



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA
DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE

TESI DI LAUREA MAGISTRALE IN
INGEGNERIA DEI MATERIALI

RIVESTIMENTI COLD SPRAY IN SUPERLEGA
BASE NICHEL PER RIPARAZIONI
AERONAUTICHE

Relatore: Prof.ssa Irene Calliari

Correlatore: Dott. Simone Vezzù

Laureando: MATTEO RUBBENS

ANNO ACCADEMICO 2012–2013

Riassunto

La presente Tesi di Laurea affronta lo studio della realizzabilità di rivestimenti Cold Spray in superlega Waspaloy nella prospettiva di una futura applicazione nel campo delle riparazioni aeronautiche. L'otturazione dell'ugello di de Laval rappresenta il principale ostacolo alla spruzzatura di questo materiale. Le soluzioni al problema confrontate sono la premiscelazione delle polveri metalliche con cariche ceramiche e l'utilizzo di un innovativo ugello in SiC raffreddato con aria compressa. Mentre la prima soluzione previene l'otturazione, ma produce rivestimenti compositi di scarsa coesione ed adesione, la seconda rallenta la sua comparsa consentendo la deposizione, ma non risolve completamente il problema in vista di un'applicazione industriale. Viene inoltre valutata l'influenza dei principali parametri di processo sull'efficienza di deposizione relativa di polveri Waspaloy, premiscelate e non con Al_2O_3 , su substrati sabbiati dello stesso materiale con l'obiettivo di individuare le condizioni ottimali di deposizione limitatamente alle possibilità dell'impianto Cold Spray Kinetiks[®]4000/47. La caratterizzazione dei rivestimenti, tramite l'osservazione al microscopio e le prove di microdurezza Vickers, dimostra di aver avvicinato la saturazione dell'efficienza di deposizione con una temperatura di processo pari a 800 °C. L'accettabilità dei rivestimenti ottenuti in condizioni ottimizzate è sancita dalla resistenza all'adesione mediamente superiore a 20 MPa. Un miglioramento delle proprietà è possibile con trattamenti termici di ricottura post-deposizione, ma è soprattutto l'utilizzo di impianti Cold Spray più potenti che può migliorare l'efficienza di deposizione e le proprietà meccaniche di questi rivestimenti. Inoltre si suggerisce di munire l'ugello in SiC di un sistema di raffreddamento ad acqua per prevenirne l'otturazione.

Indice

Introduzione	1
1 Le superleghe	3
1.1 La turbina a gas: ciclo termodinamico	3
1.2 I materiali nella turbina a gas	7
1.3 Superleghe base nichel	11
1.3.1 La fase γ	12
1.3.2 Le fasi indurenti γ' e γ''	14
1.3.3 Carburi e boruri	21
1.3.4 Fasi tcp	21
2 Il processo Cold Spray	23
2.1 Introduzione	23
2.2 Vantaggi e svantaggi del processo Cold Spray	24
2.3 Il meccanismo di adesione	29
2.4 Influenza dei parametri di processo	36
2.4.1 Polveri	41
2.4.2 Temperatura	46
2.4.3 Pressione	51
2.4.4 Distanza ugello/substrato	53
2.4.5 Angolo di deposizione	57
2.4.6 Premiscelazione con polveri ceramiche	61
3 Materiali e metodi	63
3.1 Tecniche e strumenti di caratterizzazione	63
3.2 Impianto Cold Spray	67
3.3 Polveri	70
3.3.1 Distribuzione granulometrica	71
3.3.2 Morfologia e microstruttura	72
3.3.3 Microdurezza	74
3.4 Substrato	75
3.4.1 Microstruttura	76

3.4.2	Microdurezza	78
4	Ottimizzazione processo Cold Spray	79
4.1	Regolazione del flusso polveri	79
4.2	Criticità riscontrate	81
4.3	Efficienza di deposizione	85
4.3.1	Temperatura	86
4.3.2	Pressione	88
4.3.3	Distanza ugello/substrato	89
4.3.4	Velocità di passata	92
4.4	Caratterizzazione dei rivestimenti	94
4.4.1	Microstruttura	94
4.4.2	Microdurezza	101
4.4.3	Adesione al substrato	103
	Conclusioni	107
	Bibliografia	111

Elenco delle figure

1.1	(b) Schema rappresentativo del ciclo ideale chiuso di Brayton-Joule; (b) diagrammi $p - v$ e $T - s$ relativi al ciclo.	4
1.2	Andamenti del lavoro utile L_u in funzione del rapporto di compressione β_c , per vari valori del parametro T_3/T_1	5
1.3	Andamenti del rendimento termodinamico reale ed ideale in funzione del rapporto di compressione β_c e del rapporto T_3/T_1 nel ciclo di Brayton-Joule.	7
1.4	Il motore Rolls-Royce Trent 800 che muove il Boeing 777 ed il profilo della pressione e della temperatura lungo il motore durante il funzionamento (a sinistra). Ventola (Fan), (IPC) compressore a pressione intermedia, (HCP) compressore ad alta pressione, (HPT) turbina ad alta pressione, (IPT) turbina a pressione intermedia, (LPT) turbina a bassa pressione. I materiali utilizzati nello stesso motore (a destra).	8
1.5	Evoluzione della massima temperatura sostenibile dalle superleghe in un periodo di 60 anni a partire dalla loro prima applicazione negli anni '40.	10
1.6	Le tre tipologie di pale per turbine con le loro rispettive microstrutture: policristallina a grani equiassici, policristallina a grani colonnari e monocristallina.	11
1.7	I più importanti elementi alliganti nelle superleghe a base nichel. La loro tendenza ad entrare in soluzione solida in una certa fase è correlata alla loro dimensione atomica rispetto al nichel.	13
1.8	Disposizione degli atomi di nichel e alluminio nella fase (a) γ e (b) nella fase ordinata γ'	15
1.9	Diagramma di fase ternario Ni-Al-X, dove X è uno degli elementi indicati [48].	16
1.10	Variazione della tensione di snervamento a 650 °C in funzione della frazione volumetrica totale di fasi indurenti in superleghe utilizzate per la produzione di dischi di turbina.	16
1.11	Tensione di snervamento e carico di rottura (UTS) in funzione del rapporto Ti/Al.	17
1.12	Illustrazione schematica della microstruttura in una superlega base nichel per dischi di turbina [30].	17

