cui è richiesta un'eccellente resistenza alla corrosione, come la permanenza in ambienti aggressivi e formabilità: pellicole alimentari, apparecchiature chimiche, serbatoi di automobili, lamiere per lavorazioni particolari. Anche le applicazioni elettriche costituiscono uno dei principali utilizzi, infatti la lega 1350 garantisce il 62% della conducibilità del rame certificato combinata con la leggerezza[16].
- **Serie 2000:** il rame è il principale elemento aggiunto in quantità significative in lega. In seguito a trattamento termico di invecchiamento, precipitano delle particelle finemente disperse nella matrice che rafforzano in maniera sensibile questa lega. Le caratteristiche principali sono quindi legate alla possibilità di essere trattate termicamente raggiungendo valori di resistenza a rottura che variano tipicamente dai 190 Mpa ai 430 Mpa[18], che consentono a questa lega di ottenere una buona resistenza anche ad alta temperatura. Tipicamente con componenti realizzati con questa serie si operano processi di giunzione meccanica, ma in alcuni casi, per leghe specifiche, è possibile anche saldare.

Sono leghe caratterizzate da una pessima resistenza a corrosione, anche a corrosione atmosferica, poichè si innestano delle micropile tra le particelle di rame e la matrice di alluminio, nella maggior parte dei casi vengono quindi rivestite con vernici protettive[19].

Grazie alla loro resistenza elevata rispetto alle altre serie, unita alla bassa densità dell'alluminio rispetto ad altri metalli, questa serie trova applicazioni in campo aeronautico in strutture interne od esterne di aerei (figura 2.3), componenti negli space shuttle o nell'automotive, dove la necessità di ridurre i consumi è conseguibile grazie all'alleggerimento della struttura.

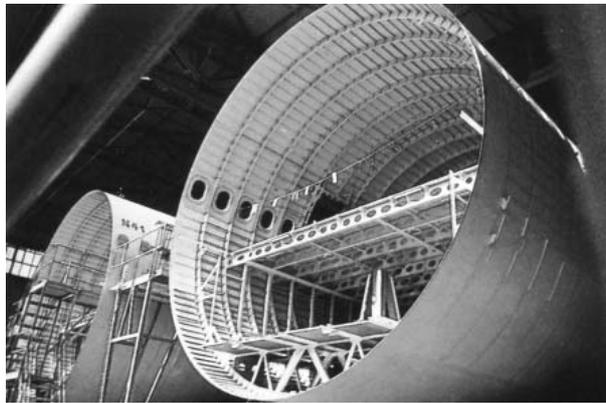


Figura 2.3 : strutture interne di mezzi aeronautici: parti estruse e lamiere delle serie 2xxx, come ad esempio 2024 o 2124[18].

- **serie 3000:** l'elemento aggiunto in lega è il manganese, sono leghe rinforzabili attraverso incrudimento, mentre non subiscono rafforzamenti in seguito a trattamenti termici di invecchiamento. Questa serie è caratterizzata da leghe aventi una eccellente formabilità e resistenza alla corrosione ed una resistenza che tipicamente varia dai 110 ai 285 MPa, si possono realizzare giunture con tutti i metodi commerciali compresa la saldatura e la brasatura. Leghe appartenenti a questa serie vengono tipicamente utilizzate per realizzare utensili per la cucina e apparecchiature chimiche a causa dell'eccellente duttilità e

resistenza alla corrosione.

- **Serie 4000:** sono leghe basate sul silicio, alcune di esse sono trattabili termicamente, dipende dagli altri elementi aggiunti in lega. La loro caratteristica tecnologicamente più interessante è quella di possedere delle ottime caratteristiche allo stato liquido: minima viscosità all'eutettico e minimi ritiri dimensionali. Sono contraddistinte da una buona resistenza a rottura che tipicamente varia dai 175 ai 380 MPa, inoltre sono facilmente saldabili.
- **Serie 5000:** sono leghe caratterizzate dalla presenza in lega del magnesio, i trattamenti termici non generano meccanismi di rafforzamento, ottenibili invece per deformazione plastica. Queste leghe si distinguono per un'ottima resistenza alla corrosione, tenacità anche alle bassissime temperature prossime allo zero assoluto, ed una resistenza a rottura che varia tra i 125 ed i 350 MPa. In special modo si evidenzia la resistenza a corrosione in ambiente marino, si rendono quindi particolarmente adatte ad essere utilizzate in tale settore, ma date le caratteristiche di criogenicità sono utilizzate per realizzare serbatoi contenenti gas allo stato liquido con temperature vicine allo zero assoluto. Sono largamente impiegate nelle costruzioni edili come ponti e viadotti.
- **Serie 6000:** sono contraddistinte dalla presenza contemporanea di silicio e magnesio, che si combinano nel composto di siliciuro di magnesio (Mg_2Si), le restanti quantità di questi due elementi si trovano presenti in soluzione solida. La presenza di questo composto rende possibile il rafforzamento a seguito di trattamenti termici. Sono contraddistinte da un'alta resistenza alla corrosione, da un'eccellente estrudibilità, il range in cui tipicamente ricade la resistenza a rottura varia tra i 125 ed i 400 MPa. I principali impieghi di questa serie sono legate all'elevata estrudibilità, vengono realizzati quindi componenti strutturali impiegati in edilizia e nell'automotive, o lunghi profilati ottenuti per estrusione che costituiscono il basamento nelle carrozze ferroviarie come si può osservare

in figura 2.4.

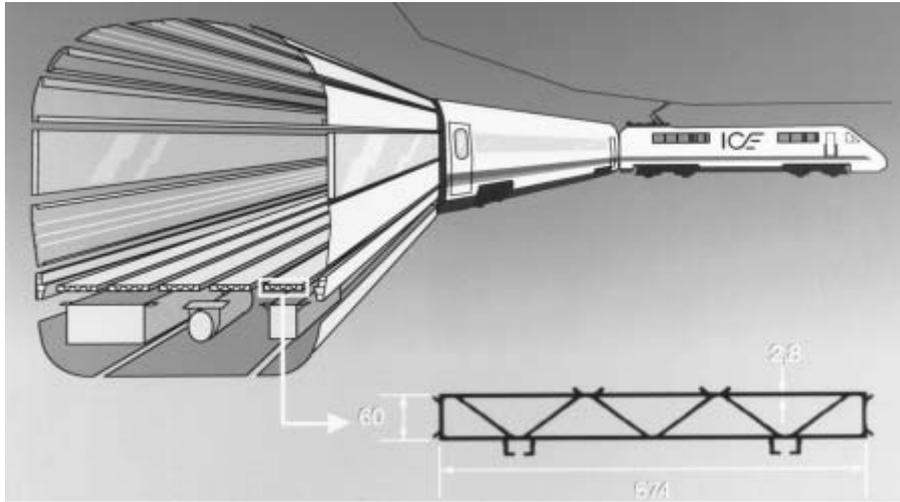


Figura 2.4 : estrusi strutturali interni alle carrozze ferroviarie, tipicamente realizzati con le serie 6xxx o 2xxx[18].

- **Serie 7000:** l'elemento in lega che contraddistingue questa serie è lo zinco spesso accostato a quantità significative di rame o magnesio. Sono leghe rafforzabili efficacemente tramite trattamento termico, infatti la resistenza rottura tipicamente varia tra i 220 ed i 610 MPa, tuttavia è possibile realizzare giunzioni solo meccanicamente. Le leghe di questa serie contenenti il rame, in seguito a trattamento termico di invecchiamento, tipicamente costituiscono le leghe di alluminio più resistenti[18].

Le applicazioni più tipiche per questa serie riguardano l'industria aeronautica, infatti le particolari esigenze del settore, come ad esempio la necessità di utilizzare materiali dotati di una spiccata tenacità e resistenza, spinsero lo sviluppo di questo tipo di serie.

- **Serie 8000:** le leghe di questa serie contengono al loro interno elementi non presenti nelle restanti serie presentate, come ad esempio: ferro nickel e litio. L'aggiunta di litio dona alla lega un'eccezionale innalzamento di modulo elastico

e di resistenza, sono quindi adatte ad essere utilizzate in campo aeronautico.

2.1.2 Designazione dei trattamenti

Introdotta la serie, le loro caratteristiche principali e le loro disposizioni ad eventuali trattamenti per indurre un rafforzamento, in questo paragrafo si elencano tali processi e le loro designazioni.

Il primo carattere della designazione consiste in una lettera maiuscola indicante la classe generale del trattamento. Di seguito vengono elencati brevemente i caratteri ed i loro significati:

- **F (fabricated):** si applica ai prodotti da deformazione plastica o da fusione ottenuti per processi di formatura in cui non c'è uno specifico controllo di temperatura o di incrudimento, finalizzati ad attribuire al componente delle determinate proprietà.
- **O (annealed):** si tratta di un processo termico di ricottura finalizzato ad abbassare le proprietà meccaniche al fine di aumentare la lavorabilità, per quanto riguarda leghe da deformazione, o per aumentare la duttilità in leghe da fusione.
- **H (strain hardened):** questo carattere si applica a quei prodotti rinforzati per mezzo di incrudimento.
- **W (solution heat treatment):** si applica a quelle leghe che invecchiano spontaneamente dopo trattamento termico di solubilizzazione. Si usano delle cifre in combinazione con questo carattere per esprimere il periodo in cui avviene la precipitazione naturale di particelle.
- **T (thermally treated):** si aggiunge questo carattere quando la lega è stata trattata termicamente per indurre un rafforzamento stabile. È sempre seguito da una cifra numerica allo scopo di definire il tipo di trattamento e le condizioni sotto cui il componente è stato sottoposto, in particolare l'aggiunta della cifra "6"

sta ad indicare che è stato eseguito un trattamento di solubilizzazione seguito da un trattamento artificiale di invecchiamento. È applicato a quei prodotti che non sono lavorati a freddo a seguito del trattamento termico.

2.1.3 Lega 2024.

In questa trattazione è opportuno soffermarsi a descrivere con un livello di dettaglio maggiore la lega 2024. Questa lega è utilizzata dall'impianto cold spray di Veneto Nanotech per ottenere rivestimenti su substrati nello stesso materiale da analizzare per ottenere informazioni riguardanti le proprietà meccaniche, al fine di determinare le condizioni di processo migliori, che consentano di riparare efficacemente componenti aeronautici affetti da difetti superficiali.

Il primo numero della serie identifica il maggior elemento presente in lega dopo l'alluminio, in questo caso è il rame, in figura 2.5 è possibile distinguere le percentuali degli altri elementi presenti.

Percent of alloying elements; aluminum and normal impurities constitute remainder								
Alloy	Silicon	Copper	Manganese	Magnesium	Chromium	Nickel	Zinc	Titanium
2011(b)	...	5.5
2014	0.8	4.4	0.8	0.50
2017	0.50	4.0	0.7	0.6
2018	...	4.0	...	0.7	...	2.0
2024	...	4.4	0.6	1.5
2025	0.8	4.4	0.8
2036	...	2.6	0.25	0.45
2117	...	2.6	...	0.35
2124	...	4.4	0.6	1.5

Figura 2.5 : tabella riportante alcune leghe della serie 2xxx e percentuali di elementi in lega. È evidenziata in giallo la riga riguardante la composizione della lega 2024[18].

Come si può notare dalla figura 2.5 oltre al rame, sono presenti magnesio e manganese, mentre non sono presenti altri elementi. Questa lega è caratterizzata dai più alti valori di durezza tra tutte le leghe di alluminio, anche il modulo e la resistenza a rottura risultano essere elevate[20]. Queste proprietà meccaniche sono infatti raggiungibili effettuando

un trattamento termico di solubilizzazione seguito da una tempra, la precipitazione di particelle finemente disperse può avvenire spontaneamente a temperatura ambiente oppure esser promossa artificialmente. Allo stato solido, rame e magnesio in minima parte vanno in soluzione solida con l'alluminio, la restante quantità va a formare due diversi composti intermetallici:

- **Al₂Cu:** la sequenza di precipitazione di questo composto avviene a più livelli: dalla soluzione solida, nucleano le "GP zones"(Guinier and Preston), fasi finemente disperse in coerenza con la matrice che interessano grandezze di pochi nanometri, ragione principale di rafforzamento del materiale. A partire dalle GP zones segue la formazione della fase metastabile e semicoerente θ' (CuAl₂) che si trasforma nella fase θ (CuAl₂) stabile e coerente con la matrice a temperatura ambiente[21; 22].
- **Al₂CuMg:** l'aggiunta di magnesio, come dicono Vasudevan & Doherty, favorisce l'invecchiamento naturale della lega, sia da un punto di vista della velocità di precipitazione che dalla quantità di particelle precipitate. Questo fenomeno è probabilmente dovuto alle complesse interazioni tra gli elementi in soluzione solida e alle vacanze nel reticolo cristallino. Questa fase si forma in quelle zone della matrice che si sono impoverite in rame a seguito della precipitazione di θ' . La sequenza di precipitazione parte dalla formazione delle GP zones, passando per la fase metastabile S' che ha la stessa composizione e struttura simile alla fase in equilibrio S(Al₂CuMg). La fase S non è coerente con la matrice, ovvero distorce in maniera evidente il reticolo cristallino, causando un impoverimento delle proprietà meccaniche in particolare induce un infragilimento[20; 21; 22].

La formazione delle fasi metastabili θ' e S', può essere accelerata da una deformazione effettuata prima del processo di invecchiamento, infatti, questi composti, nucleano a partire dalle dislocazioni che a seguito di una deformazione, generalmente moltiplicano

il proprio numero.

In figura 2.6 si può apprezzare un diagramma di fase ternario allo stato solido, come si può notare per una composizione del 4,4% di rame e del 1,5% di magnesio si ha la formazione di entrambi i composti intermetallici sopra descritti. Le polveri utilizzate nel processo cold spray preso in esame, sono state realizzate per atomizzazione in gas, è ragionevole pensare che a seguito di un veloce raffreddamento, la struttura congelata, sia equivalente alla composizione compresa tra le curve a 502° C e 452° C, tratteggiate in figura. In base alle informazioni enunciate finora, è possibile pensare che avvenga una spontanea precipitazione di fase naturale finemente dispersa all'interno delle polveri.

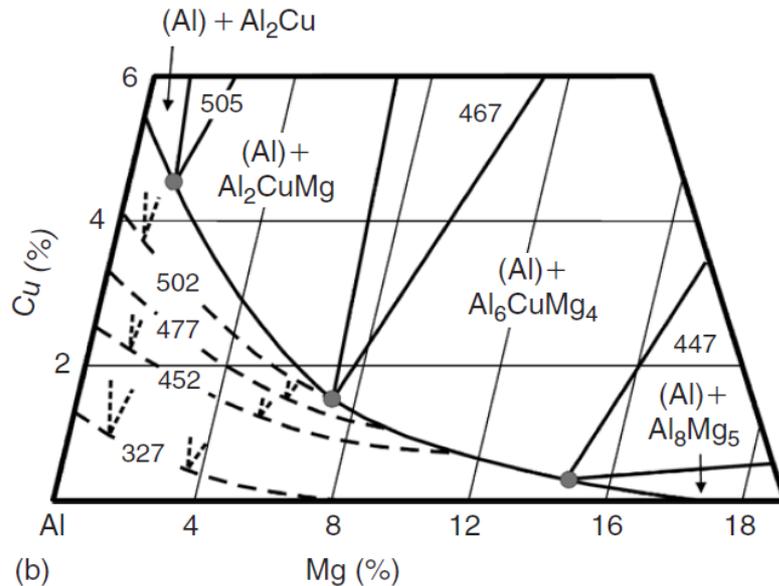


Figura 2.6 : distribuzione di fase allo stato solido di un sistema Al-Cu-Mg [23]

La principale causa di danneggiamento e conseguente rottura dei componenti realizzati con questa lega è legata all'usura che consiste nella separazione dalla superficie di piccole porzioni di materiale, a seguito dell'interazione con altri materiali[20]. È ragionevole pensare di poter andare a riparare tali danni superficiali tramite il processo di deposizione cold spray.

CAPITOLO 3

DEPOSIZIONE E ANALISI DEI DATI SPERIMENTALI

Presso il laboratorio Nanofab di Veneto Nanotech, sono state eseguite prove di deposizione cold spray per individuare i parametri di processo ideali per ottenere dei rivestimenti in lega di alluminio 2024 che potessero soddisfare i requisiti tali per cui, questa tecnica di deposizione, si attesti idonea ad essere applicata alla riparazione di componenti aeronautici, aventi difetti superficiali. Le prove di deposizione sono state commissionate da un' azienda specializzata nella realizzazione di trasmissioni comando accessori e di potenza, turbine di bassa pressione, combustori, post-combustori, sottosistemi per motori aeronautici, in ambito civile e militare.

In questo capitolo verranno elencati e descritti i parametri e le condizioni di deposizione e le relative prove meccaniche a cui si sono sottoposti provini. Verranno inoltre caratterizzate e studiate tramite microscopio ottico ed elettronico, le strutture e le microstrutture dei rivestimenti depositati al variare delle condizioni di processo.

3.1 Attrezzature e materiali

In questo paragrafo verranno elencate e descritte le attrezzature e le apparecchiature presenti presso il laboratorio Nanofab di Veneto Nanotech, utilizzate al fine di produrre le deposizioni sui substrati. Verranno inoltre analizzate e descritte le proprietà delle polveri e del substrato prima della deposizione.

3.1.1 Impianto cold spray

L'impianto cold spray installato nel laboratorio Nanofab di Veneto Nanotech di

Marghera(VE) è il Kinetiks®4000/47 (figura 3.1) progettato e realizzato dalla ditta svizzera Sulzer Metco AG. Si tratta di un impianto stazionario utilizzato sia in ambito di ricerca che in ambito industriale. Al momento attuale, tale impianto è stato sorpassato da modelli con prestazioni maggiori in termini di temperatura e pressioni raggiungibili, come il Kinetiks® 8000, tuttavia rimane un punto di riferimento nel settore.



Figura 3.1: impianto cold spray Kinetiks® 4000/47 presente nei laboratori Nanofab di Veneto Nanotech: 1) pannello di controllo; 2) feeder delle polveri; 3) preriscaldatore del gas; 4) pistola.

L'impianto è costituito di diversi moduli aventi funzioni diverse tra loro:

- 1. pannello di controllo:** questo pannello funge da interfaccia tra utente e impianto. Tramite lo schermo touch screen da tredici pollici, è possibile andare a settare i parametri di processo quali: temperatura del gas, pressione nella precamera, portata di massa del gas in uscita dalla precamera e portata di massa del gas che trascina le polveri dal feeder alla precamera. È possibile inoltre impostare la velocità angolare del disco del feeder che regola la quantità di

polveri in uscita. Durante il processo è possibile monitorare gli andamenti di pressione e temperatura per controllare che il processo si svolga secondo i parametri settati, in questa maniera in caso di anomalie è possibile andare ad intervenire tempestivamente per riportare il funzionamento a condizioni di lavoro ottimali. La cabina di controllo è collegata a monte con un serbatoio che contiene azoto liquido che, attraverso un sistema sviluppato dalla Linde Gas Company, fornisce una portata di gas pari a 120 m³/h ad una pressione costante di 5 MPa, a valle è annessa parallelamente al feeder delle polveri e al preriscaldatore del gas. L'azoto, che si trova in fase liquida all'interno del tank, in condizioni di equilibrio termodinamico, viene prelevato e fatto evaporare, giungendo ad alta pressione alla cabina di controllo, successivamente viene diviso in: flusso primario, passante attraverso il preriscaldatore e in flusso secondario, che passa tramite il feeder delle polveri. Il flusso primario generalmente interessa percentuali maggiori del 90% del flusso totale.

2. **Feeder delle polveri:** funge da contenitore delle polveri, è dotato di un serbatoio cilindrico all'interno del quale vengono caricate le polveri. Il flusso delle polveri viene controllato dalla rotazione di una ghiera che, ad ogni giro, lascia cadere una certa quantità di polveri all'interno del flusso secondario del gas che corre all'interno di un condotto che si congiunge alla precamera poco prima dell'innesto dell'ugello. Il feeder è dotato di una sistema di riscaldamento che permette di riscaldare le polveri al fine di creare le condizioni di thermal softening, prima che esse vengano spruzzate.
3. **Preriscaldatore del gas:** consiste in un sistema di riscaldamento di 30 KW, che può portare il gas a temperature non superiori di 700°C, a causa di limiti tecnologici dovuti al materiale di cui sono costituite le resistenze. La funzione è quella di portare il gas ad alta temperatura prima del suo arrivo all'interno della precamera interna alla pistola, dove viene ulteriormente riscaldato alla

temperatura di spruzzatura.

- 4. Pistola (gun):** si tratta dell'ultimo modulo dell'impianto, al suo interno si ricongiungono il flusso primario, che ha già subito un preriscaldamento, ed il flusso secondario. La *Active-Jet*® internamente è costituita di una precamera all'interno della quale il gas viene stabilizzato alle condizioni di temperatura e pressione di spruzzatura. In questo secondo stadio il gas può essere velocemente portato ad una temperatura massima di 800°C grazie ad un riscaldatore avente potenza pari a 17 KW, ed ad una pressione massima di 4 MPa. Il flusso secondario si innesta all'interno della "gun" poco prima dell'ingresso del flusso principale nell'ugello. In questa maniera le polveri non vengono riscaldate dal gas all'interno della precamera, ma a partire dall'inizio della loro corsa all'interno dell'ugello, come si può vedere in figura 3.2.

Tra ugello e precamera può essere installata una condotta, che ha lo scopo di aumentare il tempo di contatto tra le polveri e il gas, in maniera tale che lo scambio termico, che si viene a generare tra particelle ed il fluido, porti le polveri ad una temperatura tale per cui venga favorito il fenomeno del thermal softening.



Figura 3.2 : connessione delle condotte del flusso primario e secondario alla gun.

La gun è movimentata da un braccio meccanico antropomorfo a 6 assi MOTOMAN

HP20 visibile in figura 3.3.



Figura 3.3 : braccio meccanico MOTOMAN HP20.

È possibile programmare le traiettorie del robot grazie ad un sistema di controllo industriale MOTOMAN NX100. Il robot è stato programmato affinché l'asse dell'ugello sia sempre perpendicolare alla superficie del substrato su cui effettuare la deposizione.

Il campione da rivestire è posto all'interno di una cappa aspiratrice (figura 3.4) allo scopo di poter eliminare dalla stanza dedicata al processo, tutte quelle polveri che non aderiscono al substrato o che conseguentemente alla traiettoria del robot non entrano in relazione con la superficie da rivestire.



Figura 3.4 : stanza dedicata al processo cold spray, in particolare: cappa aspiratrice.

La cappa svolge un'importante funzione, oltre che di pulizia dell'ambiente di lavoro, anche di preservare la salute del personale, in quanto polveri di metalli pesanti, come il cobalto, possono essere estremamente pericolose per la salute del corpo umano. Le polveri aspirate dalla cappa, vengono inviate, tramite delle condotte, ad un contenitore e separate dal flusso di aria instaurato dalla girante del ventilatore della cappa, attraverso un sistema di filtri, visibile in figura 3.5.



Figura 3.5 : contenitore delle polveri aspirate dalla cappa.

Dato che alcune tipologie di polveri spruzzate dall'impianto cold spray di Nanofab di Veneto Nanotech, sono assai differenziate, non è possibile andare a recuperare le polveri che non hanno aderito al substrato. Inoltre esiste il rischio, nel caso di polveri costituite di un materiale avente una buona affinità con l'ossigeno, come alluminio, magnesio e titanio, che possa avvenire una reazione chimica che può dar luogo a fiammate o addirittura ad esplosioni. Quest'ultime possono principalmente avvenire all'interno dei

filtri del contenitore di figura 3.5. Per evitare che il generarsi di un'esplosione, possa andare a compromettere la struttura architettonica entro cui è momanto l'impianto, è stata predisposta una botola, che lascia liberare l'esplosione verso l'esterno, nel caso la pressione interna all'edificio sia maggiore di un certo valore.

3.1.2 Analisi delle polveri e del substrato

Le polveri utilizzate sono state prodotte per mezzo del processo atomizzazione in gas da un produttore tedesco secondo le specifiche richieste da Veneto Nanotech. Il processo di atomizzazione in gas consente di ottenere delle particelle pressocchè sferiche, caratterizzate dal più alto coefficiente di trascinamento, si rende quindi ideale alla produzione di polveri per il processo cold spray. La lega di alluminio di cui sono costituite le polveri ed il substrato è definita secondo la Aerospace Material Specification (AMS): 4151M. Si tratta di una lega di alluminio 2024-T3, contenente in lega il 4,4% di Cu, 1,5% Mg e 0,6% di Mn sulla quale è stato effettuato un trattamento termico di solubilizzazione e per il substrato un processo di deformazione plastica attraverso l'estrusione. In figura 3.6 si possono apprezzare le specifiche della lega secondo AMS.

Element	min	max
Silicon	--	0.50
Iron	--	0.50
Copper	3.8	4.9
Manganese	0.30	0.9
Magnesium	1.2	1.8
Chromium	--	0.10
Zinc	--	0.25
Titanium	--	0.15
Other Elements, each	--	0.05
Other Elements, total	--	0.15
Aluminum	remainder	

Figura 3.6 : percentuale degli elementi in lega nelle polveri AMS4152M.

Il produttore assicura una granulometria delle polveri compresa tra i 30 μ m ed i 63 μ m. Come si può osservare da figura 3.7, la morfologia delle polveri conferma il processo produttivo dal quale sono state realizzate, si nota quindi un'ottima sfericità ed una modesta presenza di difetti quali satelliti e cluster. Queste due caratteristiche, unite all'assenza di ossidi riscontrata sulla superficie delle polveri, offrono i requisiti ideali per favorire una buona "flussabilità" delle polveri, ovvero la capacità delle particelle di scorrere le une sulle altre. Sulle polveri è stata eseguita una prova di microdurezza che si attesta ad un valore pari a $122 \pm 6 \text{ HV}_{0,005}$.

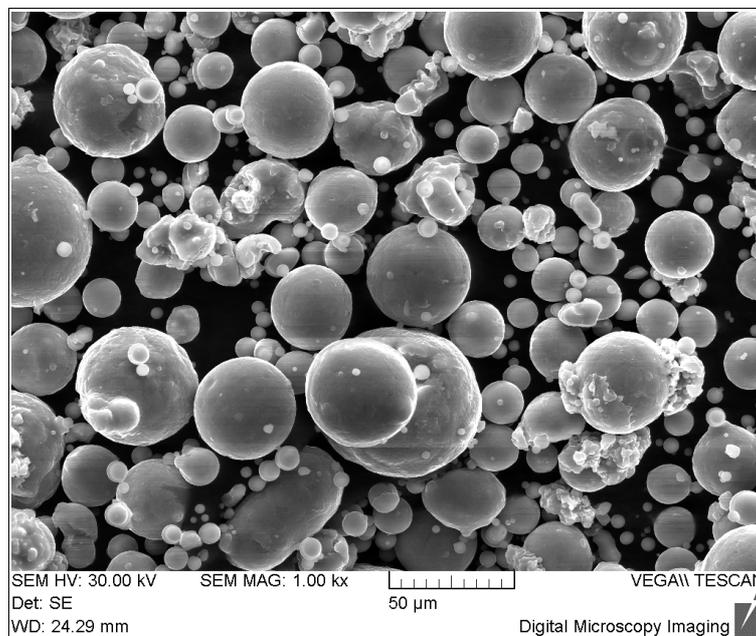


Figura 3.7 : immagine realizzata al microscopio elettronico con il SE detector (rilevatore elettroni secondari) ad un ingrandimento di 1000X di polveri in lega AMS4152M utilizzate nel processo di deposizione.

3.2 Descrizione del metodo di deposizione

Il metodo di deposizione adottato presso il laboratorio Nanofab di Venetonanotech, è

mirato a determinare quali siano le condizioni di processo ottimali al fine di conseguire dei rivestimenti che soddisfino i requisiti richiesti.

L'obiettivo preposto è quello di ricercare le condizioni tali per cui la temperatura di impatto delle polveri, dipendente dall'energia dissipata durante la deformazione a seguito della collisione, dal preriscaldamento delle polveri, che avviene all'interno del feeder e tramite lo scambio termico nel flusso bifase e dalla temperatura del substrato, sia tale da produrre una riduzione dello Yield Strength del 50% rispetto allo YS a temperatura ambiente.

Il rammollimento delle polveri per effetto del thermal softening garantisce una maggiore deformazione plastica delle particelle, rispetto a quanto avverrebbe a temperatura ambiente e predispone con maggiore efficacia il verificarsi del fenomeno della shear instability che rappresenta il principale meccanismo adesivo. Questo comporta incrementi di adesione tra polveri e substrato e di coesione tra le particelle.

Si sono effettuati dei test preliminari modificando i parametri di processo al fine di indurre un incremento dei fenomeni adesivi, agendo sulla temperatura delle polveri e del substrato. I parametri di processo su cui si è fatto leva sono:

- **feed rate delle polveri**, andando a regolare la quantità di particelle all'interno del flusso di gas. Per bassi valori del feed rate, si avrà una velocità di accrescimento del rivestimento nettamente inferiore rispetto a feed rate più elevate. Per ottenere spessori dello stesso valore, nel caso in esame di 1 mm, è necessario associare a ciascuna feed rate una velocità di movimentazione del robot. A basse feed rate corrisponde una bassa portata di particelle e quindi una velocità di accrescimento del rivestimento più lenta rispetto a feed rate più elevate che immettono nel flusso maggiori quantità di polveri. Ne consegue che a parità di spessore del rivestimento, per bassi valori di feed rate, la lenta velocità di spostamento dell'ugello da parte del robot, fa sì che il substrato sia sottoposto per un periodo di tempo più lungo al flusso del gas, che lo riscalda

maggiormente rispetto a velocità del robot più elevate.

Questo comporta che per basse feed rate, il substrato risulti essere ad una temperatura media maggiore, aumentando l'effetto del thermal softening della superficie del substrato e quindi rendendo possibili velocità di deformazione maggiori che innescano fenomeni adesivi più efficaci rispetto a temperature di impatto tra particelle e substrato inferiori.

Per questi motivi è ragionevole pensare che per basse feed rate delle polveri, il rivestimento abbia proprietà adesive e coesive migliori rispetto a feed rate più elevate, mostrando inoltre una minor quantità di porosità e deformazioni maggiori delle polveri.

Nel caso studiato, si sono decise a priori di 5 diverse feed rate, per ciascuna si è ricavata la velocità dell'ugello tali per cui con una sola passata si verifica un accrescimento del rivestimento pari ad 1 mm.

La traiettoria eseguita dall'ugello, descritta dalla figura 3.8, può essere rappresentata da una serie di linee rettilinee orizzontali parallele le une alle altre aventi tra loro un passo di 1 mm, la deposizione avviene in un'unica passata.

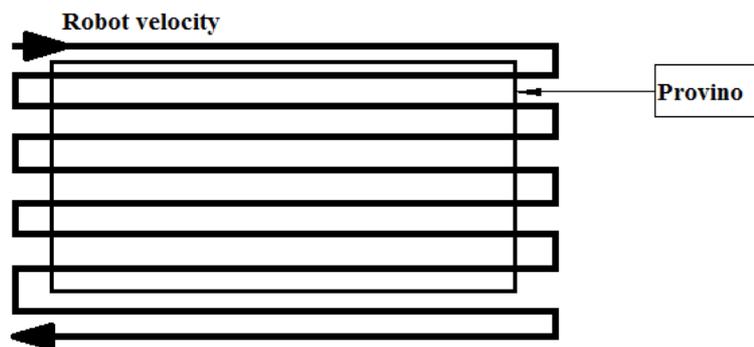


Figura 3.8 : traiettoria utensile sovrapposta ad una tipica sagoma di un provino.

La determinazione della velocità di passata è stata possibile grazie alla realizzazione delle curve "spessore- velocità", per ogni feed rate si sono

effettuate delle deposizioni impostando delle velocità di riferimento di passata definite a priori. Per ciascuna velocità di passata si è misurato, tramite micrometro, lo spessore medio realizzato, ricavando un punto nel piano. L'interpolazione dei punti da luogo alla curva "spessore-velocità", visibile in figura 3.9, dalla quale è facile ricavare per ciascuna feed rate la velocità di passata associata alla formazione di un rivestimento avente spessore di 1 mm. In tabella 3.1 è possibile apprezzare i parametri impostati nell'impianto atti alla determinazione delle curve spessore-velocità.

Tabella 3.1 : parametri di processo e relativo spessore del rivestimento

ω [rpm]	\dot{m}_{feeder} [m ³ /h]	P_0 [Mpa]	v_{robot} [mm/s]	t_1 [mm]	t_2 [mm]	t_3 [mm]	t_4 [mm]	t_5 [mm]	t_{medio} [mm]
0	1,8	0	3	0,6	0,37	0,36	0,39	0,38	0,38
			5	0,4	0,37	0,36	0,39	0,38	0,38
			10	0,31	0,32	0,32	0,31	0,31	0,314
			25	0,2	0,14	0,14	0,1	0,1	0,136
			50	0,11	0,1	0,09	0,07	0,06	0,094
			100	0,1	0,07	0,06	0,07	0,06	0,072
1	1,8	40	3	1,11	1,16	1,14	1,19	1,14	1,148
			5	0,72	0,77	0,74	0,76	0,75	0,748
			10	0,48	0,5	0,5	0,53	0,47	0,496
			25	0,37	0,36	0,3	0,26	0,31	0,32
			50	0,2	0,19	0,15	0,2	0,11	0,17
			100	0,16	0,12	0,12	0,16	0,16	0,14
1,5	2	40	3	1,62	1,66	1,67	1,65	1,52	1,621
			5	1,08	1,1	1,07	1,2	1,21	1,132
			10	0,66	0,61	0,66	0,61	0,62	0,632
			25	0,31	0,31	0,31	0,29	0,32	0,308
			50	0,19	0,21	0,21	0,18	0,22	0,202
			100	0,15	0,16	0,12	0,11	0,12	0,132

ω [rpm]	\dot{m}_{feeder} [m ³ /h]	P_0 [Mpa]	v_{robot} [mm/s]	t_1 [mm]	t_2 [mm]	t_3 [mm]	t_4 [mm]	t_5 [mm]	t_{medio} [mm]
2	2,3	40	3	2,09	2,11	2,02	2,05	2,04	2,062
			5	1,34	1,34	1,29	1,2	1,22	1,278
			10	0,65	0,75	0,6	0,67	0,77	0,688
			25	0,38	0,43	0,35	0,35	0,4	0,382
			50	0,26	0,23	0,31	0,31	0,27	0,276
			100	0,17	0,18	0,18	0,15	0,11	0,158
3,5	3,5	40	10	1,04	1,06	1,11	1,1	1,1	1,082
			25	0,52	0,53	0,51	0,53	0,5	0,518
			50	0,36	0,32	0,3	0,28	0,33	0,318
			100	0,22	0,22	0,22	0,13	0,21	0,2
5	6	40	10	1,49	1,52	1,51	1,51	1,51	1,508
			25	0,77	0,77	0,84	0,72	0,75	0,77
			50	0,57	0,64	0,55	0,45	0,45	0,532
			100	0,36	0,39	0,27	0,31	0,25	0,316

Dove ω rappresenta il numero di giri al minuto che la ghiera del feeder delle polveri compie regolandone il flusso, \dot{m}_{feeder} la portata di massa del flusso di gas che trasporta le polveri dal feeder alla precamera, P_0 pressione all'interno della precamera, v_{robot} velocità di movimentazione del robot parallela alla superficie del substrato, $t_{1...5}$ spessori dei rivestimenti misurati con micrometro, t_{medio} media degli spessori $t_{1...5}$.

Riportando tali dati all'interno di un grafico si ottiene la figura 3.9:

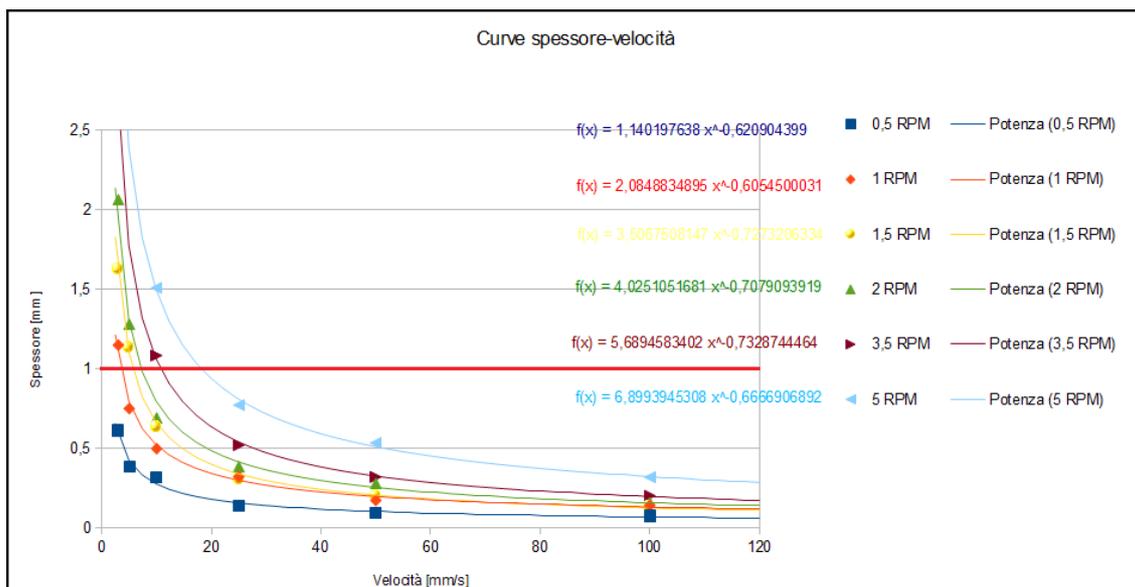


Figura 3.9 : Curve spessore-velocità ricavate per 5 diverse feed rate, con polveri TLS 2024, i parametri di processo sono visibili in tabella 3.1.

Come si può notare dalla figura 3.9, a parità di spessori di un millimetro, per basse feed rate sono necessarie basse velocità del robot.

- **Temperatura delle polveri.** È possibile riscaldare la polveri all'interno del feeder prima della deposizione. Si presume che in questa maniera al momento della collisione le particelle arrivino ad una temperatura maggiore rispetto a quanto avviene in assenza di preriscaldamento. Il rammollimento del materiale a seguito del riscaldamento indotto nel feeder delle polveri, si congiunge con quello provocato dalla dissipazione di energia a seguito della deformazione dovuta all'impatto, in via teorica è ammissibile pensare che in questa maniera le polveri possano raggiungere valori di deformazione maggiore rispetto al punto precedente.
- **Riscaldamento del substrato.** Il riscaldamento del substrato non influisce sulla temperatura delle particelle, in quanto, data l'estrema velocità con la quale ha

luogo il contatto, si presume che la collisione avvenga in condizioni adiabatiche, ovvero non viene scambiato calore tra substrato e particelle. A seguito del riscaldamento del substrato si ottiene una temperatura media di processo maggiore, e si verifica un rammollimento della superficie del substrato, la quale può anch'essa subire deformazioni più elevate contribuendo all'innescò della shear instability.

Agendo su questi tre parametri, si sono effettuate delle deposizioni su diverse tipologie di provino:

- **provini piani:** lastrini in lega di alluminio 2024 T3 aventi sezione costante, finalizzati ad indagine mediante microscopia ottica ed elettronica e a prove di microdurezza.
- **Provini a bottone:** cilindri in lega di alluminio 2024 T3 aventi diametro di 24,5 mm finalizzati a prove di adesione.

Si è depositato un millimetro di rivestimento, in base alle velocità del robot determinate tramite il grafico visibile in figura 3.9, su dei provini piani e su bottoni per ciascuna feed rate, nelle seguenti condizioni:

- polveri non riscaldate nel feeder ma solo dal flusso del gas, substrato a temperatura ambiente;
- polveri calde a 70° C e substrato a temperatura ambiente;
- polveri calde a 70°C e substrato riscaldato mediante piastra a 100°C;
- polveri calde a 70°C e substrato riscaldato mediante piastra a 150°C.

Tuttavia le indagini, soprattutto l'analisi di microdurezza, l'analisi di immagine e la prova di adesione, si sono principalmente concentrate su alcune tipologie di provino:

- provini realizzati a partire da una velocità del disco di regolazione del flusso di polveri di 1 RPM. Questo valore di feed rate rappresenta un caso limite, assicura una crescita lenta del coating, e quindi una temperatura media di processo più elevata rispetto a feed rate maggiori. Il caso a 0,5 RPM è stato considerato solo

nella fase di caratterizzazione microstrutturale al microscopio ottico, poichè il tempo per produrre un provino, in base a questa condizione di processo, risultava eccessivamente elevato e inapplicabile dal punto di vista industriale.