ELENCO DELLE FIGURE

1.13	Illustrazione schematica dell'evoluzione morfologica di γ' durante un prolungato trattamento termico di invecchiamento.	18
1.14	Vettori reticolari di direzione $\langle 110 \rangle$ in (a) γ e (b) γ' sul piano $\{111\}$	19
1.15	Disposizione degli atomi di nichel e niobio nella fase γ''	20
2.1	Rappresentazione schematica del processo Cold Spray.	24
2.2	Confronto tra i più comuni processi Thermal Spray per quanto riguarda la temperatura del gas vettore e la velocità delle particelle raggiungibili.	25
2.3	Rappresentazione della struttura lamellare dei rivestimenti ottenuti tramite i tradizionali processi Thermal Spray.	26
2.4	Confronto tra due rivestimenti prodotti con lo stesso campione di polveri di rame. (a) Rivestimento ottenuto tramite Plasma Spray in aria. Porosità $\sim 5\%$ (zone nere) e contenuto di ossidi $\sim 1.7\%$ (zone grigio scuro). (b) Rivestimento ottenuto tramite Cold Spray in aria. Porosità $< 1\%$ e contenuto di ossidi $\sim 0.3\%$ (stesso contenuto delle polveri di partenza).	27
2.5	Curve σ - ϵ di un materiale elasto-plastico incrudente in condizioni di sollecitazione isoterma (<i>isothermal</i>), adiabatica (<i>adiabatic</i>) o adiabatica localizzata (<i>localization</i>).	32
2.6	Due esempi di <i>jets</i> causati dal verificarsi dell' <i>adiabatic shear instability</i> . (a) Ingrandimento di una particella di rame su substrato dello stesso materiale appartenente ad un campione sottoposto al wipe test. (b) Particelle di alluminio su substrato di piombo titanato zirconato (PZT). SE detector, SEM.	32
2.7	Evoluzione nel tempo della velocità di deformazione plastica equivalente (a), della deformazione plastica equivalente (b), della temperatura (c) e della tensione equivalente (d) in un elementino all'interfaccia di separazione particella/substrato durante la loro collisione simulata agli elementi finiti. Gli andamenti si riferiscono a varie velocità d'impatto di una particella di diametro pari a $25\ \mu\text{m}$ e considerando come materiale costituente, sia la particella che il substrato, il rame.	33
2.8	Schema rappresentativo dell'evoluzione delle instabilità all'interfaccia particella/substrato (Materiale 1/Materiale 2) che accompagnano la formazione di vortici e mescolamenti.	35
2.9	Evoluzione simulata della forma di una particella di rame di $20\ \mu\text{m}$ di diametro e del cratere che forma su di un substrato di alluminio impattando ad una velocità di $650\ \text{m/s}$. Situazione dopo (a) $5\ \text{ns}$; (b) $20\ \text{ns}$; (c) $35\ \text{ns}$; (d) $50\ \text{ns}$	36
2.10	Rappresentazione della formazione a più stadi del rivestimento Cold Spray.	37
2.11	Efficienza di deposizione (DE) ed effetto dell'impatto in funzione della velocità a cui avviene la collisione delle particelle, assumendo costante la loro temperatura d'impatto.	38