- Provini realizzati a feed rate di 3,5 RPM. Rappresenta un caso standard di velocità del disco di regolazione, permette di realizzare abbastanza velocemente i provini a discapito, dal punto di vista teorico, dell'entità di deformazione e quindi della qualità di adesione e coesione del coating.

3.3 Caratterizzazione microstrutturale

I provini piani realizzati nella fase di deposizione sono stati sezionati ed inglobati all'interno di un globo di resina fenolica, come è possibile osservare in figura 3.10, che lascia affiorare in superficie la sezione del provino. Successivamente sono stati levigati per mezzo di carte abrasive via via meno grossolane: P320, P600, P1200. Il programma di lucidatura, infine, prevedeva una lappatura tramite panni con diamantina a $6\mu\text{m}$, $3\mu\text{m}$ e per concludere con silica coloidale da $1\mu\text{m}$.

La lucidatura della superficie da indagare è di estrema importanza per poter distinguere ed osservare la morfologia del coating ed eventuali criticità. Tuttavia, alcuni problemi superficiali possono essere indotti dagli stessi prodotti utilizzati nel processo, che cristallizzando possono lasciare macchie di sporcizia difficili da rimuovere senza strisciare il provino. Alcune delle macchie scure, visibili nelle immagini acquisite tramite il microscopio ottico, potrebbero essere con ogni probabilità, sedimenti di sporcizia non rimossi. È possibile, tramite un occhio esperto, distinguere tali imperfezioni derivanti dal processo di lucidatura da possibili porosità, grazie alla diversa morfologia che esse presentano. In alcuni casi sarà possibile notare degli strisci derivanti da tentativi di pulizia tramite carte morbide.



Figura 3.10 : provini sezionati ed inglobati in cilindri di resina fenolica, lucidati e lappati.

I globi così preparati si sono indagati per mezzo di:

- **microscopio ottico (LOM)** , al fine di ottenere una visione d'insieme del coating ed individuare criticità e caratteristiche di confronto della struttura con un giusto livello di dettaglio, che mettesse in evidenza eventuali distaccamenti del rivestimento, porosità e cricche;
- **microscopio a scansione elettronica (SEM)** : questa fase di analisi è finalizzata ad indagare il coating con un livello di dettaglio maggiore, distinguendo la composizione delle fasi visibili all'interno delle particelle anche per mezzo di analisi EDX(Energy Dispersive X-ray microanalysis);
- **analisi di microdurezza Vickers** dei coating di maggior interesse. In questa fase si vogliono evidenziare differenze di durezza media che possano restituire informazioni riguardanti il livello di deformazione delle particelle e la coesione del coating.
- **attacco chimico delle superfici** del coating per mettere in evidenza le sagome delle particelle deformate e, attraverso il software dedicato LAS 3.8 ed immagini ricavate da microscopio ottico, effettuare un'analisi quantitativa della deformazione basata su parametri geometrici, quali l'indice di rotondità ed il

rapporto larghezza/altezza delle particelle.

3.3.1 Analisi microstrutturale al microscopio ottico

L'analisi microstrutturale è volta ad una descrizione qualitativa dei coating depositati sui substrati in diverse condizioni di processo. Ci si concentra, oltre che su aspetti generali, anche su eventuali criticità chiaramente distinguibili, che condizioneranno le prove successive.

L'osservazione al microscopio ottico permette di effettuare un'analisi sulle superfici con il particolare vantaggio di poter ottenere una visione di insieme. È possibile capire velocemente la qualità di un coating ed individuare rapidamente eventuali difettosità e criticità. Il microscopio ottico utilizzato è un DM6000M (Leica), una telecamera live, permette di osservare in tempo reale la superficie con il vantaggio di acquisire facilmente immagini e elaborarle con la possibilità di andare a modificare e saturare il colore ed il contrasto.

Innanzitutto, è utile presentare alcune immagini chiarificatrici della morfologia relativa all'unione del coating con il substrato. Ad esempio in figura 3.11, che raffigura un provino realizzato a partire da una feed rate di 0,5 RPM, è possibile apprezzare l'unione tra il coating ed il substrato. In prima analisi si nota che la superficie del coating, risulta essere piuttosto frastagliata, non esiste una linea continua che delimita la superficie a causa del particolare meccanismo di deposizione che prevede l'impatto a velocità supersonica delle particelle prima sul substrato e poi tra loro. Può avvenire che alcune particelle siano estremamente deformate, o che altre, soprattutto quelle localizzate sulla fascia in prossimità della superficie, abbiano di poco mutato la loro forma originaria a causa della ridotta efficacia del peening meccanico da parte delle particelle successive. È possibile inoltre che si instaurino dei meccanismi di erosione in alcuni punti.

La figura 3.11, inoltre, offre altre importanti informazioni riguardanti il substrato. Sono

facilmente individuabili le particelle precipitate di forma circolare, in colore scuro, al di sotto del coating, tipiche per questo tipo di lega di alluminio. Inoltre si intravedono i grani cristallini del substrato, caratterizzati da una certa direzionalità, indotta dal processo di estrusione.

La zona centrale del coating appare piuttosto uniforme, sintomo di una coesione qualitativamente buona. Si notano alcune macchie distribuite casualmente di forma irregolare, probabilmente dovute ad agenti contaminanti derivanti da lavorazioni precedenti, come la lappatura.

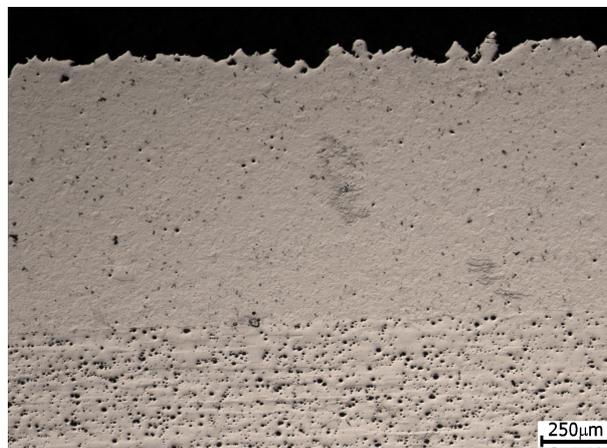


Figura 3.11 : ingrandimento a 50X di un provino piano il cui coating è stato realizzato a partire da 0,5 RPM di velocità del disco di regolazione del flusso di polveri, substrato e polveri a temperatura ambiente.

È opportuno segnalare delle criticità evidenti ai bordi del provino. Il coating in alcuni provini si trova distaccato dal substrato in una zona ben delimitata e confinata al bordo del provino, come si può notare nelle figure 3.12 e 3.13. Questa situazione si riscontra su più provini, le cause sono di difficile interpretazione e comprensione. A titolo personale, data la particolare morfologia del provino in tale zona che si trova a stretto contatto con il sistema di aggancio del provino stesso, imputo tale effetto alla possibilità che, in tali zone, il flusso di gas subisca delle perturbazioni che ne

modificano la direzionalità classica che si riscontra nelle porzioni centrali distanti dai bordi. Altra causa si potrebbe imputare alle tensioni di compressione, che sfociano in delle deformazioni di tipo elastico indotte dal sistema di afferraggio del provino, che tipicamente consiste in una morsa. Potrebbe accadere che durante la deposizione il coating aderisca in maniera pressochè continua al substrato e sui bordi. Nel momento in cui il provino viene a sganciarsi dalla morsa, esiste un ritorno elastico del substrato che imprime degli sforzi di taglio all'interfaccia con il coating generando dei distacchi localizzati ai bordi. Queste asserzioni non sono però dimostrabili al momento.

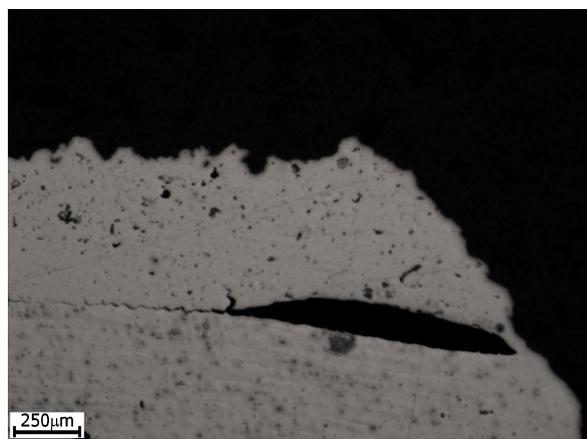


Figura 3.12 : distacco del coating in prossimità del bordo. Ingrandimento a 50X, provino realizzato con feed rate di 1,5 RPM e polveri fredde.

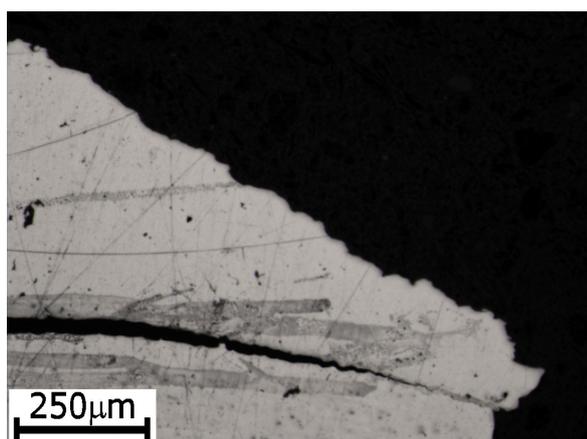


Figura 3.13 : distacco del coating in prossimità del bordo. Ingrandimento a 50X, provino realizzato con feed rate di 3,5 RPM e polveri calde.

È possibile inoltre notare che il verso di accrescimento del coating in prossimità dei bordi non è perpendicolare alla superficie del substrato, ma è inclinato di una quantità variabile dalla tipologia di polvere spruzzata.

L'effetto del martellamento meccanico delle particelle che collidono le une sulle altre appianando e ricoprendo i solchi presenti durante la crescita del coating, è poco presente nella fascia di rivestimento prossima alla superficie, generando dei vuoti e porosità che ricalcano i bordi delle particelle, indice di una bassa qualità della coesione, come si può osservare in figura 3.14.

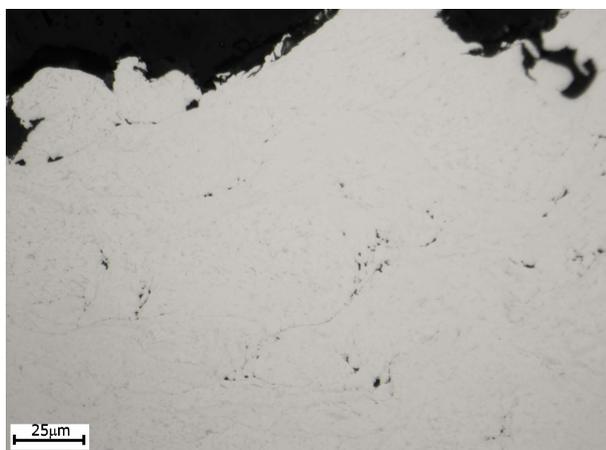


Figura 3.14 : immagine realizzata con un ingrandimento di 500X localizzata in una porzione prossima alla superficie del coating in un provino prodotto tramite una feed rate di 3,5 RPM e polveri calde. Si notano porosità presenti all'interfaccia tra le particelle dovute ad un modesto effetto di martellamento meccanico.

In alcuni casi sulla superficie sono visibili anche delle particelle che hanno subito una modesta deformazione e che quindi potrebbero essere poco coese al coating sottostante, come si può osservare in figura 3.15. La particella, in origine sferica, si trova ad essere deformata in maniera localizzata nella parte inferiore, mentre la calotta superiore riconduce alla forma iniziale.



Figura 3.15 : immagine a 500X relativa ad un coating realizzato ad una feed rate di 1,5 RPM. Si nota in primo piano una particella originariamente sferica, poco deformata e poco coesa al coating sottostante.

Dal punto di vista pratico, di preparazione dei provini, può accadere che una lappatura eccessivamente aggressiva possa trascinare e distaccare le particelle dal coating o addirittura staccare completamente il coating dal substrato. Questo fenomeno è da considerare indice di una scarsa adesione e coesione. Sezionando un secondo provino, dallo stesso provino piano originario, a parità, quindi, di feed rate e temperature di processo, ma ad una distanza superiore dal bordo inferiore, ed eseguendo lo stesso processo di lappatura, il distacco del coating potrebbe non avvenire, come è possibile apprezzare dalla comparazione di figura 3.16. Questo fenomeno potrebbe essere ricondotto all'effetto di bordo già citato. Difatti, è probabile riscontrare nelle sezioni maggiormente interne del provino piano, qualità d'adesione nettamente maggiori rispetto il bordo, dove si è visto che si vengono a concentrare, cricche e distaccamenti di grossa entità, le quali sotto l'azione dello sforzo indotto dalla lappatura, potrebbero propagare e coinvolgere l'intera sezione del provino.

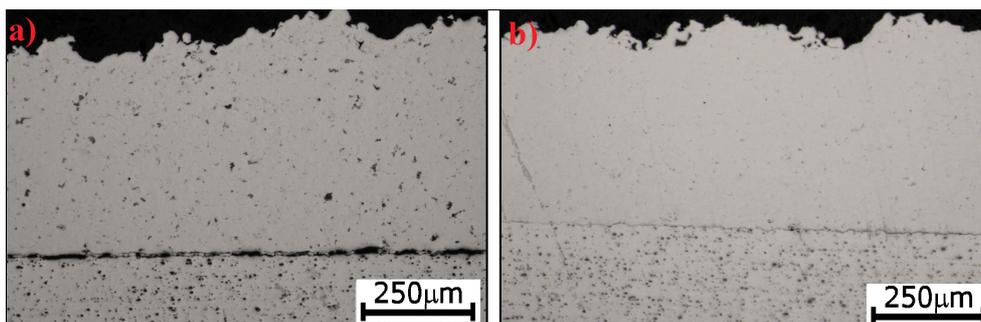


Figura 3.16 : immagine a 50X di 2 coating sezionati dallo stesso provino realizzato ad una feed rate di 1RPM e stessa procedura di lappatura. a) sezione prossima al bordo del provino, si nota il coating totalmente distaccato; b) sezione in una porzione centrale del provino, coating adeso.

Per quanto riguarda l'adesione all'interfaccia tra coating e substrato, in questo punto dell'analisi, non è possibile confrontare tra loro i provini ne tanto meno asserire in maniera qualitativa quale tra i rivestimenti risulti esser maggiormente adeso rispetto ad un altro. Infatti i provini per la maggior parte, all'interfaccia, presentano un'alternanza di zone ben adese, ove è difficile stabilire una linea di separazione tra coating ed substrato e zone non adese, dove si osserva chiaramente un marcato distacco del rivestimento. Questa alternanza può esser ben descritta dalla figura 3.17, mentre una zona all'interfaccia caratterizzata da una buona adesione è apprezzabile in figura 3.18.

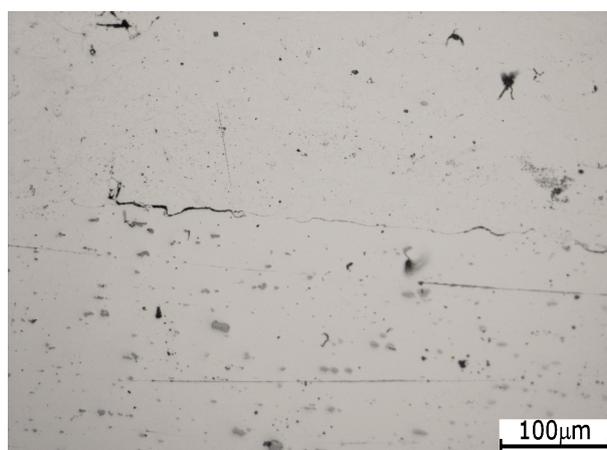


Figura 3.17 : immagine, scattata a 200X, dell'interfaccia tra coating e substrato per un provino realizzato con feed rate di 5 RPM. Da notare l'alternanza tra zone adese e cricche.

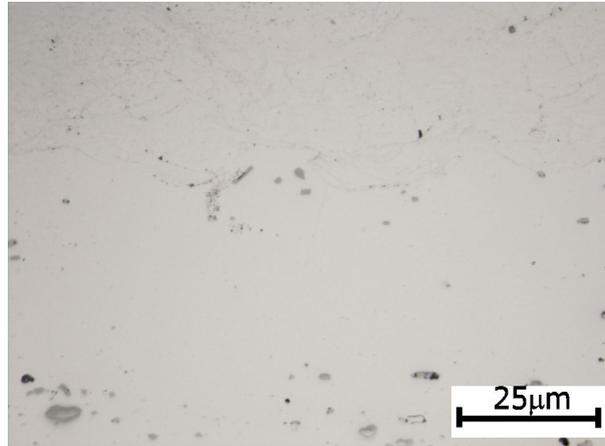


Figura 3.18 : immagine realizzata a 500X sull'interfaccia tra coating e substrato di un provino caratterizzato da feed rate = 3,5 RPM, polveri calde, substrato a 150°C. Si noti l'interfaccia perfettamente adesa.

Fino ad ora la trattazione ha affrontato argomenti legati alla descrizione della superficie del coating e della zona immediatamente sottostante, dell'adesione tra substrato e rivestimento e di criticità localizzate ai bordi. Si vuole ora presentare una breve panoramica relativa ad una porzione centrale del coating, dedicata quindi a discutere della qualità della coesione fra le particelle.

Grazie alla figura 3.19 è possibile formulare delle considerazioni utili ad una miglior comprensione della morfologia e della microstruttura del coating. Si riesce infatti a intravedere le singole particelle deformate anche senza l'attacco chimico tipicamente utilizzato per mettere in risalto aspetti morfologici. Inoltre grazie ad una non perfetta messa a fuoco si distingue chiaramente la microstruttura dendritica delle polveri. Infatti l'orientazione diversa dei grani, riflette la luce in direzioni diverse, per questo motivo si possono osservare zone chiare e zone più scure.

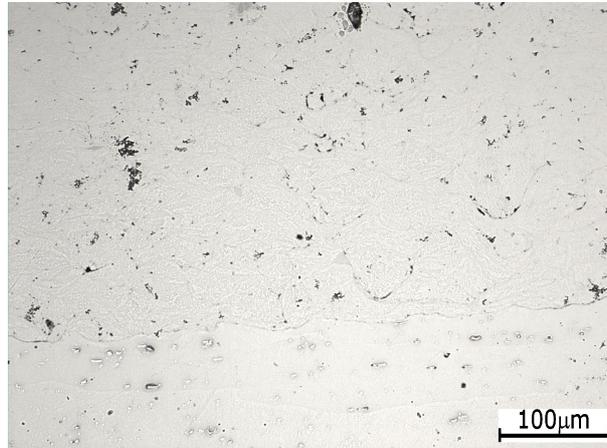


Figura 3.19 : immagine con ingrandimento a 200X del coating di un provino realizzato tramite una feed rate di 0,5 RPM e polveri fredde.

Per quanto riguarda la qualità del coating, si può affermare che generalmente si osserva una piccola percentuale di porosità e particelle non coese. Risulta per la maggior parte continuo come si può osservare in figura 3.20.



Figura 3.20 : immagine con ingrandimento a 500X del coating di un provino realizzato tramite una feed rate di 0,5 RPM e polveri fredde.

3.3.2 Analisi microstrutturale al microscopio elettronico SEM

L'analisi microstrutturale al microscopio elettronico permette di investigare le proprietà della superficie ad un livello di dettaglio maggiore, è possibile raggiungere livelli di ingrandimento molto elevati, rispetto al microscopio ottico, e consente di ottenere importanti informazioni a riguardo della composizione del materiale eccitato dal fascio di elettroni.

La sorgente di radiazioni utilizzata dal SEM (Scanning Electron Microscope) è un fascio di elettroni primari focalizzati che colpiscono la superficie del campione, il fascio in questione è scandito punto per punto, riga per riga in una porzione rettangolare. Per questo motivo, l'acquisizione dell'immagine non è immediata, ma può richiedere diversi minuti. Nell'interazione fra fascio primario di elettroni e superficie vengono emesse delle particelle, tra cui gli atomi secondari che vengono catturati dal rivelatore, e convertiti in segnali elettrici inviati ad uno schermo che emette in tempo reale la morfologia della superficie scansionata. La camera in cui viene posto il campione è soggetta al vuoto per tramite di una pompa, per non modificare il fascio di elettroni. Le immagini ricavabili da un microscopio elettronico sono ad alta definizione e con una profondità di campo maggiore rispetto un microscopio ottico, permettendo di riconoscere particolari in 3D.

Le informazioni elaborate dal SEM sono tipicamente provenienti da tre tipi diversi di segnali:

1. SE: Secondary Electrons. L'energia necessaria a trasferire nel vuoto gli atomi di valenza, è bassa tipicamente inferiore ai 50 eV. Per questo motivo, essi possono essere rilevati solamente se eccitati vicino alla superficie. In forza di ciò, un'immagine realizzata tramite il SE detector, restituisce informazioni riguardanti la topografia della superficie[24].
2. Backscattered Electrons (BSE): elettroni retrodiffusi. Si tratta di elettroni di

energia maggiore di 50 eV, che derivano dalle interazioni del fascio primario con i nuclei degli atomi del campione. Restituiscono informazioni riguardanti la topografia, la struttura cristallina, ma soprattutto il numero atomico medio della zona di provenienza[24], in particolare zone dello schermo di interfaccia con l'utente, colorate di chiaro, fanno riferimento ad atomi aventi un alto numero atomico, contrariamente se di colore scuro, sono relativi ad atomi a basso numero atomico[25].

3. Raggi X: gli elettroni eccitati nel passare da un orbitale ad alta energia ad uno energeticamente inferiore rilasciano una quantità di energia sotto forma di onda elettromagnetica. L'ampiezza di tale onda è caratteristica per ciascun elemento. L'analisi di tali onde, che permette di identificare la composizione effettiva di una porzione del campione, si chiama spettroscopia EDX (Energy Dispersive X-ray microanalysis)[25].

Il microscopio a scansione elettronica presente nei laboratori Nanofab di Veneto Nanotech è il VEGA TS 5130 LM (Tescan). Le immagini osservate confermano quanto già visto tramite il microscopio ottico, come l'alternanza tra zone ben adese e zone non adese all'interfaccia tra coating e substrato, visibili in figura 3.21.

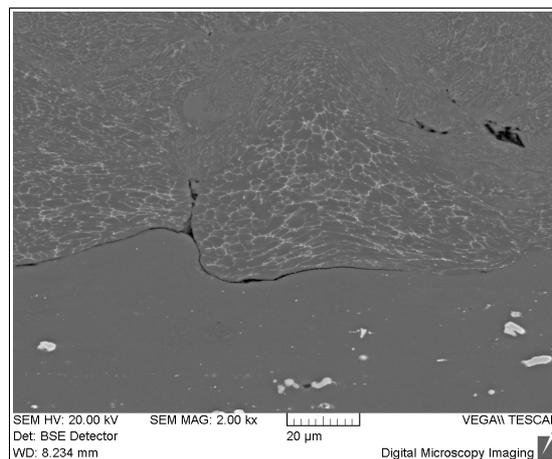


Figura 3.21 : interfaccia tra coating e substrato per un provino realizzato tramite una feed rate di 3,5 RPM, si nota in maniera marcata la linea di separazione netta nella zona non adesa a sinistra e la continuità interfacciale nella parte a destra.

Grazie ad un ingrandimento maggiore e con la differente tecnologia di acquisizione è stato possibile ottenere delle immagini molto più particolareggiate.

Nelle immagini ottenute tramite il rilevatore BSE, vengono a marcarsi i bordi dei grani interni alle particelle e la loro morfologia conseguente alla elevata deformazione. Questo comportamento si nota in particolar modo nelle zone di confine delle particelle stesse: ai bordi e all'interfaccia con il substrato. In figura 3.22 è possibile osservare l'estrema deformazione a cui sono soggetti i grani di confine, caratterizzati da un evidente appiattimento nella direzione di deformazione.

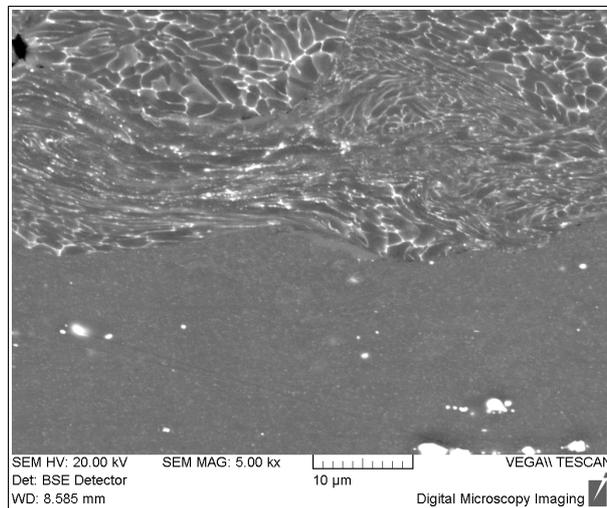


Figura 3.22 : interfaccia tra coating e substrato per un provino realizzato ad una feed rate di 3,5 RPM, polveri fredde.

Si nota inoltre come i grani residenti in una porzione centrale di una particella qualsiasi risultino avere una morfologia caratterizzata da una confrontabilità dimensionale in qualsiasi direzione. Questa differenza di comportamento dei grani periferici da quelli centrali all'interno di una stessa particella, conferma quanto detto a riguardo dell'esistenza di una shear localization, ovvero la presenza di una forte deformazione localizzata all'interfaccia tra le particelle conseguente al rammollimento in condizioni

adiabatiche determinato dalla collisione a velocità supersonica e tempo di collisione che tipicamente coinvolge pochi nanosecondi. È molto probabile che nelle zone contraddistinte dalla deformazione localizzata si sia sviluppato il fenomeno della shear instability.

Grazie al rilevatore EDX è possibile eseguire un'analisi di composizione localizzata. In particolare si è analizzato, allo scopo di segnalare differenze composizionali, zone interne ai grani, che nelle immagini sono rappresentate di colore grigio scuro e zone a bordo grano, che nelle immagini si contraddistinguono grazie ad un colore chiaro brillante. Questa rappresentazione dei colori è associata al peso atomico degli atomi eccitati, in particolare atomi pesanti, con elevato peso atomico, vengono a tradursi con colori chiari, mentre atomi leggeri, con colori scuri. Ci si aspetta pertanto, che ai bordi dei grani, contrassegnati da colori chiari, sia presente una quantità maggiore di rame caratterizzato da un numero atomico pari a $Z=29$, maggiore rispetto a quello dell'alluminio pari a $Z=13$.

Si riporta quindi la tabella 3.2, che contiene i risultati delle analisi effettuate, sulle fasi contrassegnate da colore scuro e da quelle contraddistinte da colori chiari.

Tabella 3.2 : risultato delle analisi agli EDX delle fasi chiare e delle fasi scure.

	Al [%]	Cu [%]	Mg [%]	Mn [%]	Si [%]	Fe [%]
Fase scura	92,59	5,18	1,5	0,5	0,13	0,11
Fase chiara	76,39	15,87	3,26	1,39	1,09	1,99

Per una comprensione maggiore dell'analisi si riportano gli spettri sovrapposti delle due analisi in figura 3.23.

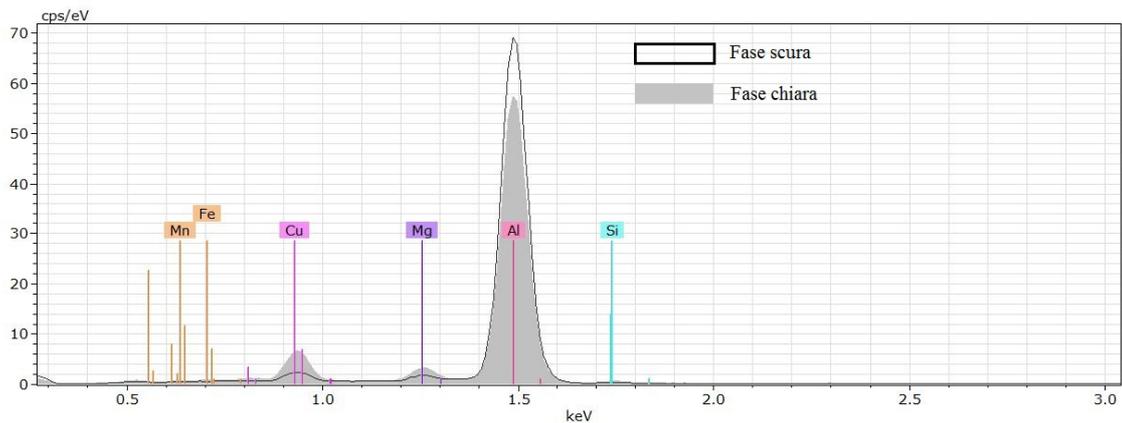


Figura 3.23 : spettri sovrapposti delle analisi relative alla fase chiara e alla fase scura.

L'analisi è stata effettuata con un'energia del fascio pari a 10 eV, per andare ad eccitare quegli'elettroni degli atomi in maniera tale che l'energia rilasciata dall'elettrone sia relativa a quella del salto energetico che avviene dall'orbitale L all'orbitale K. Graficamente si può notare che in corrispondenza del valore energetico tipico per l'alluminio, il picco relativo allo spettro della fase chiara, corrispondente ai bordi grano, sia più basso rispetto al picco relativo alla fase scura; e che i picchi relativi a rame, magnesio e manganese corrispondenti alla fase chiara, siano maggiori rispetto a quelli relativi alla fase scura. Per questi motivi si può dire che la fase scura, ovvero la matrice di cui sono costituite le particelle, sia ricca in alluminio e povera di rame e magnesio, mentre ai bordi grano viene a concentrarsi la presenza degli altri elementi come il rame, a svantaggio dell'alluminio.

L'analisi composizionale non si è fermata alle sole particelle, ma anche a piccole porzioni di substrato, per confermare che le particelle precipitate osservate al LOM, fossero effettivamente i precipitati intermetallici tipici della lega 2024. In tabella 3.3 è possibile osservare i risultati.

Tabella 3.3 : risultati delle analisi relative al substrato.

	Al [%]	Cu [%]	Mg [%]	Mn [%]	Si [%]	Fe [%]
Precipitato bianco	39,96	59,26	0,78	-	-	-
matrice	92,81	5,53	1,66	-	-	-

I risultati agli EDX rivelano che la composizione chimica del precipitato analizzato potrebbe con ogni probabilità essere CuAl_2 . Infatti la quantità riscontrata di magnesio, è trascurabile a confronto della percentuale di Cu e Al. Considerando che la percentuale è riferita al peso, rapportando la percentuale di Cu con la percentuale di Al, si ottiene $59,26/39,96 = 1,48$; eseguendo il rapporto tra il peso atomico del rame su due volte il peso atomico dell'alluminio, in base alla composizione chimica teorica del precipitato si ottiene $P.A_{\text{Cu}}/(2*P.A_{\text{Al}}) = 63,546/ 53,96 = 1,2$. I due rapporti non sono coincidenti, ma se si considera che esiste un po' di rumore che potrebbe disturbare i segnali rilevati dall'EDX, si possono considerare alquanto compatibili. I valori di Mn, Si e Fe potrebbero essere più bassi rispetto alla sensibilità dello strumento di misura.

3.3.3 Analisi di microdurezza Vickers

Per le prove di microdurezza è stato utilizzato il microdurometro Leica VM HT AUTO ed il software Leica MW secondo la norma DIN 50 133. L'attrezzatura permette di programmare la prova, impostando la traiettoria dell'indentore, il passo tra un'indentazione ed un'altra, oltre che il numero. Quando il programma è terminato, è possibile misurare, a partire da un'immagine, le diagonali dell'impronta quadrata, tramite cui il software ricava il valore di microdurezza:

$$HV = \frac{P}{A_{ind}} = 1,8544 \frac{P}{d^2} \quad (3.1)$$

Dove P è il carico applicato, A_{ind} è il valore dell'area dell'impronta di indentazione, d la diagonale del quadrato impresso nella superficie dall'indentatore. L'area dell'impronta è misurata successivamente all'applicazione del carico ed è inferiore rispetto a quella che si viene a generare durante l'esercizio della pressione da parte dell'indentatore, a causa del ritiro elastico. La figura 3.24 espone schematicamente la procedura di indentazione e di misura.

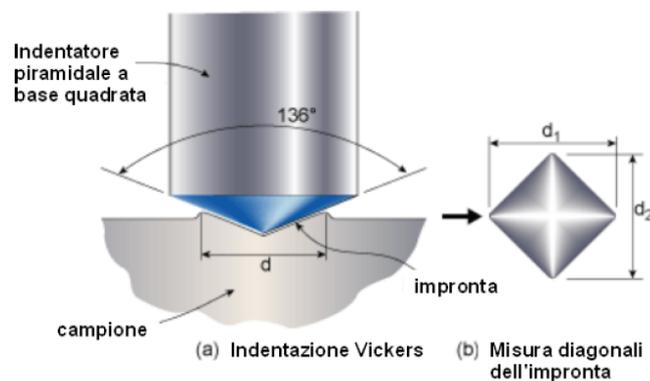


Figura 3.24 : caratteristiche geometriche e procedura della prova di microdurezza.

L'esito della prova si ritiene essere indipendente dal carico applicato, poichè a parità di durezza esiste una proporzionalità diretta tra le aree delle impronte impresse, realizzate a diversi carichi. Tuttavia, considerando un materiale estremamente eterogeneo come un coating realizzato per tecnologia cold spray, questa indipendenza viene talvolta smentita. Infatti con carichi modesti, l'impronta realizzata sarà inferiore rispetto a carichi più elevati, tuttavia sarà più facile ottenere informazioni relative alla microdurezza di una singola particella, mentre con carichi più elevati corrisponde un'impronta maggiore che risentirà dell'effetto del coating circostante.

In questa fase dell'analisi è stata investigata e confrontata la microdurezza dei coating ottenuti andando a variare i parametri di deposizione. A livello teorico, ci si aspetta che i rivestimenti ottenuti agendo sull'innalzamento della temperatura delle polveri e del substrato, dimostrino un livello di durezza superiore rispetto a coating ottenuti a partire

da polveri fredde e substrato a temperatura ambiente, poichè in linea teorica l'innalzamento della temperatura provoca una deformazione maggiore e quindi una miglior efficacia dei fenomeni adesivi tra polveri e substrato e tra polveri e polveri. Parallelamente, per gli stessi motivi, ci si aspetta che i rivestimenti realizzati ad una feed rate inferiore mostrino una durezza maggiore rispetto a feed rate superiori, in seguito al maggior tempo di esposizione al flusso di gas ad alta temperatura.

Su ciascun provino sono state effettuate due prove in direzioni di indentazione diverse:

- 20 indentazioni a $P = 100$ gf, consecutive in direzione parallela all'interfaccia ad una distanza media tra superficie del coating e del substrato, per riferire i dati ad una regione intermedia all'interno del coating.
- Indentazioni a $P = 100$ gf orientate dall'interfaccia col substrato, alla superficie del coating per evidenziare una possibile tendenza della durezza in direzione trasversale del coating, mano a mano che ci si allontana dal substrato.

Per ciascun provino analizzato, è stata inoltre effettuata un'indentazione in corrispondenza dell'interfaccia tra coating e substrato, per verificare a titolo qualitativo, che nelle zone in apparenza adese, in seguito all'indentazione, non si generassero cricche di distacco del rivestimento. A tal proposito, in figura 3.25 si possono apprezzare delle indentazioni effettuate sull'interfaccia di due diversi provini.

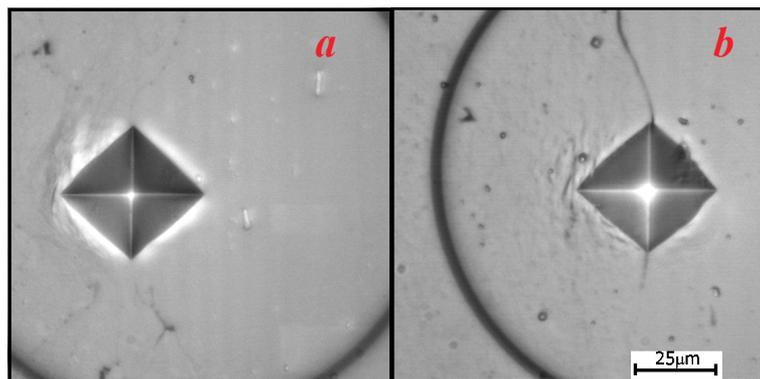


Figura 3.25 : due indentazioni all'interfaccia tra coating e substrato: a) effettuata su provino realizzato tramite 3,5 RPM del disco di regolazione del flusso e a polveri calde, non si nota l'innescio di cricche in seguito all'indentazione; b) indentazione effettuata su

coatin realizzato tramite 1 RPM a polveri calde, con evidente distacco del coating.

Nel primo caso la deformazione, derivante dall'esercizio della pressione dell'indentatore sull'interfaccia, non innesca la formazione di cricche, sintomo di una adesione qualitativamente efficace, diversamente nell'altro caso è evidente il distacco del coating. I provini interessati dall'analisi di microdurezza sono caratterizzati dalle seguenti caratteristiche di deposizione:

1. 1 RPM polveri e substarto a temperatura ambiente
2. 1 RPM polveri calde e substrato a temperatura ambiente
3. 3,5 RPM polveri e substrato a temperatura ambiente
4. 3,5 RPM polveri calde a 70°C e substrato a temperatura ambiente
5. 3,5 RPM polveri calde a 70°C e substrato a 100°C
6. 3,5 RPM polveri calde a 70°C e substrato a 150°C.

I risultati in riferimento alla prova effettuata longitudinalmente rispetto all'interfaccia si possono apprezzare nella tabella 3.4:

Tabella 3.4: risultati dell'analisi di microdurezza in direzione longitudinale.

n°	ω [RPM]	Polveri calde a 70°C	Temperatura substrato	Durezza media [HV_{0,01}]	Deviazione standard
1	1	no	ambiente	154,8	8,3
2	1	si	ambiente	163,0	11,0
3	3,5	no	ambiente	148,5	15,2
4	3,5	si	ambiente	150,3	7,9
5	3,5	si	100°C	166,6	22,1
6	3,5	si	150°C	167,5	14,5
7	Substrato			147,5	4,7

Riportando tali risultati in un istogramma si ottiene la figura 3.26:

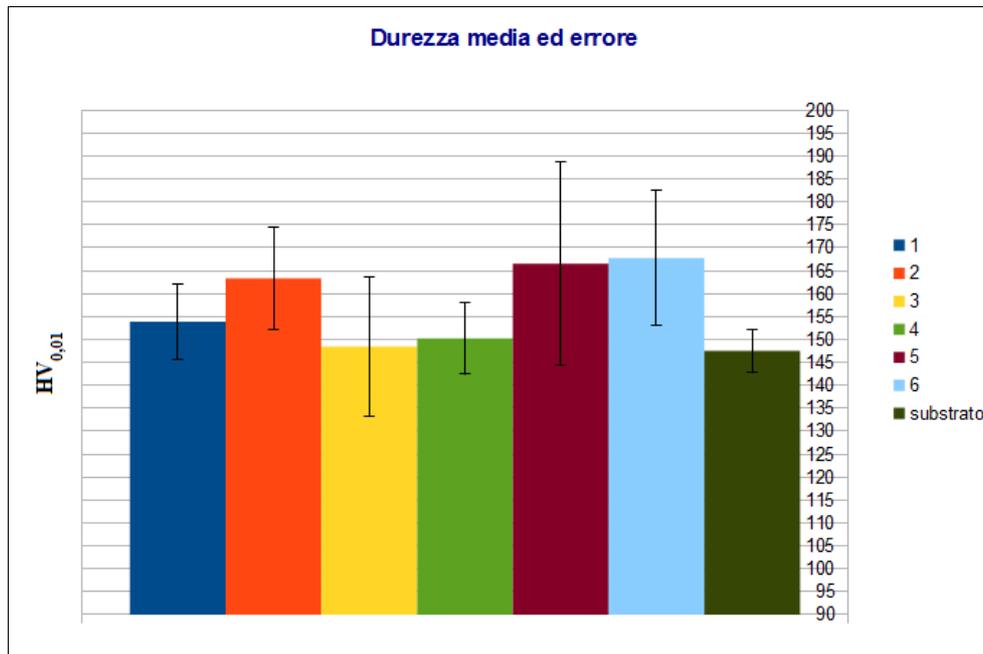


Figura 3.26: istogramma della durezza media e deviazione standard per ciascun provino.