ELENCO DELLE FIGURE

2.12	Finestre di deposizione calcolate per alcuni materiali, considerando una particella di diametro pari a $25\ \mu\text{m}$ e temperatura d'impatto di $20\ ^\circ\text{C}$. La regione grigio scuro indica l'intervallo di velocità raggiungibili dalle particelle con un impianto commerciale Cold Spray, come il Kinetiks [®] 4000/47.	39
2.13	(a) DE e (b) resistenza a coesione (prova TCT) in funzione della differenza tra velocità d'impatto delle particelle e velocità critica per diverse granulometrie di polveri di rame.	40
2.14	Processo di atomizzazione in gas per la produzione di polveri metalliche. . .	41
2.15	(a) Velocità e (b) temperature del gas e delle particelle di rame in funzione della distanza dalla gola dell'ugello di de Laval. Gli andamenti sono stati ottenuti tramite analisi computazionale unidimensionale, assumendo come gas vettore l'aria ad una temperatura di $527\ ^\circ\text{C}$ ed una pressione di $2\ \text{MPa}$ all'ingresso dell'ugello.	43
2.16	(a) Velocità critica in funzione del diametro delle particelle per il rame; dati sperimentali e simulazione agli elementi finiti supponendo una temperatura d'impatto di $20\ ^\circ\text{C}$. (b) Rappresentazione grafica della velocità critica e d'impatto in funzione della dimensione delle particelle. La granulometria ottimale per le particelle è quella che massimizza la superiorità della velocità d'impatto rispetto alla velocità critica.	44
2.17	Rivestimenti di AISI 316L ottenuti alle stesse condizioni di processo utilizzando polveri di granulometria (a) $-45 + 15\ \mu\text{m}$, (b) $-88 + 45\ \mu\text{m}$, (c) $-177 + 53\ \mu\text{m}$	45
2.18	Finestra di deposizione in funzione della temperatura d'impatto delle particelle. Vengono indicate anche le particolari condizioni d'impatto per due particelle di dimensioni rispettivamente pari a 20 e $50\ \mu\text{m}$ depositate alle medesime condizioni di processo.	47
2.19	Rappresentazione grafica delle velocità critica e d'impatto in funzione della dimensione delle particelle. Aumentare la temperatura del gas vettore ha l'effetto primario di aumentare la velocità con cui impattano le particelle di tutte le dimensioni e l'effetto secondario di abbassare la loro velocità critica, riducendo la resistenza meccanica del materiale.	48
2.20	(a) Temperatura di una particella di rame di dimensione pari a $50\ \mu\text{m}$ lungo la precamera e l'ugello di de Laval per una distanza dalla sezione convergente. (b) Valori ottenuti dall'analisi computazionale.	50
2.21	Effetto dell'ottimizzazione dei parametri di processo Cold Spray sulla deposizione di polveri di rame. Vengono presentati gli insiemi di parametri (a) 2, (b) 5* e (c) 5 assieme al loro effetto sulle velocità critica e d'impatto, calcolate, sulle proprietà meccaniche e sulla microstruttura dei rivestimenti ottenuti.	51

2.22	(a) Velocità e (b) temperatura d’impatto calcolate per una particella di rame avente 25 μm di diametro a differenti valori di pressione e temperatura del gas vettore.	52
2.23	Influenza (a) della pressione e (b) della temperatura sull’efficienza di deposizione. Dati sperimentali ottenuti con polveri di rame $-25 + 5 \mu\text{m}$ ad una distanza ugello/substrato pari a 30 mm.	52
2.24	Rappresentazione schematica del fenomeno della <i>bow shock</i> come risultato dell’interazione tra il flusso di gas supersonico proveniente dall’ugello di de Laval ed il substrato.	53
2.25	<i>Bow shock</i> a diverse distanze ugello/substrato utilizzando gas azoto a 3 MPa e 20 °C. Immagini ottenute tramite strioscopia.	54
2.26	(a) Effetto della distanza ugello/substrato sulla DE di polveri di alluminio ($-53 + 10 \mu\text{m}$), rame ($-38 + 11 \mu\text{m}$) e titanio ($-50 + 10 \mu\text{m}$) utilizzando elio come gas a 2 MPa e 20 °C, o azoto a 3 MPa e 300 °C. (b) Schematizzazione dell’effetto che ha la distanza ugello/substrato sulla DE. F_d è la forza trainante del gas nei confronti delle particelle, M_c è il numero di Mach del cuore del getto di gas, V_g è la velocità del gas, V_i la velocità d’impatto delle particelle e V_p la loro velocità di volo.	55
2.27	Efficienza di deposizione in funzione dell’angolo che la superficie del substrato forma con la direzione del flusso di gas. Dati sperimentali ottenuti dalla deposizione di polvere di rame avente dimensione media 22 μm , utilizzando gas elio a 200 °C e 2.1 MPa.	58
2.28	Morfologie d’impatto ottenute tramite wipe test con particelle di titanio su substrato di acciaio con angolo di deposizione pari a (a) 90 °, (c) 70 °, (e) 45 °. Microstrutture di rivestimenti Cold Spray di titanio su substrato di AlMg ₃ ottenuti con angolo di deposizione pari a (b) 90 °, (d) 70 °, (f) 45 °. Deposizioni effettuate con l’impianto Kinetiks [®] 8000 a temperatura di processo di 1000 °C e pressione di 4 MPa.	59
2.29	(a) Porosità e (b) resistenza a coesione (prova TCT) dei rivestimenti Cold Spray per differenti angoli di deposizione. I dati si riferiscono alla deposizione di polveri di titanio con gas azoto a 1000 °C e 4 MPa, impianto Cold Spray Kinetiks [®] 8000.	60
2.30	Microstruttura di rivestimenti Cold Spray ottenuti con polveri (a) Ni ₂₀ Cr+30Al ₂ O ₃ ($-45+22 \mu\text{m}$) e (b) Ni ₂₀ Cr+30Al ₂ O ₃ ($-22+5 \mu\text{m}$) con gas azoto a 700 °C e 3.7 MPa.	62
3.1	Caratteristiche geometriche e procedura della prova di microdurezza Vickers.	64
3.2	(a) Schema provino di trazione utilizzato per misurare la resistenza di adesione; (b) macchina di trazione INSTRON 4507.	66
3.3	Impianto Kinetiks [®] 4000/47 installato presso i laboratori Veneto Nanotech a Marghera (VE).	68