Graficamente si nota che, le ipotesi teoriche precedentemente avanzate, sono in parte confermate, ovvero a polveri calde, corrisponde una maggior deformazione e quindi una miglior adesione e durezza rispetto a polveri fredde e, a velocità del disco di regolazione del flusso di polveri inferiori, corrisponde maggior deformabilità e durezza per effetto di un maggior incrudimento.

Infatti si nota una differenza di circa 10 HV_{0.01} tra i provini 1 e 2 realizzati a parità di quantità di polveri nel flusso, ma con la differenza che il provino 2 è stato realizzato con temperatura delle polveri maggiore. Tuttavia esiste un intervallo dato dalle intersezione degli errori in cui i due provini registrano la stessa durezza. Lo stesso ragionamento si può affrontare considerando il provino 1 ed il provino 3, realizzati a polveri fredde ma velocità del disco differenti: a basse velocità del disco si riscontra una durezza media maggiore rispetto a velocità più alte, sebbene l'intersezione degli errori individui una regione ad egual durezza.

Confrontando tra loro le durezze medie relative ai provini realizzati a 3,5 RPM del disco di regolazione delle polveri, si riscontra una differenza di circa 20 HV_{0,01} andando a riscaldare il substrato, in particolare si nota che il provino 6, caratterizzato da polveri calde e substrato 150°C registra la durezza media maggiore tra i provini considerati.

La prova di durezza longitudinale all'interfaccia è stata eseguita anche su di un substrato, dando un risultato medio di 147, 57 HV_{0,01}, in linea con le durezze dei coating realizzati a polveri fredde, si nota che l'intervallo dell'errore non trova intersezione con il provino 6 e che la dispersione di dati è nettamente inferiore rispetto agli altri casi, questo perchè il substrato è costituito di un bulk material, caratterizzato da omogeneità strutturale.

Per ciascun provino la durezza media è maggiore rispetto alla durezza delle polveri prima della spruzzatura che si è stabilito essere di 122±6 HV_{0,005}, ciò denota l'enorme contributo che la deformazione induce in termini di durezza.

A titolo riassuntivo si presenta la figura 3.27 che mostra gli andamenti delle durezze in direzione longitudinale, dei provini considerati al variare della distanza,, i dati non sono confrontabili, in quanto le prove non sono state eseguite a partire dalla stesso punto, ma forniscono un'idea del range di durezza di ciascun provino e la dispersione dei dati.

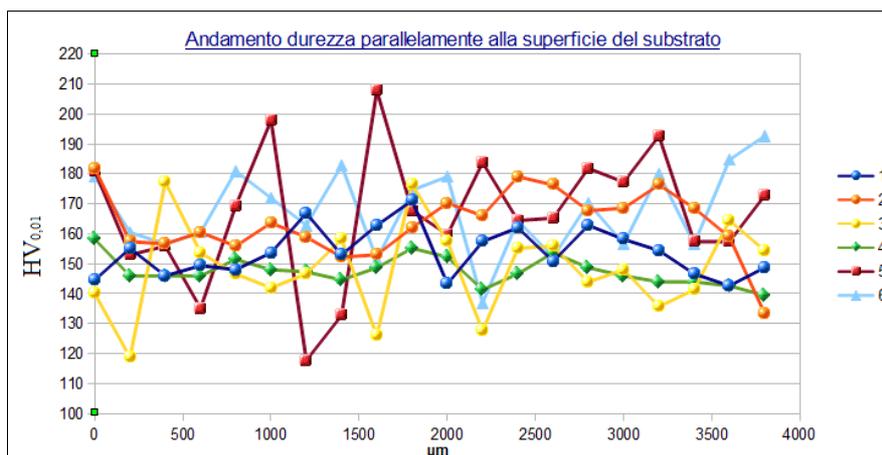


Figura 3.27 : andamento della durezza del coating in direzione longitudinale rispetto all'interfaccia con il substrato.

A valle di quanto presentato fino ad ora, è importante commentare una tale variabilità di

dati per quanto riguarda la durezza. In primo luogo, il coating sul quale sono state approntate le prove non è un bulk material ma un materiale estremamente eterogeneo realizzato per adesione e coesione di particelle. La prova può restituire informazioni riguardanti la microdurezza delle singole particelle deformate oppure sulla durezza generale del coating. Infatti, l'indentatore, nel momento del contatto con la superficie da analizzare, può centrare una particella estremamente deformata, e quindi registrare un elevato valore di durezza, parimenti può centrare una particella meno deformata e rilevare valori di durezza inferiori, oppure, ricadere in una zona di coesione tra le particelle restituendo informazioni riguardanti la durezza del coating. In presenza di porosità in prossimità della zona di indentazione, come si può osservare in figura 3.28, l'indentatore deformerà una porzione di materiale maggiore rispetto al caso in cui il materiale attiguo sia continuo, la prova sarà quindi contrassegnata da un cedimento coesivo.

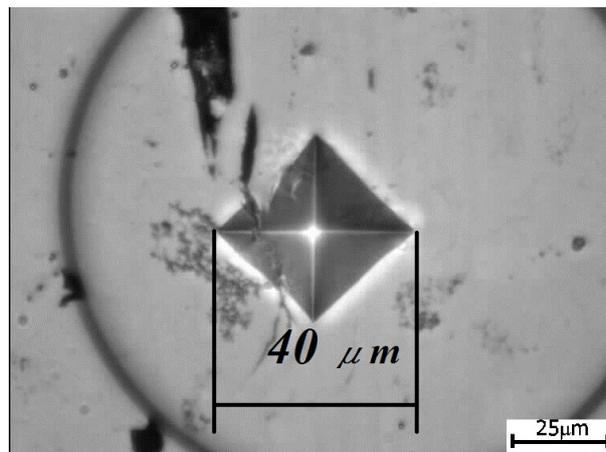


Figura 3.28 : indentazione eseguita su provino 5 contrassegnata da cedimento coesivo a causa di porosità adiacenti.

In altri casi, a seguito dell'indentazione, si sono innescate delle cricche a partire dagli apici del rombo impresso sulla superficie, come si può apprezzare in figura 3.29. Questo comportamento restituisce un'informazione relativa alla qualità della coesione fra le particelle del coating realizzato.

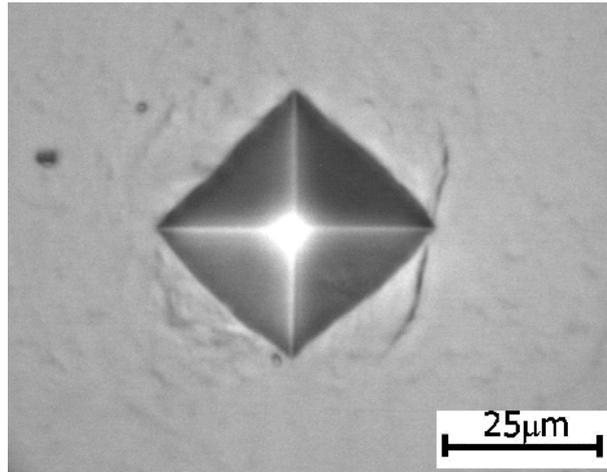


Figura 3.29 : indentazione al quale apice si nota la formazione di una cricca.

Sono state eseguite prove di microdurezza in direzione trasversale all'interfaccia, per rilevare eventuali tendenze dell'andamento della durezza in funzione della distanza dall'interfaccia. Questa prova è stata suggerita dal fatto che la fascia più estrema del coating è soggetta ad un fenomeno di peening meccanico inferiore rispetto a zone centrali e prossime all'interfaccia e che quindi potesse mostrare durezza inferiore. Le prove effettuate non hanno mostrato una tendenza chiaramente distinguibile come si può vedere in figura 3.30.

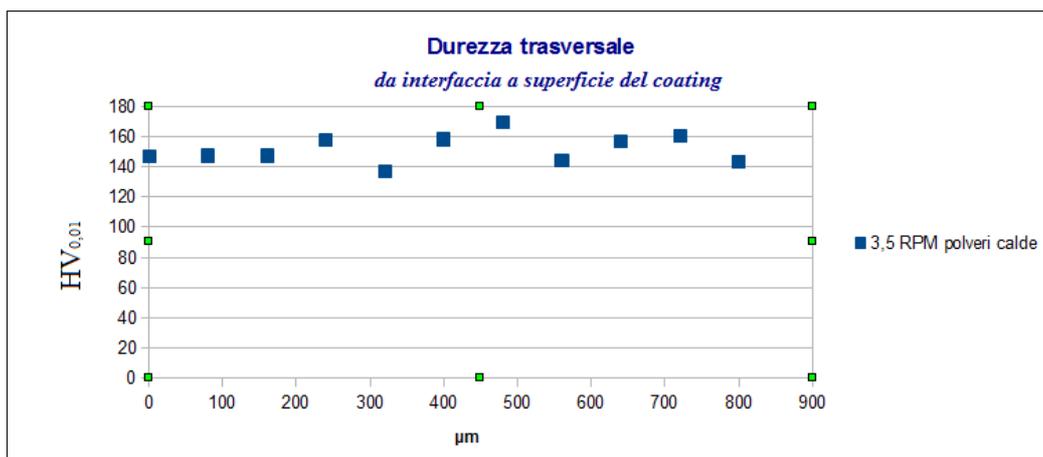


Figura 3.30 : durezza trasversale dall'interfaccia alla superficie del coating ogni 80 μm sul provino 4.

3.3.4 Attacco chimico e analisi di immagine

Per mettere in evidenza le particelle formanti il coating e poter osservare il grado di deformazione da esse subito, è necessario attaccare la superficie di interesse, con un attacco chimico.

La scelta dei provini è ricaduta su quelli presentati in tabella 3.5, poichè questi rappresentano dei casi limite. Infatti il provino 6, realizzato a 3,5 RPM di velocità del disco di regolazione del flusso di polveri, caratterizzato da polveri calde a 70°C e piastra alla temperatura di 150°C, è direttamente confrontabile con il provino 3 realizzato a parità di flusso di polveri ma contraddistinto da polveri fredde e substrato a temperatura ambiente. Mentre il provino 3 è direttamente confrontabile con il provino 1 contrassegnato dalla velocità del disco di regolazione delle polveri di 1 RPM, ma realizzato a parità di condizioni termiche di substrato e polveri del provino 3.

Tabella 3.5 : provini soggetti ad attacco chimico del coating.

n°	ω [RPM]	Riscaldamento polveri	Riscaldamento substrato
1	1	no	no
3	3,5	no	no
6	3,5	si	150°C

Nel caso in esame, i coating dei provini visibili in tabella 3.5, sono stati soggetti all'azione di una soluzione basica costituita di acqua e NaOH al 25%. La preparazione della superficie è stata caratterizzata da più step successivi di strofinio per mezzo di un cotton fioc, della soluzione basica sulla superficie per pochi secondi e successivo risciacquo in acqua. In alcuni casi tra uno step e l'altro è stato necessario lappare la superficie con silica coloidale da 1 μm , in maniera tale da asportare il materiale corrosivo dalla superficie e lasciare in evidenza i bordi delle particelle, dove la corrosione risulta essere più profonda ed energica a causa dell'elevata energia di deformazione che

caratterizza tali zone.

Tramite il programma di elaborazione di immagine LAS 3.8 (Leica Application Suite), dedicato al riconoscimento dei grani cristallini dei materiali, è stato possibile analizzare delle immagini, relative alla superficie del coating dei provini, scattate con un ingrandimento di 200X, livello considerato ottimale, in quanto in grado di fornire una visione sufficientemente ampia ma al contempo dettagliata del numero e della forma delle particelle. Tuttavia in alcuni casi è stato necessario ritoccare manualmente le immagini per definire meglio i bordi delle particelle, tramite applicazioni fornite dallo stesso software. L'elaborazione delle immagini è mirata alla determinazione di parametri geometrici adimensionali che descrivono la circolarità di un oggetto quali l'indice di rotondità:

$$R = \frac{P^2}{4 \pi A} c \quad , \quad (3.2)$$

dove P è il perimetro della particella, A è l'area e c è un coefficiente correttivo pari a $c = 0,939$ ed il rapporto di larghezza/altezza che forniscono un'indicazione quantitativa del grado di deformazione subito dalle particelle.

A priori, sulla base delle nozioni teoriche precedentemente enunciate, ci si aspetta che il provino 6 mostri i più alti valori del rapporto larghezza/altezza tra tutti i provini considerati in questa fase di analisi.

Provino 1.

In figura 3.31, figura 3.32 e figura 3.33 è possibile apprezzare la superficie del coating del provino 1 successivamente ad attacco chimico, rispettivamente ad ingrandimenti di 50X , 200X e 500X.

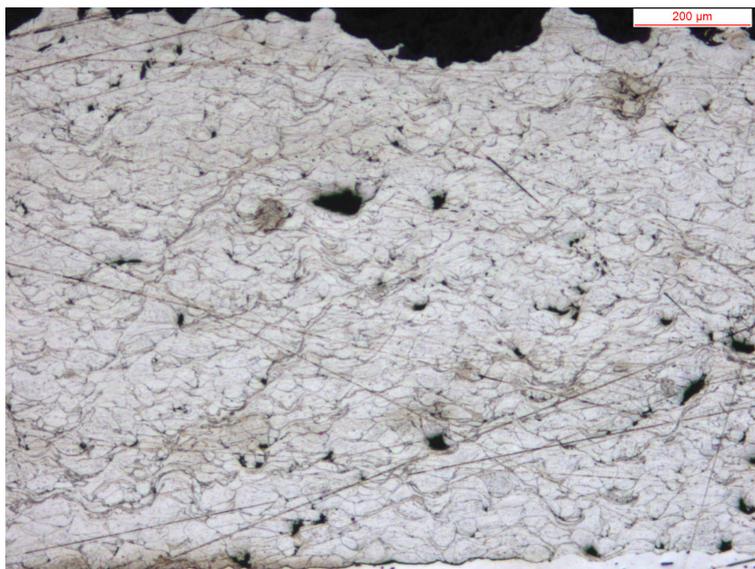


Figura 3.31 : ingrandimento a 50X del coating del provino 1, successivamente alla sottoposizione dell'attacco chimico.

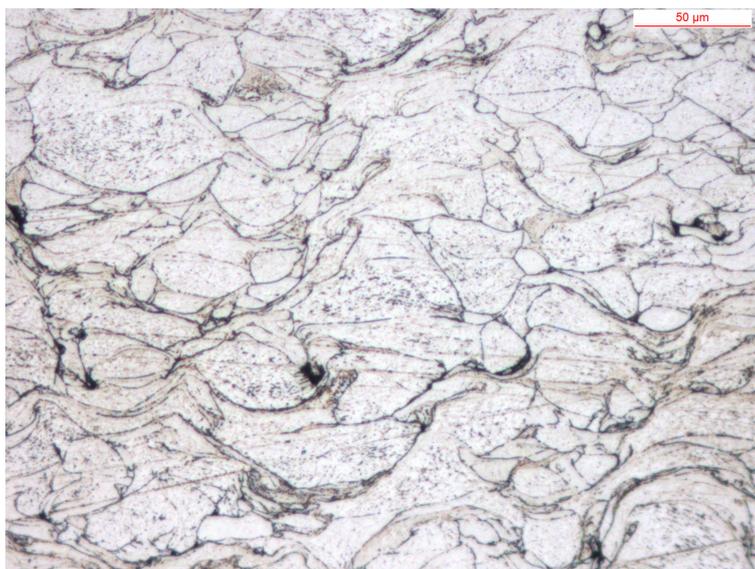


Figura 3.32 : ingrandimento a 200X della superficie del coating del provino 1 successivamente all'attacco chimico.

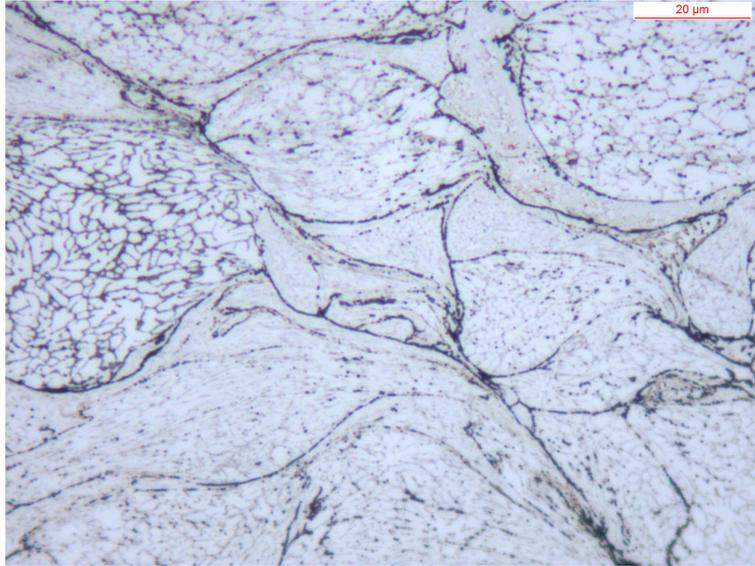


Figura 3.33 : ingrandimento a 500X della superficie del coating del provino 1 successivamente all'azione dell'attacco chimico.

La figura 3.33 merita un'attenta osservazione che vada a mettere in evidenza di come l'attacco chimico abbia posto in risalto, oltre ai bordi delle particelle, anche i grani cristallini delle stesse, avente una chiara conformazione dendritica dovuta al rapido raffreddamento da esse subito in seguito al processo di atomizzazione in gas.

Il programma di elaborazione di immagine, in base ai livelli di grigio, riesce a distinguere le particelle ed i loro bordi, distinguendo le aree ed i perimetri, come si può osservare dalla figura 3.34 che raffigura l'immagine originale, e dalla figura 3.35 che raffigura la stessa immagine elaborata dal software, effettuando un processo di filtraggio che esclude le particelle troppo piccole o quelle che si ritrovano ad essere tagliate dai bordi stessi dell'immagine.

In tabella 3.6, a titolo dimostrativo, si può osservare che esiste una buona corrispondenza tra le particelle visibili in figura 3.34 e quelle elaborate dal software nella figura 3.35.

Tabella 3.6 : Analisi comparativa tra immagine originale ed immagine elaborata.

Immagine originale

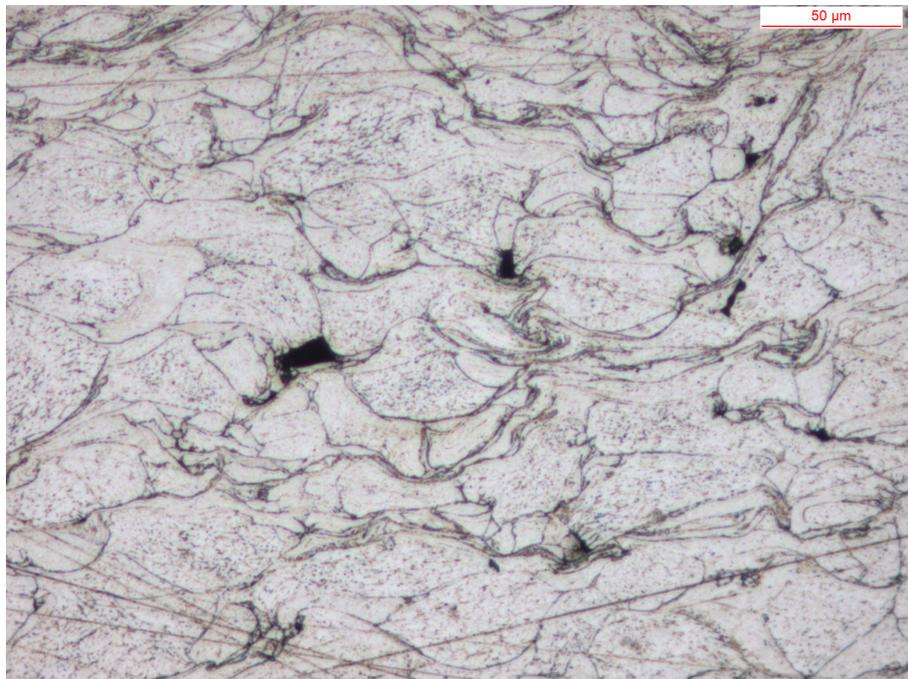


Figura 3.34 : immagine originale. Feed rate 1 RPM, polveri fredde.

Immagine elaborata

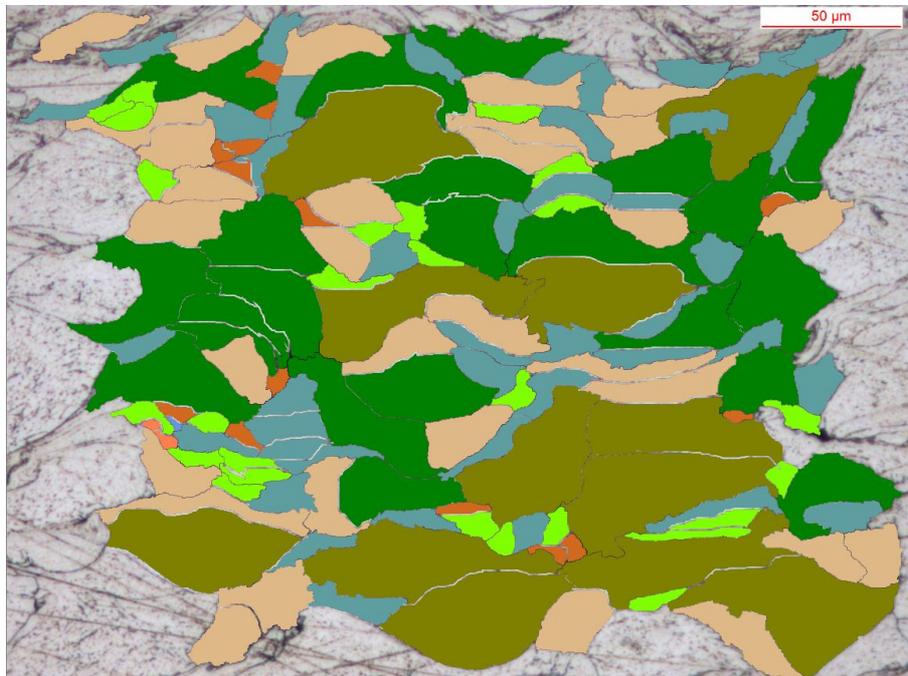


Figura 3.35 : immagine elaborata. Feed rate 1RPM, polveri fredde

Si riassumono i risultati totali riguardanti il provino 1 in tabella 3.7 di 490 particelle analizzate dal software.

Tabella 3.7 : risultati totali di indice rotondità e rapporto larghezza/altezza del provino 1.

Provino 1	Indice rotondità	Rapporto larghezz/altezza
media	2,78	2,41
Dev Std	1,22	0,99

Provino 3.

il rivestimento di questo provino è stato realizzato a 3,5 RPM del disco di regolazione del flusso di polveri, con particelle e substrato a temperatura ambiente. In figura 3.36, figura 3.37 e figura 3.38 è possibile apprezzare delle immagini della superficie del coating scattate a diversi ingrandimenti rispettivamente: 50X, 200X, 500X.

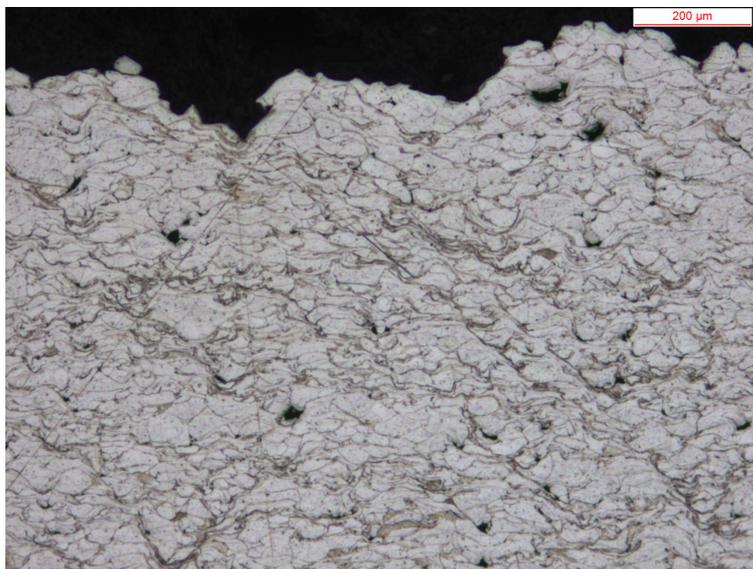


Figura 3.36 : ingrandimento a 50X della superficie del coating del provino 3 trattata tramite attacco chimico.

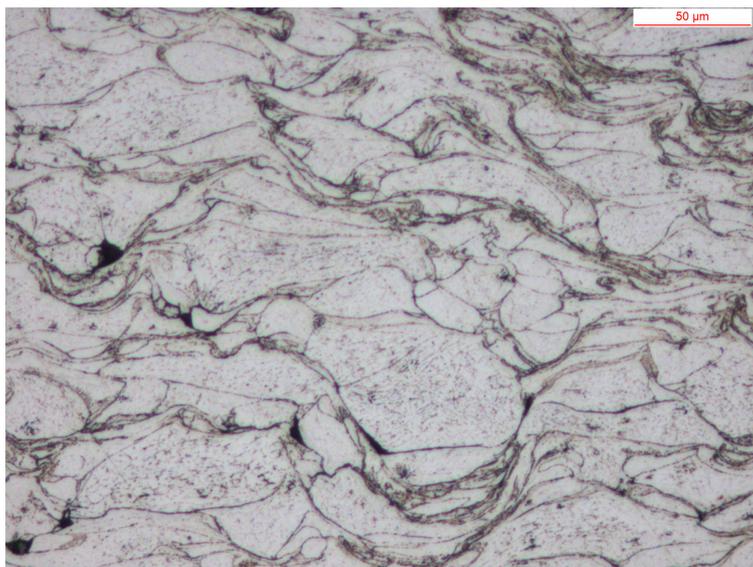


Figura 3.37 : ingrandimento a 200X della superficie del coating del provino 3 trattata tramite attacco chimico.

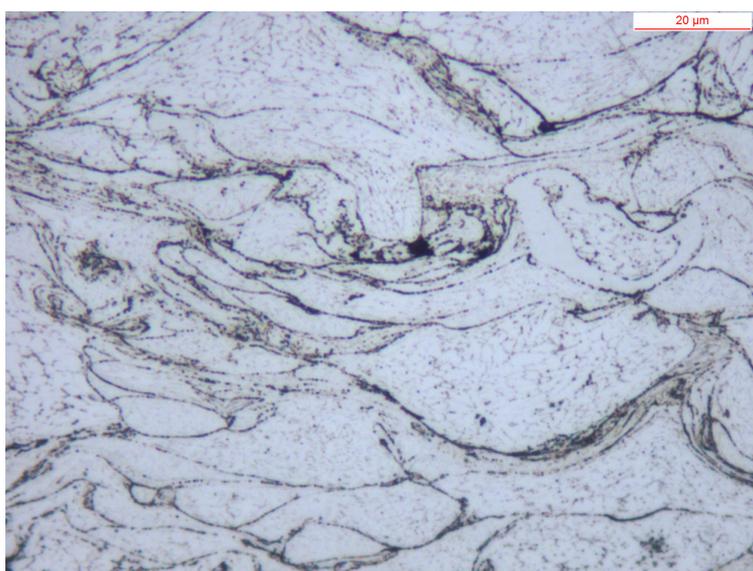


Figura 3.38 : ingrandimento a 500X della superficie del coating del provino 3 trattata tramite attacco chimico.

In tabella 3.8 si possono comparare figura 3.39 , immagine originale e figura 3.40, immagine elaborata, e notare che esiste una buona corrispondenza delle particelle

rilevate dal software.

Tabella 3.8: comparazione tra immagine originale ed immagine elaborata dal software.

Immagine originale

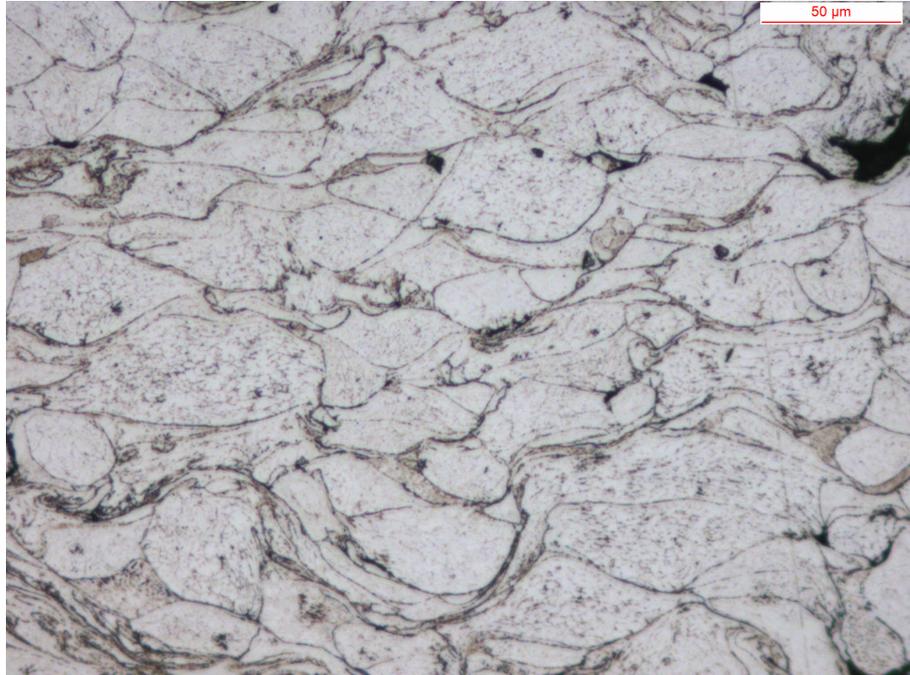


Figura 3.39 : immagine originale. Feed rate 3,5 RPM, polveri fredde.

Immagine elaborata

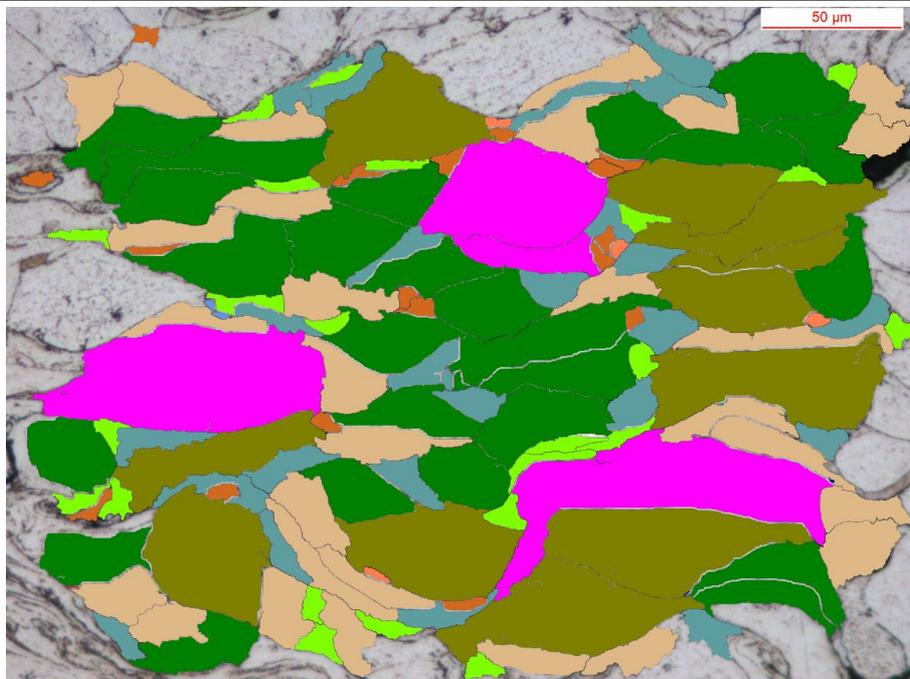


Figura 3.40: immagine elaborata. Feed rate 3,5 RPM, polveri fredde.

Sulla base di 876 particelle riconosciute dal software all'interno delle sei immagini della superficie del coating elaborate, in tabella 3.9 si possono osservare i dati riassuntivi riguardanti il provino 3.

Tabella 3.9 : risultati delle analisi di indice di rotondità e rapporto larghezza/altezza per il provino 3.

Provino 3	Indice di rotondità	Rapporto altezza/larghezza
Media	2,84	2,38
Dev. Std	1,38	1,19

Provino 6.

Da questo provino, caratterizzato da 3,5 RPM di velocità del disco di regolazione del flusso di polveri, polveri calde e substrato a 150°C, ci si aspetta che sia caratterizzato dai più alti valori di indice di rotondità e rapporto larghezza/altezza.

Nella figura 3.41, figura 3.42 e figura 3.43, rappresentanti delle immagini della superficie del coating realizzate rispettivamente con ingrandimenti di 50X, 200X e 500X, si possono infatti notare a livello qualitativo, delle porzioni di superficie contraddistinte da ampie deformazioni delle polveri. In alcune zone le particelle sono talmente pressate le une sulle altre da rendere irricognoscibile ed indistinguibile la forma.



Figura 3.41 : ingrandimento a 50X della superficie del coating del provino 6 trattata tramite attacco chimico.



Figura 3.42: ingrandimento a 200X della superficie del coating del provino 6 trattata tramite attacco chimico.

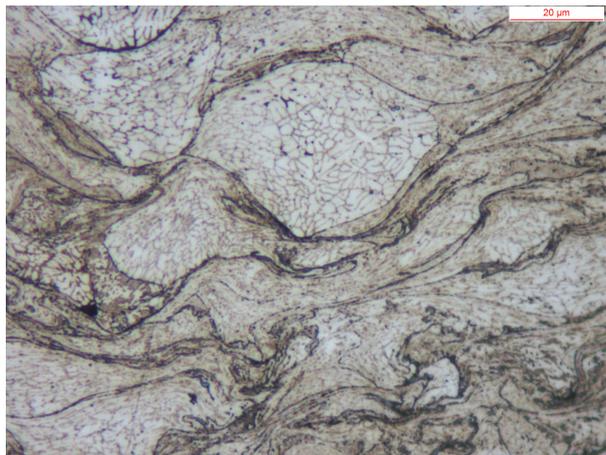


Figura 3.43 : ingrandimento a 500X della superficie del coating del provino 6 trattata tramite attacco chimico.

In tabella 3.10 si possono comparare una delle sei immagini originali, figura 3.44 e la rispettiva immagine elaborata figura 3.45, riscontrando una buona corrispondenza delle particelle.

Tabella 3.10: comparazione tra immagine originale ed immagine elaborata.

Immagine originale

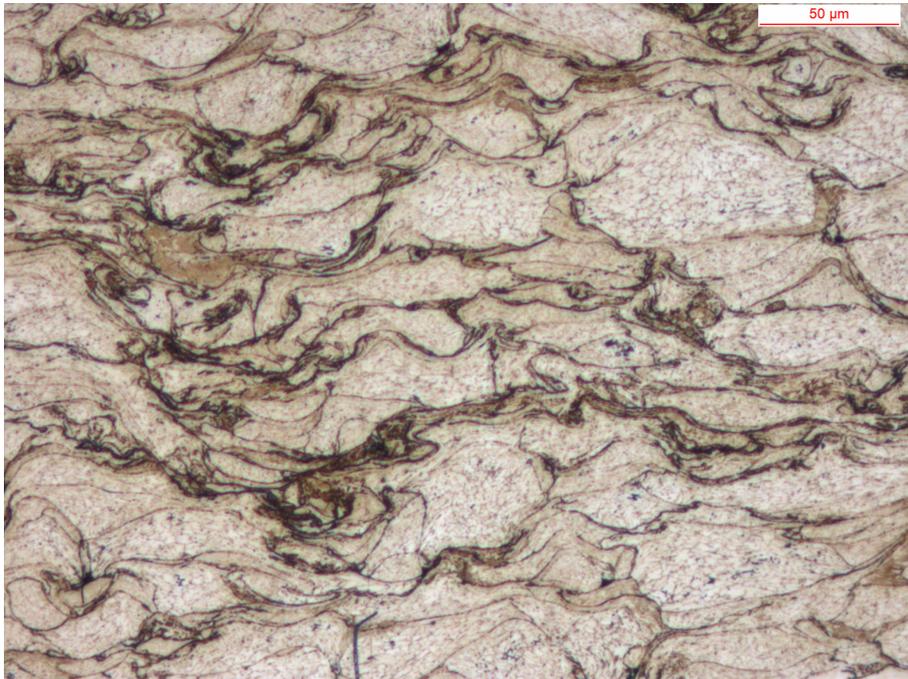


Figura 3.44 : immagine originale. Feed rate 3,5 RPM, polveri calde, substrato a 150°C.

Immagine elaborata

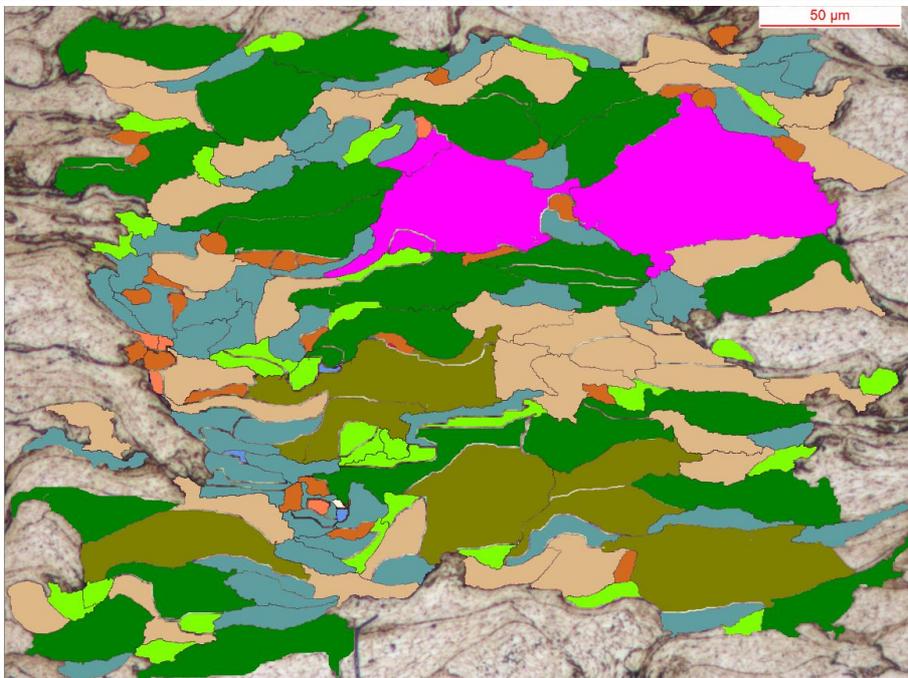


Figura 3.45 : immagine originale. Feed rate 3,5 RPM, polveri calde, substrato a 150°C.

In tabella 3.11 si possono osservare i risultati dell'analisi di immagine per il provino 6 calcolati su di una popolazione di 920 particelle riconosciute dal software all'interno delle 6 immagini elaborate.

Tabella 3.11 : risultati delle analisi di indice di rotondità e rapporto larghezza/altezza per il provino 6.

Provino 6	Indice di rotondità	Rapporto larghezza/altezza
Media	3,19	2,63
Dev Std	1,5	1,21

Per sintesi grafica si riportano nella figura 3.46 e in figura 3.47, degli istogrammi riguardanti rispettivamente l'indice di rotondità e il rapporto larghezza/altezza.