ELENCO DELLE FIGURE

3.4	Schema dettagliato dell'impianto stazionario Cold Spray con serbatoio di gas azoto.	69
3.5	Schema della pistola Cold Spray.	70
3.6	Ugello di de Laval Type 24 MOC in SiC (sopra) con il relativo sistema di raffreddamento ad aria compressa (sotto).	71
3.7	Distribuzione granulometrica polveri Wasp1 (-45 + 15).	72
3.8	Distribuzione granulometrica polveri Wasp1 (-45 + 20).	72
3.9	Polveri Wasp1, (a) BSE detector; (b) SE detector. SEM.	73
3.10	Polveri Wasp1, SE detector, SEM.	73
3.11	Polveri Wasp1, attacco acido per 20 s, LOM.	74
3.12	Substrato Waspaloy, attacco acido per 60 s, LOM.	76
3.13	Substrato Waspaloy, BSE detector, SEM	77
4.1	Confronto di omogeneità superficiale tra (a) il rivestimento B ottimizzato e (b) il rivestimento E.	80
4.2	Rivestimenti di Wasp1 su substrato di alluminio. Sono evidenti i crateri sulla superficie causati dalla collisione di aggregati formatisi durante il <i>clogging</i> dell'ugello.	82
4.3	Wasp1 su alluminio, rivestimento B, LOM.	83
4.4	Wasp1 su alluminio, rivestimento B, LOM.	83
4.5	Spessore dei rivestimenti ottenuti in funzione della temperatura di processo.	87
4.6	Spessore dei rivestimenti ottenuti in funzione della pressione.	90
4.7	Spessore dei rivestimenti in funzione della distanza ugello/substrato.	91
4.8	Spessore dei rivestimenti in funzione della velocità di passata.	94
4.9	70 wt% Wasp1 (-45+15 μm) + 30 wt% Al_2O_3 (-22+6 μm) su Waspaloy, rivestimenti ottenuti a (a) 400 °C e a (b) 800 °C, attacco acido per 10 s, LOM.	95
4.10	70 wt% Wasp1 (-45+15 μm) + 30 wt% Al_2O_3 (-22+6 μm) su Waspaloy, rivestimenti ottenuti a (a) 400 °C e a (b) 800 °C, attacco acido per 10 s, LOM.	96
4.11	70 wt% Wasp1 (-45+15 μm) + 30 wt% Al_2O_3 (-22+6 μm) su Waspaloy, rivestimento ottenuto a 400 °C, attacco acido per 10 s, SE detector, SEM.	96
4.12	70 wt% Wasp1 (-45+15 μm) + 30 wt% Al_2O_3 (-22+6 μm) su Waspaloy, rivestimento ottenuto a 800 °C, attacco acido per 10 s, BSE detector, SEM.	97
4.13	Wasp1 (-45+20 μm) su Waspaloy, rivestimenti ottenuti a (a) 400 °C e a (b) 800 °C, LOM.	98
4.14	Wasp1 (-45+20 μm) su Waspaloy, rivestimenti ottenuti a (a) 400 °C e a (b) 800 °C. BSE detector, SEM.	99
4.15	Wasp1 (-45+20 μm) su Waspaloy, rivestimento ottenuto a 400 °C, BSE detector, SEM.	100

ELENCO DELLE FIGURE

4.16 Wasp1 ($-45+20 \mu\text{m}$) su Waspaloy, rivestimenti ottenuti a (a) $400 \text{ }^\circ\text{C}$ e a (b) $800 \text{ }^\circ\text{C}$, attacco acido per 30 s, SE detector, SEM. 100

4.17 Microdurezza Vickers del rivestimento Cold Spray in funzione della temperatura di processo a cui è stato ottenuto. 102

4.18 Confronto tra la microdurezza Vickers delle polveri Wasp1, del substrato Waspaloy e dei rivestimenti Wasp1 ($-45+20 \mu\text{m}$) e 70 wt% Wasp1 ($-45+15 \mu\text{m}$) + 30 wt% Al_2O_3 ($-22+6 \mu\text{m}$) ottenuti alla temperatura di processo di $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 103

4.19 Indentazioni Vickers all'interfaccia rivestimento/substrato. Rivestimento 70 wt% Wasp1 ($-45+15 \mu\text{m}$) + 30 wt% Al_2O_3 ($-22+6 \mu\text{m}$) ottenuto alla temperatura di $800 \text{ }^\circ\text{C}$, LOM. 106

Elenco delle tabelle

1.1	Esempio delle potenziali differenze di condizioni operative che sussistono tra una paletta di turbina in un motore aeronautico ed una in un impianto per la generazione di energia elettrica.	8
1.2	Ruolo degli elementi generalmente presenti nelle superleghe base nichel. . .	21
2.1	Confronto tra la velocità critica misurata e la velocità di soglia che dà origine al fenomeno dell' <i>adiabatic shear instability</i> all'interfaccia particella/substrato per alcuni materiali.	34
2.2	Velocità critica misurata in relazione alla temperatura di fusione del materiale depositato. Si assume una dimensione della particella di 20 μm	39
3.1	Caratteristiche dei provini a bottone usati per la prova di adesione.	66
3.2	Caratteristiche dei codoli filettati usati per la prova di adesione.	66
3.3	Caratteristiche dei codoli filettati usati per la prova di adesione.	67
3.4	Composizione chimica delle polveri Wasp1.	71
3.5	Microdurezza Vickers delle polveri Wasp1.	74
3.6	Limite di composizione del substrato in superlega Waspaloy.	76
3.7	Sequenza dei trattamenti termici effettuati dal produttore sulla superlega Waspaloy.	76
3.8	Microdurezza Vickers del substrato in superlega Waspaloy.	78
4.1	Deposizioni di Wasp1 ($-45+15 \mu\text{m}$) per la regolazione del flusso di polveri.	80
4.2	Deposizioni di 70 wt% Wasp1 ($-45+15 \mu\text{m}$) + 30 wt% Al_2O_3 ($-22+6 \mu\text{m}$) ottenute variando la temperatura di processo.	86
4.3	Deposizioni di Wasp1 ($-45+20 \mu\text{m}$) con ugello in SiC ottenute variando la temperatura di processo.	87
4.4	Deposizioni di 70 wt% Wasp1 ($-45+15 \mu\text{m}$) + 30 wt% Al_2O_3 ($-22+6 \mu\text{m}$) ottenute variando la pressione.	89
4.5	Deposizioni di 70 wt% Wasp1 ($-45+15 \mu\text{m}$) + 30 wt% Al_2O_3 ($-22+6 \mu\text{m}$) ottenute variando la distanza ugello/substrato.	91
4.6	Deposizioni di 70 wt% Wasp1 ($-45+15 \mu\text{m}$) + 30 wt% Al_2O_3 ($-22+6 \mu\text{m}$) ottenute variando la velocità di passata.	93