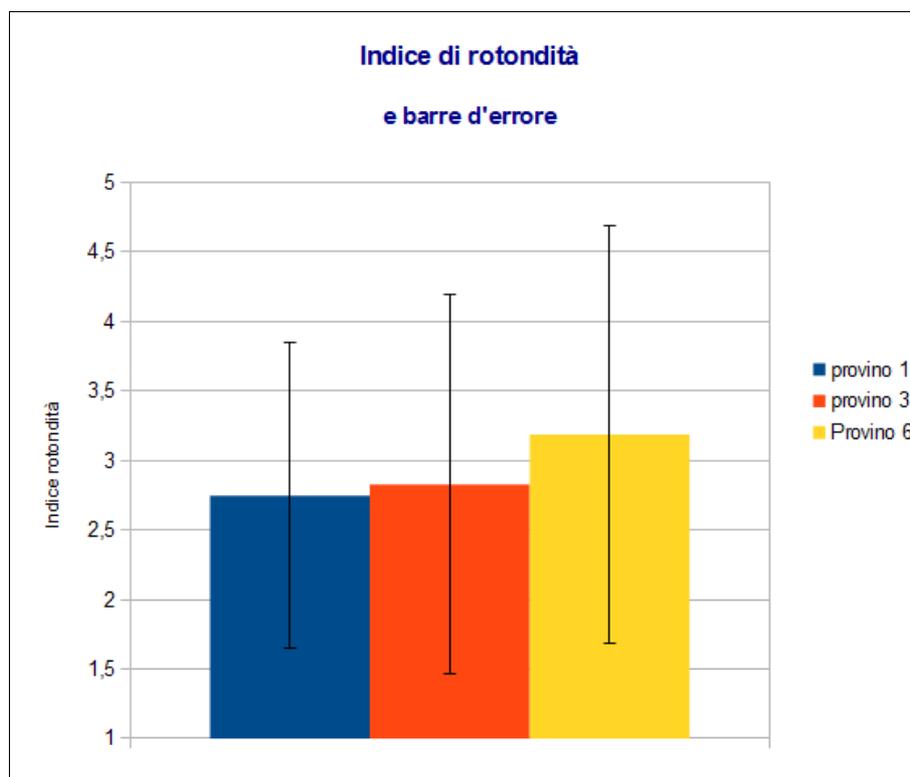


Figura 3.46 : istogramma che riporta i risultati relativi all'analisi dell' indice di rotondità delle particelle formanti il coating, per i provini considerati.

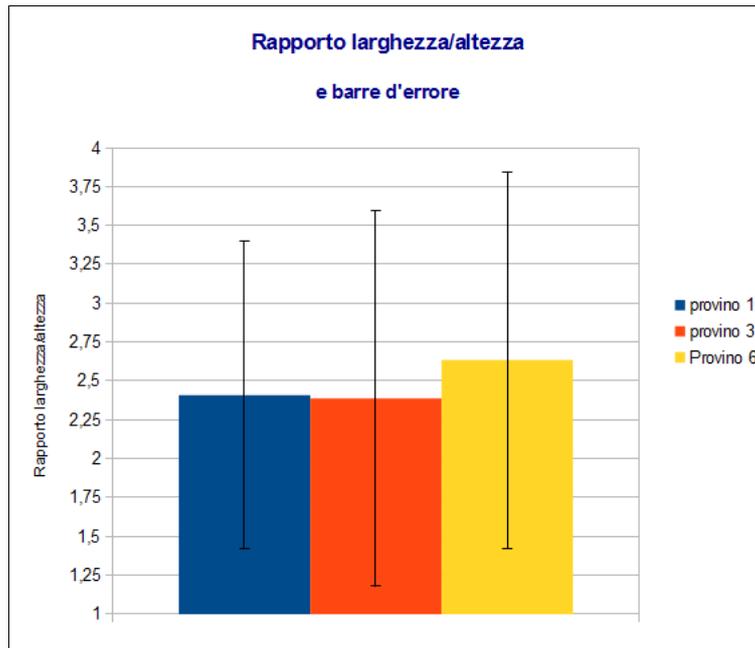


Figura 3.47: istogramma che riporta i risultati relativi all'analisi del rapporto larghezza/altezza delle particelle formanti il coating, per i provini considerati.

A valle dei risultati presentati, è evidente l'estrema dispersione dei dati, dovuta a caratteristiche di deformazione delle singole particelle estremamente variabili tra loro, anche all'interno dello stesso campione, il quale coating è stato realizzato a partire dalle medesime condizioni di processo.

In linea con le aspettative teoriche il provino 6 attesta i maggiori valori dell'indice di rotondità e di rapporto larghezza/altezza tra tutti i provini considerati, nonostante la larga banda d'errore che caratterizza ciascuno di essi.

Non si attestano sostanziali differenze per quanto riguarda il confronto tra il provino 1 ed il provino 3. Infatti si nota un rapporto larghezza/altezza leggermente maggiore per il provino 1, ma il provino 3 prevalica di poco il valore dell'indice di rotondità del provino 1.

Tuttavia i risultati appresi dall'elaborazione di immagine devono essere interpretati con spirito critico, in quanto le immagini acquisite presentano una deformazione delle

particelle talmente elevata che in alcuni punti le particelle stesse sono indistinguibili le une dalle altre, inoltre le immagini, prima di essere elaborate sono state "inquinata" dall'intervento umano e quindi si è introdotta una potenziale fonte d'errore. I risultati comunque confermano l'elevato livello di deformazione, si pensa pertanto che l'obiettivo di riduzione dello sforzo di snervamento del 50% per effetto delle condizioni di processo che hanno indotto il fenomeno del thermal softening, sia stato raggiunto in tutti e tre i casi analizzati.

3.4 Caratterizzazione meccanica: prova di adesione

La prova di adesione costituisce un passaggio di fondamentale importanza per definire la qualità del rivestimento ottenuto. Si definisce adesione la capacità delle particelle di aderire al substrato, la prova meccanica alla quale sono sottoposti i provini sarà quindi mirata a definire lo sforzo necessario a distaccare il coating dal substrato. Si tratta di una caratterizzazione strettamente legata all'attività di repair a cui è destinato il processo di deposizione. Il repair è volto a ripristinare la superficie originaria del componente, andando a colmare quelle porzioni di materiale che si sono scagliate dalla superficie per effetto, ad esempio, dell'usura. Infatti a seguito della riparazione, il componente aeronautico, dovrà mostrare proprietà meccaniche in linea con componenti dello stesso tipo integri e resistere nella stessa misura a fenomeni d'usura e sfregamento ai quali sono tipicamente soggetti questi componenti.

La prova certificata dalla normativa ASTM standard C633, è finalizzata a definire lo sforzo necessario a rimuovere il coating dal substrato. Consiste nell'incollare due codoli filettati su entrambe le superfici piane di un provino a bottone cilindrico di diametro 25,4 mm, su cui si è precedentemente provveduto a rivestire una sola delle due facce piane, secondo lo schema riportato in figura 3.48.

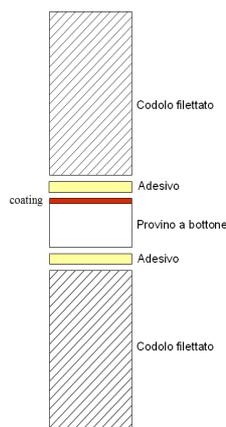


Figura 3.48 : schema di assemblaggio del provino a bottone sui due codoli filettati per la prova di adesione.

L'adesivo è un film di resina epossidica-poliammidica che rispetta i requisiti della specifica A50TF175CI.A. Il processo di incollaggio è estremamente delicato e se eseguito in maniera errata può compromettere l'affidabilità della prova. Il film viene conservato in un ambiente privo di umidità ad una temperatura inferiore ai 29°C. Successivamente viene ritagliato in dischetti e maneggiato ad una temperatura non inferiore ai 16°C con guanti di lattice.

I codoli filettati, i film di adesivo ed il provino a bottone vengono allineati perfettamente e montati sull'attrezzo di assemblaggio, tramite cui viene applicato uno sforzo di compressione sull'assemblato agendo tramite una morsa a vite alla quale viene applicata una coppia di circa $4,0 \div 4,5$ Nm controllata da una chiave dinamometrica.

Allo scopo di far reticolare la colla, l'assemblato viene posto in un forno alla temperatura di 175°C per 105 minuti, al termine dei quali il forno viene spento. I provini saranno recuperati quando la temperatura del forno sarà scesa al di sotto dei 50°C, il raffreddamento avviene a sportello chiuso.

Al termine di tale ciclo termico la colla che eccede dai bordi viene asportata per mezzo di una lama affilata o tramite un utensile rotante dotato di gomma abrasiva.

I provini così costituiti saranno soggetti ad una prova di tensione, all'interno della

macchina di trazione INSTRON 4507 (figura 3.49) e tirati fino a quando non avviene la rottura, che avviene sempre per modo fragile di schianto.



Figura 3.49 : macchina di trazione INSTRON 4507.

È importante sottolineare che l'adesivo, se trattato secondo il ciclo termico descritto, certificatamente resiste fino ad uno sforzo di 60 Mpa. L'adesione può esser quindi quantificata solo se il distacco del coating dal substrato avviene ad una tensione di trazione inferiore ai 60 Mpa.

3.4.1 Risultati della prova di adesione

L'obbiettivo è quello di raggiungere una tensione di rottura per adesione maggiore di 50 Mpa. I tipi di provino considerati in questa prova sono contraddistinti dalle caratteristiche di processo riasunte in tabella 3.12.

Tabella 3.12: caratteristiche dei provini sottoposti a prova meccanica di adesione.

n°	Feed rate [RPM]	Riscaldamento polveri a 70°C	Temperatura substrato
1	1	No	ambiente
2	1	Si	ambiente
3	3,5	No	ambiente
4	3,5	Si	ambiente

Ci si aspetta che anche in questa prova i risultati siano in linea con gli esiti ottenuti nelle prove di microdurezza e nell'analisi di immagine, ovvero a priori si pensa che i provini realizzati tramite parametri di processo che esaltino la deformazione delle particelle, mostrino i più alti valori di resistenza adesiva.

Si sono analizzati 3÷4 provini per tipo di provino nella prova di trazione, i risultati si possono apprezzare in tabella 3.13, ove vengono esposti i valori della tensione di rottura e del modulo elastico.

Tabella 3.13 : risultati della prova di adesione per ciascun provino e risultati medi.

n°	Tensione di rottura [MPa]	Tensione media di rottura [MPa]
1	28,6	16,3±13,1678
	1,6	
	26,2	
	8,9	
2	7,5	18,2±7,202
	20,7	
	23,4	
	21	
3	10,5	7,6±2,879
	9,5	
	6,2	
	4,3	
4	12	11,3±1,357
	12,1	
	9,7	

In figura 3.50 si possono apprezzare graficamente i risultati medi per ciascuna tipologia di provino.

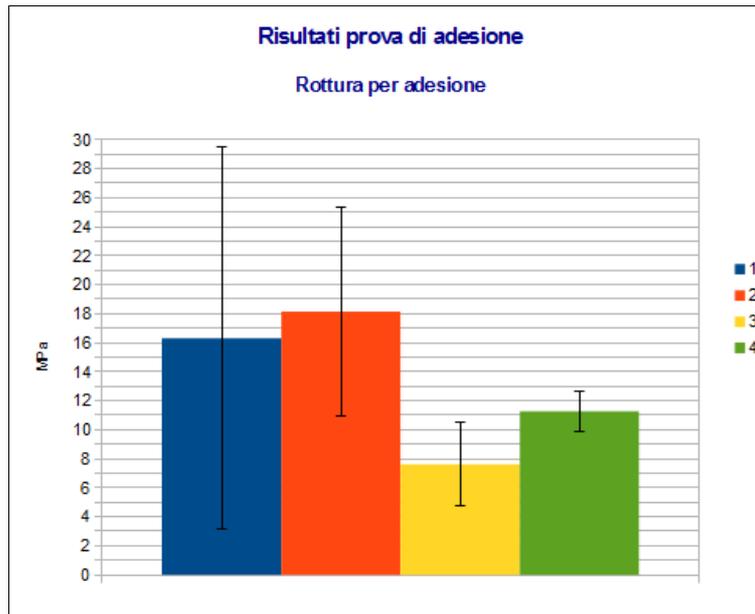


Figura 3.50 : istogramma riassuntivo dei dati relativi alla rottura per adesione.

Le previsioni formulate sono state verificate: il coating del provino 2, realizzato tramite l'utilizzo di polveri calde, mostra un'adesione media superiore rispetto al rivestimento del provino 1 realizzato a parità di feed rate, ma con polveri fredde. La stessa situazione si presenta confrontando tra loro i dati relativi all'adesione dei rivestimenti del provino 3 e 4. Viene inoltre confermato che, in larga misura, l'efficacia dell'adesione, dipende dalla feed rate, ovvero dalla quantità di polveri immesse nel flusso, che condiziona la velocità di spostamento del robot che movimentava la gun. Un processo di deposizione più lento instaura una temperatura media di esercizio maggiore del substrato e delle polveri già depositate che promuove elevate deformazioni e quindi l'insorgenza della shear instability. Si osserva una differenza sostanziale tra i dati riguardanti una feed rate di 1RPM e di 3,5RPM, in particolare le bande d'errore relative al provino 2 e 3 non trovano intersezione, confermando quanto detto sin qui.

Indiscutibilmente, si nota una elevata dispersione dei dati, principalmente evidente nei risultati riguardanti il provino 1, in cui 2 prove forniscono esiti confrontabili tra loro: 28,6 Mpa e 26,2 Mpa, mentre le restanti forniscono risultati di difficile comprensione e

totalmente discordanti: 1,6 MPA e 8,9 Mpa.

Questi dati, si possono comprendere meglio se si considerano difetti dovuti ad un processo di incollaggio non ottimale, come ad esempio il disassamento tra gli assi dei due codoli filettati che può provocare l'isorgenza di una coppia che genera tensioni di trazione che vanno a sommarsi alle tensioni indotte dal carico normale.

Inoltre esistono degli effetti di bordo legati al frequente distacco del coating in prossimità dei bordi, già evidenziato nel paragrafo 3.3.1 e visibile in figura 3.12.

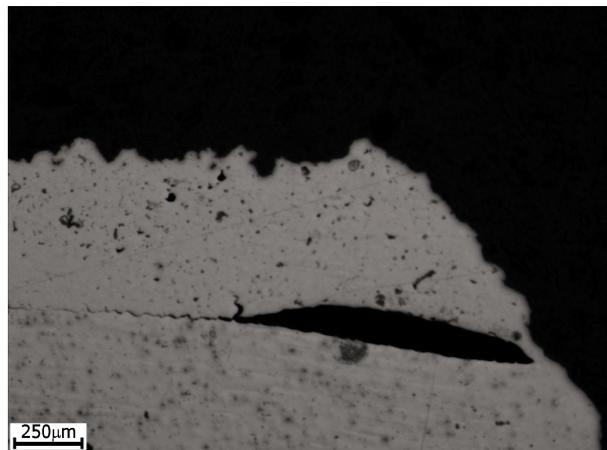


Figura 3.12 : distacco del coating in prossimità del bordo. Ingrandimento a 50X, provino realizzato con feed rate di 1,5 RPM e polveri fredde.

La separazione tra rivestimento e substrato genera una cricca avente apice e bisettrice coincidenti con l'interfaccia. È ragionevole pensare che si sviluppi in prossimità dell'apice un campo di tensione singolare insorgente a seguito dell'applicazione di un carico di modo 1, come nel caso della prova di trazione. Quando il campo di tensione supera il valore di tenacità a rottura del materiale, avviene la rottura di schianto del materiale[26].

Per ovviare a tale problema, si è pensato di effettuare il processo di deposizione su di un provino a bottone avente diametro pari a 30mm e successivamente asportare tramite tornitura, l'area in eccesso per riportare il diametro a 24,5 mm. In questa maniera è

possibile andare ad eliminare, se presenti, le cricche ai bordi, estinguendo di fatto gli effetti che esse provocano.

In tabella 3.14 sono riportati i dati relativi alla prova di adesione effettuata su 3 provini realizzati a partire da un provino a bottone avente diametro di 30 mm e successivamente tornito sino ad un diametro di 24,5 mm.

Tabella 3.14 : risultati prova di adesione per il provino 5.

N°	Feed rate [RPM]	Riscaldamento polveri	Temperatura substrato	Tensione di Rottura per adesione [MPa]	Tensione media di rottura [MPa]
5	3,5	Si	150°C	21,7	27,1± 4,7
				30,1	
				29,6	

Aggiungendo tale dato all'interno del grafico di figura 3.50, ottengo la figura 3.51.

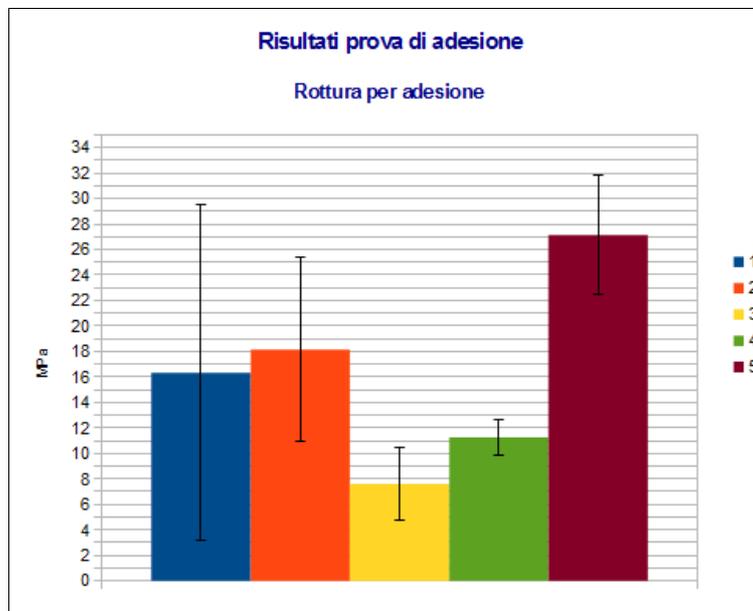


figura 3.51 : istogramma riassuntivo dei dati relativi alla rottura per adesione per 5 diverse tipologie di provini considerati.

Dalla figura 3.47, si nota un incremento sensibile del valore della tensione media che provoca la rottura per adesione per i provini di tipo 5, rispetto agli altri quattro considerati. La differenza più marcata è possibile apprezzarla confrontando la tipologia di provino 5 con quelli realizzati a parità di feed rate: provino di tipo 3 e 4.

Inoltre l'errore, da cui è affetta la determinazione della rottura per adesione, relativa alla tipologia di provino 5, considerandolo in maniera assoluta, risulta essere assai inferiore rispetto all'errore da cui sono affette le rotture per adesione dei provini di tipo 1 e 2. Considerando l'errore in percentuale rispetto al valore medio della rottura per adesione per ciascuna tipologia di provino, si ottiene la figura 3.52 sulla base dei dati riportati in tabella 3.15.

Tabella 3.15 : espressione numerica degli errori percentuali calcolati rispetto il valore assoluto della tensione media di rottura per adesione.

n°	Tensione di rottura per cedimento adesivo [MPa]	Errore [Mpa]	Errore percentuale [%]
1	16,3	13,2	80,66
2	18,6	7,2	39,68
3	7,6	2,9	37,76
4	11,3	1,4	12,05
5	27,1	4,7	17,37

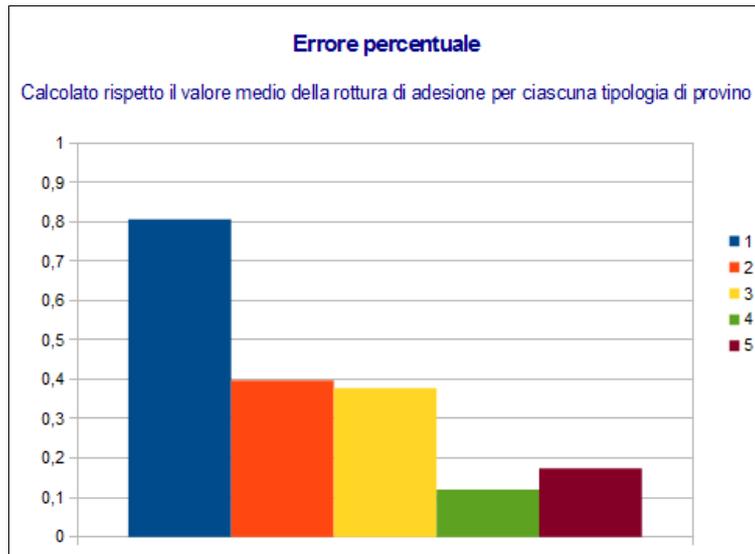


Figura 3.52 : istogramma relativo agli errori percentuali, di ciascuna tipologia di provino, calcolati rispetto il valore medio della tensione di rottura per cedimento adesivo.

L'errore percentuale, relativo all tipologia di provino 5, risulta essere di molto inferiore rispetto agli errori dei provini di tipo 1,2 e 3, ma non dei provini di tipo 4, che di fatto detengono l'errore assoluto e percentuale più basso rispetto ad ogni caso considerato. Si può affermare che l'eliminazione dei difetti relegati ai bordi del provino a bottone tramite tornitura, può assicurare un dato, in genere, maggiormente affidabile rispetto alla classica procedura di preparazione dei provini.