ELENCO DELLE TABELLE

4.7	Deposizioni di Wasp1 ($-45+20\ \mu\text{m}$) con ugello in SiC ottenute variando la velocità di passata.	93
4.8	Deposizioni di Wasp1 ($-45+20\ \mu\text{m}$) su tre provini a bottone in Waspaloy. .	104
4.9	Prove di trazione su bottoni in Waspaloy con rivestimento Cold Spray di polveri Wasp1 ($-45+20\ \mu\text{m}$), per la determinazione della resistenza all'adesione.	105

Introduzione

I componenti che costituiscono le zone ad elevata temperatura nelle turbine a gas degli aerei sono soggetti a condizioni di esercizio che ne causano inevitabili danneggiamenti, come le cricche dovute alla fatica termica, il creep, la degradazione delle superfici causata dall'ossidazione e dalla corrosione a caldo oltre che dall'erosione dovuta anche all'impatto accidentale con corpi estranei. Se non si procede alla riparazione di questi danni, non solo si ha una riduzione dell'efficienza del motore, ma si rischia di comprometterne il funzionamento e causarne la rottura durante il servizio. Per questo motivo lo stato dei componenti più critici viene regolarmente monitorato e si procede alla loro sostituzione al termine della vita utile. Nei moderni motori a turbina molti di questi componenti sono estremamente costosi da produrre cosicché sono state sviluppate tecniche di riparazione avanzate che ne permettono la riabilitazione con conseguente riduzione dei costi totali. Alcune tecniche correnti di riparazione di componenti aeronautici fanno uso della saldatura TIG (*tungsten inert gas*), della saldatura al plasma (PTA, *plasma transfer arc*), della saldatura laser (LBW, *laser beam welding*) e della saldobrasatura. Tuttavia, la maggior parte dei processi di saldatura implica lo svolgimento di un ciclo termico nelle zone di giunzione che può portare alla formazione di difetti di vario tipo. Questi difetti causano la diminuzione delle proprietà meccaniche dei materiali e della vita a fatica della giunzione. Inoltre, può risultare difficile eseguire materialmente la saldatura a causa di particolari forme geometriche del pezzo finito, si possono avere dei materiali che necessitano di essere trattati solo in determinate atmosfere o che potrebbero reagire con particolari tipi di materiali d'apporto.

I processi di deposizione Thermal Spray costituiscono un'ottima alternativa in questo senso. In particolare il processo Cold Gas Dynamic Spray sta raccogliendo sempre maggiori consensi nel campo del rivestimento di componenti meccanici per la sua capacità di produrre rivestimenti densi e di notevole spessore con un riscaldamento minimo del materiale depositato. Contrariamente ai tradizionali processi Thermal Spray, infatti, il Cold Spray proietta contro il substrato particelle micrometriche allo stato solido grazie ad un flusso di gas accelerato ad alta velocità da un ugello di de Laval. All'impatto le particelle deformano plasticamente aderendo al substrato e legandosi tra loro formando un rivestimento. Se questo processo fosse applicato con successo alla riparazione dei componenti aeronautici si avrebbe una riduzione dei costi destinati ai materiali e alla loro lavorazione del 40 %. Tenendo conto che questi costi rappresentano circa il 90 % del costo totale di produzione, ciò equivarrebbe ad un enorme risparmio per l'industria. Tuttavia,

sono molti i problemi che limitano la deposizione Cold Spray dei materiali aeronautici ed in particolare delle superleghe base nichel. Le particelle nel Cold Spray, infatti, devono essere accelerate oltre una certa velocità critica per formare un rivestimento in seguito all'impatto con il substrato. Questa velocità critica è dipendente dal materiale costituente e nel caso specifico delle superleghe base nichel ha valori difficilmente raggiungibili (superiori a 700 m/s). Inoltre questi materiali manifestano la tendenza a depositarsi all'interno dell'ugello di de Laval otturandolo.

Lo scopo di questo lavoro di Tesi è ottimizzare la deposizione Cold Spray di polveri di superlega base nichel Waspaloy su substrati dello stesso materiale indagando l'effetto dei parametri di processo sull'efficienza di deposizione delle polveri, sulla microstruttura e sulle proprietà meccaniche dei rivestimenti. Tutto questo ai fini di una futura possibile applicazione nel campo della riparazione di componenti quali ad esempio il *casing* ed i dischi della turbina a gas. Trattandosi di un lavoro inedito nel panorama internazionale, dove si contano solo alcuni studi concernenti la deposizione di superleghe base nichel con questo processo, vengono evidenziate le criticità associate alla deposizione Cold Spray di questo materiale e confrontate alcune soluzioni ai problemi riscontrati.

Il primo Capitolo della Tesi giustifica il principale utilizzo delle superleghe base nichel nelle turbine a gas per poi descrivere la loro microstruttura e composizione. Il secondo Capitolo presenta lo stato dell'arte della tecnica Cold Spray, nonché i vantaggi e gli svantaggi che derivano dal suo utilizzo, in comparazione con le più tradizionali tecniche Thermal Spray. Seguono le più accreditate teorie riguardanti il meccanismo di adesione nel Cold Spray e l'influenza dei principali parametri di processo sull'efficienza di deposizione e sulle proprietà dei rivestimenti. Il terzo Capitolo descrive le tecniche e gli strumenti di caratterizzazione. Nello stesso Capitolo vengono caratterizzate le polveri ed il substrato in Waspaloy e descritto in dettaglio l'impianto Cold Spray utilizzato per le deposizioni. Il quarto Capitolo contiene l'elenco delle criticità concernenti la deposizione di polveri Waspaloy, le misure di spessore dei rivestimenti depositati al variare dei principali parametri di processo e la caratterizzazione dei rivestimenti con le immagini al microscopio ottico ed elettronico, le prove di durezza Vickers e le prove di trazione per la misura della resistenza all'adesione. Il quinto ed ultimo Capitolo contiene le conclusioni, riassume l'analisi critica dei risultati ottenuti, propone nuove soluzioni ai problemi riscontrati e nuove strategie di ottimizzazione del processo derivanti dalla ricerca bibliografica effettuata.

L'intero lavoro sperimentale è stato svolto nel periodo compreso tra gennaio e luglio 2012 presso i laboratori Veneto Nanotech a Marghera (VE), sotto la supervisione della prof.ssa Irene Calliari dell'Università di Padova e del dott. Simone Vezzù, ricercatore presso Veneto Nanotech.

Capitolo 1

Le superleghe

Nel seguente Capitolo viene descritta la classe di materiali presa in considerazione da questo lavoro sperimentale, ovvero le superleghe base nichel. Il §1.1 richiama alcuni concetti della termodinamica che aiutano a comprendere perché le superleghe base nichel siano utilizzate principalmente nella sezione calda delle turbine a gas ed abbiano anzi contribuito fortemente al loro sviluppo tecnologico. Il §1.2 descrive schematicamente l'interno di un motore aeronautico concentrandosi sui materiali costituenti. L'ultimo paragrafo presenta la composizione e la microstruttura delle superleghe base nichel, descrivendo quei fattori che determinano le loro proprietà peculiari.

1.1 La turbina a gas: ciclo termodinamico

La turbina a gas, detta anche turboespansore o turbogas, è un motore a combustione interna costituito da un compressore rotodinamico che comprime aria e la invia ad una camera dove avviene l'iniezione di combustibile (liquido o gassoso). I gas combusti formati si espandono poi in una turbina che fornisce lavoro utile e muove il compressore, essendo questi due componenti calettati sullo stesso albero. L'energia estratta può essere spesa direttamente per accelerare il fluido stesso dentro un ugello producendo di conseguenza una spinta in avanti che fa muovere l'aereo (turbogetto, turboventola) o come energia meccanica nel campo delle applicazioni industriali (ad esempio per trascinare macchine), nel campo della propulsione aeronautica per trascinare eliche (turboalbero, turboelica) oppure, in campo energetico, può essere trasformata in energia elettrica mediante un alternatore accoppiato alla turbina.

Indipendentemente da come viene impiegato il lavoro utile, tutti gli impianti con turbina a gas si basano sul ciclo termodinamico ideale di Brayton-Joule [60]. Lo schema di base presentato in Figura 1.1, assieme ai diagrammi $p-v$ e $T-s$, fa riferimento al ciclo chiuso, che si compone delle seguenti trasformazioni:

Compressione isoentropica (1–2): il compressore compie lavoro portando la pressione iniziale del gas perfetto, p_1 , alla pressione di immissione nella turbina, p_2 . La compressione provoca una riduzione di volume specifico ed anche un aumento di temperatura.

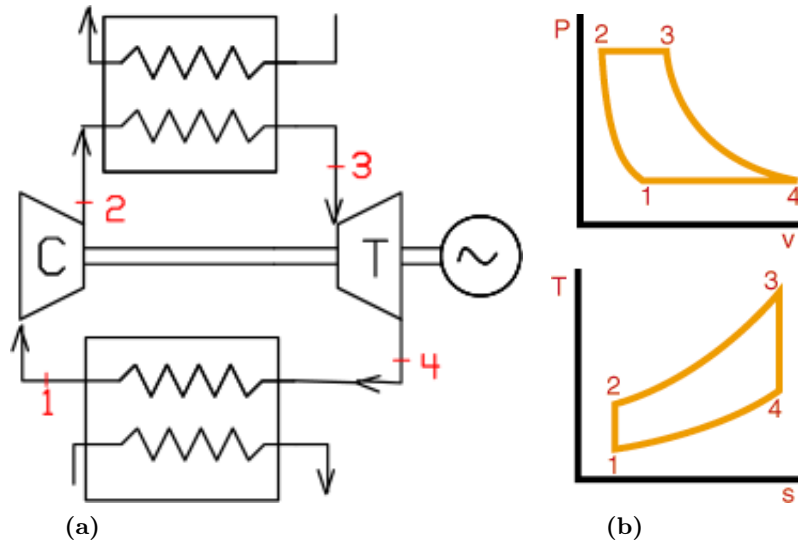


Figura 1.1. (a) Schema rappresentativo del ciclo ideale chiuso di Brayton-Joule; (b) diagrammi $p-v$ e $T-s$ relativi al ciclo.