Tuttavia il valore obiettivo di rottura per adesione, stimato a priori, maggiore di 50 Mpa, non è stato superato da nessun provino, sia da un punto di vista di valore medio, sia di singola prova. Se ne conclude che i coating realizzati tramite i parametri di processo elencati in precedenza, non soddisfano allo stato attuale, i requisiti adesivi tali per cui, possano esser replicati nelle medesime condizioni, al fine di riparare componenti aeronautici.

Tuttavia è possibile tentare di ovviare a tale problematica, andando a testare altri provini realizzati variando taluni parametri di processo, come l'inclinazione del flusso rispetto al

substrato, la feed rate, temperatura delle polveri e substrato.

CAPITOLO 4

CONCLUSIONE

Lo scopo dell'intera trattazione è quello di individuare i parametri di processo ottimali che consentano una deposizione efficace di rivestimenti tramite la tecnica cold spray di polveri in lega di alluminio 2024 su substrati dello stesso materiale. La tecnica cold spray è candidata ad una implementazione a livello industriale finalizzata alla riparazione di danni superficiali su componenti aeronautici causati da usura, corrosione o da difetti di produzione. Si opera un confronto sulla base di proprietà meccaniche e microstrutturali tra i coating diversi, allo scopo di classificarli e definire i parametri di processo che ottimizzano la qualità dei rivestimenti unitamente alla produttività dell'impianto. Inoltre si sono fissati dei valori obiettivo che i coating devono superare per poter esser ritenuti conformi alle specifiche:

- una riduzione dello sforzo di snervamento del 50% delle particelle a seguito del fenomeno del thermal softening indotto dalle condizioni di processo, che dovrebbe ripercuotersi in termini di abbondanti deformazioni necessarie al verificarsi del fenomeno della shear instability.
- Un valore di adesione tra coating e substrato maggiore di 50 Mpa.

I rivestimenti sono stati confrontati tra loro investigando le seguenti proprietà:

1. qualità microstrutturale del coating;
2. microdurezza Vickers;
3. livello di deformazione delle particelle tramite attacco chimico delle superficie ed analisi attraverso un software di analisi di immagine;
4. determinazione del valore dello sforzo di rottura per adesione tra coating e substrato.

Le deposizioni si sono effettuate variando:

- feed rate delle polveri: 0,5-1-1,5-2-3,5-5 RPM;
- temperatura di partenza delle polveri: polveri fredde e polveri a 70°C;
- temperatura del substrato: temperatura ambiente, 100°C, 150°C.

I parametri in gioco elencati, sono quelli su cui è possibile far leva per poter indurre l'effetto del thermal softening delle particelle e del substrato, inducendo deformazioni elevate e conseguenti effetti adesivi e coesivi:

- a basse feed rate, a parità di spessore realizzato, il substrato è soggetto per periodi di tempo maggiori al flusso di gas caldo rispetto a feed rate elevate. Si aumenta la temperatura media di processo del substrato e delle polveri già adese che fungono da nuovo substrato per le polveri successive.
- Riscaldando le polveri nel feeder è probabile che esse stesse arrivino al substrato con una temperatura maggiore che si congiunge all'aumento di temperatura dovuto all'impatto e alla deformazione.
- Il riscaldamento del substrato permette di lavorare con temperature medie di processo più elevate e favorisce il verificarsi della shear instability anche da parte del substrato.

Le analisi si sono concentrate analizzando principalmente due casi limite:

- provini realizzati attraverso 1 RPM di feed rate. Questa velocità di rotazione della ghiera di regolazione del flusso di polveri è considerata modesta, quindi si presuppone che la crescita del coating sarà più lenta e qualitativamente migliore rispetto a feed rate superiori. Non si considera il caso 0,5 RPM per caratterizzazioni meccaniche, in quanto considerato inapplicabile dal punto di vista industriale.
- Provini realizzati ad una feed rate di 3,5 RPM, considerata una velocità standard che permette di ottenere tempi di processo relativamente brevi e proprietà sufficientemente buone.

L'analisi microstrutturale non rileva eccessive differenze tra i coating. Comunemente a tutti i provini analizzati si notano:

- porosità nella fascia prossima alla superficie del coating probabilmente dovuta ad un modesto effetto di martellamento meccanico da parte delle particelle successive;
- un'alternanza di zone adese e cricche nella regione interfacciale tra coating e substrato;
- evidenti cricche tra coating e substrato in prossimità dei bordi dei provini;(fig 3.14)
- microstruttura dendritica delle singole polveri;
- evidenti differenze di deformazione dei grani periferici delle particelle rispetto a quelle centrali, con conferma del fenomeno della shear localization in tali zone.
- Bordi dei grani delle particelle ricchi in rame e magnesio, interno grano ricco in alluminio.

L'analisi di microdurezza rileva sostanziali differenze tra i provini, tuttavia si riscontra una grande dispersione dei dati, tale per cui esiste una banda comune in cui cadono risultati riferiti a provini diversi. Tuttavia i risultati confermano le previsioni:

- durezza superiore per provini a feed rate più basse rispetto a provini ottenuti a feed rate maggiori, a parità delle altre condizioni di processo;
- durezze superiori per provini ottenuti a partire da polveri calde e substrato ad alta temperatura rispetto a provini realizzati a partire da polveri e substrato a temperatura ambiente ma a parità di feed rate.

I risultati della prova di microdurezza si possono apprezzare nella tabella 4.1 di ranking riportata di seguito.

Tabella 4.1 : ranking dei valori di durezza

Classifica	Feed rate [RPM]	Riscaldamento polveri	Temperatura substrato	Microdurezza [HV_{0,01}]
1	3,5	SI	150°C	167,3±14,5
2	3,5	SI	100°C	166,6±22,1
3	1	SI	AMBIENTE	163,0±11,0
4	1	NO	AMBIENTE	154,8±8,3
5	3,5	SI	AMBIENTE	150,3±7,9
6	3,5	NO	AMBIENTE	148,5±15,2

La notevole dispersione dei dati è dovuta alla forte eterogeneità strutturale e morfologica del coating: esistono particelle estremamente deformate con valori elevati di durezza e particelle meno deformate con valori inferiori di durezza. Inoltre l'indentatore può centrare una particella oppure una zona interfacciale tra le particelle fornendo risultati di diversa interpretazione rispettivamente di durezza delle particelle deformate, durezza generale del coating. Si evince che la forte deformazione delle particelle determina un forte incremento di durezza, infatti la microdurezza misurata sulle polveri prima della deposizione si attestava a $122 \pm 6 \text{ HV}_{0,005}$.

I risultati dell'analisi d'immagine tramite software LAS3.8 e la relativa classifica, si possono apprezzare in tabella 4.2. Si sono analizzate circa sei immagini per campione, con un totale di circa 800 particelle riconosciute dal software per ciascuno provino. Dalle immagini originali, sottoposte ad attacco chimico tramite la soluzione basica di NaOH al 25%, è possibile osservare la morfologia del coating e delle particelle deformate. Quello che si nota è un'importante entità di deformazione che si traduce in alcuni punti in una indistinguibilità dei bordi delle particelle stesse, mentre in altri punti è possibile facilmente distinguere la forma fortemente appiattita. In linea con i risultati di microdurezza, ci si aspetta di riscontrare nei provini con parametri di processo

promotori del fenomeno di thermal softening, i valori più alti del rapporto Larghezza/altezza delle particelle. Tale rapporto permette di stabilire il grado di deformazione subito dalle particelle a seguito della collisione, infatti prima della spruzzatura le polveri utilizzate sono morfologicamente sferiche (rapporto larghezza/altezza=1), a seguito dell'impatto subiscono uno schiacciamento nella direzione parallela alla loro traiettoria, provocando uno squilibrio che si manifesta nella prevaricazione di una dimensione a svantaggio dell'altra.

Tabella 4.2 : classifica del rapporto larghezza/altezza

Classifica	Feed rate [RPM]	Riscaldamento polveri	Temperatura substrato	Rapporto Larghezza/altezza
1	3,5	SI	150°C	2,63±1,21
2	1	NO	AMBIENTE	2,41±0,99
3	3,5	NO	AMBIENTE	2,38±1,19

Le previsioni avanzate si sono verificate, anche se la differenza tra un provino e l'altro del rapporto larghezza/altezza, non risulta essere ben marcato, in particolar modo tra i provini a polveri e substrato a temperatura ambiente realizzati rispettivamente a 1 e 3,5 RPM di feed rate. Si nota inoltre che la dispersione dei dati è ampia e confrontabile per ciascuna delle tre analisi effettuate. Le immagini elaborate, inoltre, sebbene confrontate con le immagini originali siano piuttosto coincidenti (tabella 3.6), sono state inquinate da modifiche eseguite manualmente per correggere errori di elaborazione effettuati dal software. Si ritiene per tanto che tali valori siano da interpretare con spirito critico. Ciò che si evince dalle analisi è l'effettivo grado di deformazione subito che si dimostra essere elevato in tutti e tre i casi. Pertanto si ritiene che le condizioni obiettivo di thermal softening del 50% dello YS siano state raggiunte da tutti e tre i provini.

La prova di adesione dimostra ulteriormente che i parametri sui quali si agisce per

favorire la deformazione, sono la chiave dell'efficacia del processo. Infatti, anche per questo caso, si nota che i coating realizzati a partire da polveri calde e substrato caldo, mostrano i più alti valori di adesione. La prova di adesione è certificata secondo la normativa ASTM standard C633. I risultati delle prove di adesione, che sono stati mediati su circa 4 campioni per tipo, sono riportati con la relativa classifica in tabella 4.3.

Tabella 4.3: classifica della prova di adesione

Classifica	Feed rate	Riscaldamento polveri a 70°C	Tempeatura substrato	Tensione di rottura per adesione [MPa]
1	3,5	SI	150°C	27,1±4,7
2	1	SI	AMBIENTE	18,2±7,2
3	1	NO	AMBIENTE	16,3±13,2
4	3,5	SI	AMBIENTE	11,3±1,4
5	3,5	NO	AMBIENTE	7,6±2,9

Sulla base dei soli valori medi, escludendo momentaneamente il primo classificato, si nota che provini realizzati a feed rate di 1 RPM risultano avere un coating maggiormente adeso rispetto a provini realizzati a feed rate di 3,5 RPM, indipendentemente dal preriscaldamento delle polveri. Altresì si verifica che a parità di feed rate, il preriscaldamento delle polveri incrementa maggiormente il valore di rottura per adesione, tanto più è scadente il valore di rottura per il provino a polveri fredde. In altri termini, il preriscaldamento delle polveri ha maggior effetto di incremento del valore di rottura per adesione, sui provini realizzati a 3,5 di feed rate che presentano il valore minimo per tutti i provini analizzati.

Ciò che si nota fondamentalmente è anche in questo caso l'ampia dispersione dei dati, che raggiunge il suo massimo assoluto per la tipologia di provini realizzati a 1 RPM,

polveri fredde e substrato a temperatura ambiente, un errore che rappresenta l'80,66% del valore totale del dato ricavato di tensione di rottura per adesione. Questa grande dispersione di dati può esser attribuita alle cricche locate ai bordi notate sulla maggior parte dei provini in fase di caratterizzazione microstrutturale(fig 3.12).

La tipologia di provini che attesta il valore più alto di rottura per adesione, rappresenta una soluzione alternativa di preparazione del provino. Infatti si esegue la deposizione su di un provino a bottone avente diametro maggiore, successivamente si va a tornirlo per riportare il diametro effettivo con il quale sono state sostenute le altre prove. In questa maniera si va a ridurre la probabilità che ai bordi siano presenti delle cricche che possano instaurare un campo di tensioni singolare all'apice, per effetto dell'applicazione del carico di modo 1. La preparazione del bottone, operata seguendo questa alternativa, determina due effetti:

1. un incremento notevole del valore di tensione di rottura per cedimento adesivo, che non si può imputare esclusivamente al riscaldamento del substrato operato sul campione;
2. una dispersione dei dati molto inferiore rispetto alle altre tipologie di provini analizzate, corrispondente a circa il 4% del valore assoluto di rottura.

La prova di adesione tuttavia non viene superata da nessuna tipologia di provino analizzata, in quanto il valore minimo obiettivo fissato a priori è di 50 Mpa.

Si ritiene pertanto che le condizioni di processo utilizzate, non siano appropriate a rendere i coating, realizzati per cold spray a partire da polveri di alluminio in lega 2024, conformi alla riparazione di componenti aeronautici.

Tuttavia, essendo meno esigenti da un punto di vista della qualità dell'adesione, ritengo opportuno, ricavare il coating che è risultato esser il migliore tra tutti quelli analizzati.

Infatti il rivestimento ottenuto per 3,5 di feed rate, polveri preriscaldate a 70°C e substrato caldo a 150°C, risulta essere il primo classificato in termini di:

- microdurezza assoluta pari a $167,5 \pm 14,5$ HV_{0,01}

- deformazione media delle particelle, con un rapporto larghezza/altezza pari a $2,63 \pm 1,21$;
- tensione di rottura per cedimento adesivo pari a $27,1 \pm 4,7$ MPa.

La prova di adesione, risulta esser molto delicata dal punto di vista di preparazione del provino e di esecuzione. Infatti, in fase di assemblaggio del provino a bottone cilindrico sui codoli filettati, può avvenire un disallineamento tra gli assi, che al momento della prova può generare una coppia, le quali tensioni si vanno a sommare a quelle indotte dal carico normale, falsando quindi i risultati che non considerano carichi diversi da quelli normali. Inoltre la fase di riscaldamento in forno, finalizzata al reticolamento della colla, in alcuni casi, può bruciarla. In queste condizioni la rottura non avverrà per cedimento adesivo tra coating e substrato, ma tra coating e colla. In altri casi il cedimento si è dimostrato essere di natura coesiva. I risultati provenienti da questo tipo di prove (cedimento colla, cedimento coesivo) devono esser scartati dal conteggio.

Al fine di ottenere risultati maggiormente riproducibili, presso i laboratori di Nanofab, si sta studiando un nuovo sistema per operare la prova di adesione. La nuova prova, in fase di sperimentazione, consiste nel realizzare due cilindri concentrici inseriti l'uno dentro all'altro con tolleranze strettissime, di cui quello interno filettato su una delle due superfici piane. La superficie contenente l'area a corona del cilindro più grande e la superficie piana del cilindro minore, verrà lappata ed in seguito soggetta a deposizione tramite tecnica cold spray, formando un rivestimento di ampio spessore. Tramite un sistema di tiraggio sviluppato da Venetonanotech, la prova consiste nel riuscire a sfilare il cilindro interno da quello esterno. In questa maniera la prova sarà svincolata dalla dipendenza della colla ed il carico graverà solamente all'interfaccia tra coating e substrato. Le prove effettuate mostrano risultati simili con una modesta dispersione dei dati. Tuttavia tali dati non si riportano in questa tesi, poichè la prova è ancora in fase di sperimentazione.

Come ragionamento conclusivo a commento dei risultati ottenuti, si può dire che, dato il trend che vede i provini realizzati a 1 RPM possedere proprietà meccaniche e morfologiche maggiori rispetto a provini realizzati a 3,5 di feed rate, a parità di tutte le altre condizioni di processo, è ragionevole pensare che nell'eventualità si fosse realizzato un provino ad 1 RPM, polveri calde e substrato a 150°C, quest'ultimo sarebbe risultato il provino migliore sulla base delle proprietà analizzate. Tuttavia, la scelta effettiva sarebbe potuta ricadere su di un provino realizzato ad una feed rate intermedia tra 1 RPM e 3,5 RPM, per ottimizzare i tempi di processo e proprietà del coating.

Gli studi stanno tuttora proseguendo soprattutto nella quantificazione della resistenza a coesione del materiale depositato tramite test TCT (Tubular Cohesive Test) generalmente impiegato nel settore del thermal spray.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Anatolii Papyrin, Vladimir Kosarev, Sergey Klinkov, Anatolii Alkimov, Vasily Fomin. *Cold Spray Technology*. Elsevier Ltd. London (2007).
- [2] Viktor K. Champagne. *The cold spray materials deposition process. Fundamentals and applications*. Woodhead Publishing Limited, Cambridge (2007).
- [3] Matteo Rubbens. *Rivestimenti cold spray in superlega base Nichel per riparazioni aeronautiche*. Università degli studi di Padova (2012-2013).
- [4] R. Lupoi, W. O'Neill. *Powder stream characteristics in cold spray nozzles*. Surface & Coatings Technology, Elsevier (2011).
- [5] L D Landau, E.M. Lifshitz. *Fluid Mechanics. Course of Theoretical Physics*.
- [6] R. C. Dykhuizen, M. F. Smith. *Gas dynamic principles of cold spray*. Journal of Thermal Spray Technology, 8(4):559-564 , December 1999.
- [7] Stefano Pozza. *Studio del processo Cold Gas Dynamic Spray tramite tecnica CFD*. Università degli studi di Padova (2009-2010).
- [8] Silvano Rech. *Relazione finale per assegno di ricerca Università "Ca' Foscari" Venezia. Progetto di sviluppo di rivestimenti tramite la tecnica "cold spray"*. 2007-2009.
- [9] <http://www.dipchi.unict.it/wp-content/uploads/2012/02/Diffusione.pdf> (08/2013)
- [10] M. Grujicic, Z.L. Zhao, W.s. DeRosset, D. Helfricth. *Adiabatic shear instability based mechanism for substrate bonding in the cold-gas dynamic-spray process*. Material and Design 25(2004) 681-688 Elsevier.
- [11] http://www.ifh.uni-karlsruhe.de/lehre/envflu_II/Students/ocen689ch11.pdf (09/2013)

- [12] Hamid Assadi, Frank Gartner, Thorsten Stoltenhoff, Heinrich Kreye. *Bonding mechanism in cold gas spraying*. Acta materialia journal 51 (2003) 4379-4394.
- [13] Tobias Schmidt, Frank Gartner, Hamid Assadi, Heinrich Kreye. *Development of a generalized parameter window for cold spray deposition*. Acta Materialia Journal 54 (2006) 729-742.
- [14] François Raletz, Michel Vardelle, Guillaume Ezo'o. *Critical particle velocity under cold spray conditions*. Surface and Coatings Technology 201 (2006) 1942-1947.
- [15] V. Luzin, K. Spencer, M.-X. Zhang. *Residual stress and thermo-mechanical properties of cold spray metal coatings*. Acta Materialia 59 (2011) 1259-1270.
- [16] Helmi Attia, Mouhab Meshreki, Ahmed Korashy, Vincent Thomson, Vincent Chung. *Fretting wear characteristics of cold gas-dynamic sprayed aluminum alloys*. Tribology International 44 (2011) 1407-1416.
- [17] J.C. Lee, H.j. Kang, W.S. Chu, and S. H. Ahn. *Repair of Damaged Mold Surface by Cold-Spray Method*. Manufacturing Technology 56 (2007) 577-580
- [18] J. Gilbert Kaufman. *Introduction to Aluminum Alloys and Tempers*. ASM International, Materials Park OH (2010).
- [19] Professor Franco Bonollo. *Lucidi del corso Prodotti Metallurgici Multifunzionali ed Innovativi*. Università degli studi di Padova.
- [20] Hülya Kaçar, Enver Atik; Cevdet Meriç. *The effect of precipitation-hardening conditions on wear behaviours at 2024 aluminum wrought alloy*. Journal of Materials Processing Technology 142 (2003) 762-766.
- [21] M. J. Starink, A. M. Zahra. *Mechanisms of combined GP zone and θ' precipitation in Al-Cu alloy*. Journal of materials science letters 16 (1997) 1613-1615.

[22] A. K. Vasudevan, R. D. Doherty. *Aluminum alloys contemporary research and applications*.

[23] Vadim S. Zolotarevsky, Nikolai A. Belov, Michael V. Glazoff. *Casting Aluminum Alloys*. Elsevier (2007).

[24] http://ww2.unime.it/dipfisica/Tesine/MICROSCOPIA_ELETTRONICA.htm
(28/09/2013)

[25] http://www.microscopy.ethz.ch/sem_detectors.htm (28/09/2013)

[26] Bruno Atzori. *Appunti di costruzione di macchine*. Edizioni libreria Cortina Padova (2005).