Riscaldamento isobaro (2–3): il gas compresso giunge ad uno scambiatore di calore che aumenta la sua temperatura da T_2 a T_3 mantenendo costante la pressione e quindi aumentando il suo volume specifico.

Espansione isoentropica (3–4): il fluido espande in turbina ritornando ad una pressione $p_4 = p_1$. Il fluido così compie lavoro, diminuendo sua temperatura, mentre il suo volume specifico aumenta.

Raffreddamento isobaro (4–1): un altro scambiatore di calore raffredda il fluido riportandolo alle condizioni iniziali di ciclo.

Il rendimento termodinamico del ciclo ideale appena descritto, $\eta_{th,id}$, è definito come rapporto tra il lavoro utile L_u ed il calore fornito Q_+ (entrambe queste quantità sono riferite all'unità di massa del fluido):

$$\eta_{th,id} = \frac{L_u}{Q_+} = \frac{c_p(T_3 - T_2) - c_p(T_4 - T_1)}{c_p(T_3 - T_2)} = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} \quad (1.1)$$

tale relazione si può semplificare dato che il ciclo studiato è un *ciclo simmetrico* ovvero un ciclo costituito da due coppie di trasformazioni dello stesso tipo (due isoentropiche e due isobare). In questo caso il rapporto tra le temperature in 3 e in 2 è uguale a quello tra le temperature in 4 e in 1 quindi:

$$\frac{T_3}{T_2} = \frac{T_4}{T_1} \Rightarrow \frac{T_3 - T_2}{T_2} = \frac{T_4 - T_1}{T_1} \Rightarrow \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad (1.2)$$

Indicando il rapporto di compressione del compressore con $\beta_c = p_2/p_1$, e ricordando la relazione tra rapporti di pressione e rapporti di temperatura in una trasformazione

isoentropica¹, si ottiene:

$$\frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} = \frac{1}{\beta_c^{(k-1)/k}} \quad , \quad (1.3)$$

dove con k si indica il rapporto tra il calore specifico a pressione costante c_p ed il calore specifico a volume costante c_v . Quindi, sostituendo le equazioni 1.2 e 1.3 in 1.1 si ottiene:

$$\eta_{th,id} = 1 - \frac{1}{\beta_c^{(k-1)/k}} = 1 - \frac{T_1}{T_2} \quad . \quad (1.4)$$

Il risultato è che nel ciclo ideale il rendimento termodinamico non dipende dalle temperature del ciclo, ma soltanto dal rapporto di compressione β_c . Tuttavia, il lavoro utile, dato dal prodotto di $\eta_{th,id}$ per Q_+ , dipende sia da β_c che dalle temperature estreme del ciclo T_1 e T_3 , come si può vedere dall'equazione 1.5:

$$L_u = \eta_{th,id} \cdot Q_+ = \eta_{th,id} \cdot c_p (T_3 - T_2) = c_p T_1 \left(1 - \frac{1}{\beta_c^{(k-1)/k}} \right) \cdot \left(\frac{T_3}{T_1} - \beta_c^{(k-1)/k} \right) \quad , \quad (1.5)$$

avendo sostituito in essa la relazione $T_2 = T_1 \beta_c^{(k-1)/k}$. Il grafico di Figura 1.2 mostra la dipendenza del lavoro utile dal rapporto di compressione β_c e dal rapporto T_3/T_1 nel ciclo ideale chiuso di Brayton-Joule (per $k = 1.4$, cioè considerando l'aria). Da tale grafico si deducono due aspetti molto importanti:

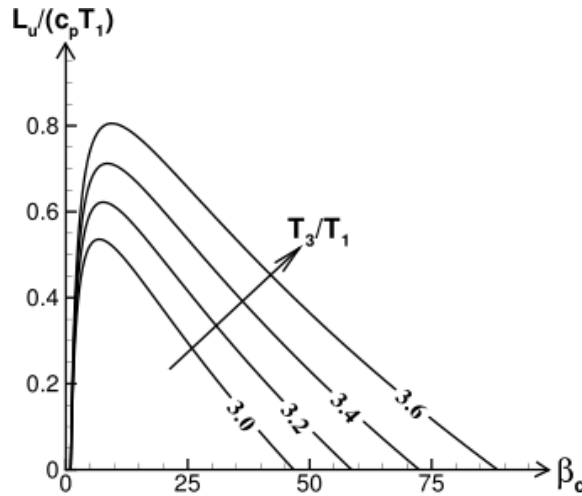


Figura 1.2. Andamenti del lavoro utile L_u in funzione del rapporto di compressione β_c , per vari valori del parametro T_3/T_1 .

- L'espressione del lavoro utile ammette un massimo in corrispondenza al rapporto di compressione

$$\beta_{c,max} = \sqrt{\left(\frac{T_3}{T_1} \right)^{k/(k-1)}} \quad , \quad (1.6)$$

che si può ottenere individuando il valore di β_c per cui $\partial L_u / \partial \beta_c = 0$. Tale rapporto di compressione massimizza il lavoro utile compiuto dal motore a turbina ma non fornisce

¹ Lungo un'isoentropica vale: $\frac{p^{(k-1)/k}}{T} = cost$

il massimo rendimento possibile. Inoltre il valore di $\beta_{c,max}$ cresce con il rapporto T_3/T_1 .

- Il lavoro utile cresce all'aumentare del rapporto T_3/T_1 , ovvero all'aumentare della temperatura massima del ciclo T_3 , dato che T_1 deve ritenersi costante in quanto dettata dalle condizioni dell'aria dell'ambiente. Inoltre, quando T_3 aumenta si allarga anche il campo dei valori di β_c che danno luogo a lavoro utile positivo.

Il lavoro utile è una variabile molto importante nelle turbine a gas, dove il lavoro della turbina e del compressore sono dello stesso ordine di grandezza. Infatti, per una compressione o un'espansione isoentropica, il lavoro specifico è dato da:

$$\int v \cdot dp = v_{medio} \cdot \Delta p \quad . \quad (1.7)$$

Essendo uguale il salto di pressione Δp , la possibilità di creare lavoro utile è determinata dalla differenza di volume specifico medio tra espansione e compressione, che, per un gas, deriva solo dalla differenza della temperatura media assoluta. Ciò spiega la necessità di allontanare, nel diagramma entropico, le due adiabatiche per ottenere maggior lavoro utile, aumentando la massima temperatura di ciclo T_3 . Inoltre, il lavoro specifico si riflette sulle dimensioni delle macchine e comporta limitazioni sulla potenza massima dell'impianto. Le turbine a gas hanno costi fissi fortemente dipendenti dalla portata di fluido operante nel ciclo, ovvero dalle dimensioni stesse della macchina, ed è perciò fondamentale che abbiano un lavoro specifico netto il più elevato possibile, onde ottenere la stessa potenza con portate e costi inferiori.

La turbina a gas a ciclo chiuso ha ancora molta importanza nelle applicazioni spaziali e nucleari, dove i fluidi di lavoro utilizzati sono gas nobili (He ad esempio) in virtù delle loro superiori proprietà chimico-fisiche. Tuttavia, la quasi totalità dei propulsori aeronautici e degli impianti di generazione di potenza terrestri è a circuito aperto, ma le rappresentazioni termodinamiche rimangono sostanzialmente invariate: l'isobara (4-1) di chiusura del ciclo corrisponde in questo caso allo scarico in atmosfera dei gas combusti che tornano gradatamente in equilibrio termico con l'ambiente. La trasformazione che riporta il fluido allo stato iniziale avviene quindi all'esterno del motore. Sempre dall'esterno l'impianto preleva aria con continuità dall'atmosfera per ricominciare nuovamente il ciclo. A rigore quindi il funzionamento non è più ciclico ma continuo.

In Figura 1.3 viene presentato l'andamento del rendimento del ciclo Brayton-Joule reale ottenuto rimuovendo le ipotesi semplificative di reversibilità delle trasformazioni del fluido nel compressore e nella turbina, adottate precedentemente nello studio del ciclo ideale. Si nota che nel caso reale il rendimento presenta un massimo a differenza di quanto avviene nel caso ideale (in cui esso è sempre crescente) e che questo massimo si sposta verso valori più elevati di η_{th} e β_c al crescere del rapporto T_3/T_1 . Di qui l'ulteriore importanza di poter operare ad elevate T_3 .

Nel prossimo paragrafo si vedrà che l'aumento della T_3 è conseguibile solo con la disponibilità di materiali resistenti alle alte temperature oltre che grazie alle tecniche

di raffreddamento. I materiali, dunque, sono considerati la barriera tecnologica per lo sviluppo di nuove turbine a gas [29, 63].

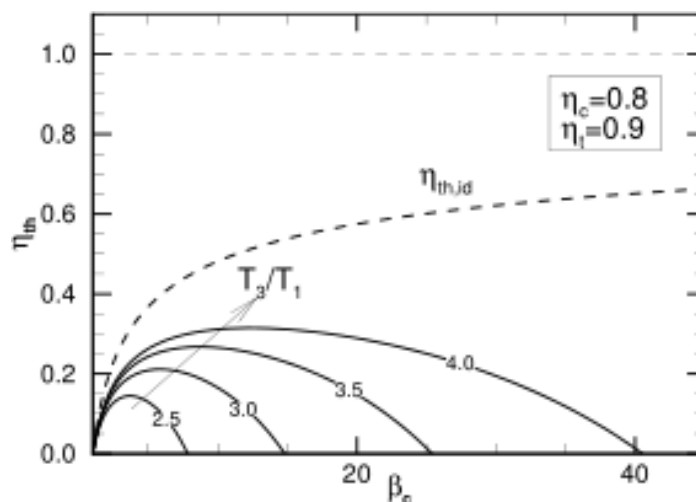


Figura 1.3. Andamenti del rendimento termodinamico reale ed ideale in funzione del rapporto di compressione β_c e del rapporto T_3/T_1 nel ciclo di Brayton-Joule.

1.2 I materiali nella turbina a gas

Nonostante la termodinamica che ne descrive il funzionamento sia la stessa, le turbine a gas vengono classificate in due categorie in base all'applicazione per cui sono progettate:

Heavy Duty: turbine progettate per un uso esclusivamente industriale. La temperatura massima del loro ciclo è inferiore a quello raggiunto dallo stato dell'arte, così come il loro livello tecnologico ed il rendimento termodinamico. Le grandi dimensioni (alcuni componenti misurano anche 1–2 m), il peso elevatissimo, ma al contempo la grande robustezza ed affidabilità, fanno sì che siano macchine adatte all'azionamento di macchine operatrici (pompe e compressori) e al funzionamento continuo per la produzione di potenza elettrica.

Aeroderivative: sono macchine di concezione aeronautica tipicamente caratterizzate da tecnologie più evolute, in linea con lo stato dell'arte, dalle dimensioni più contenute e dai pesi il più possibile ridotti. Riescono ad operare a temperature più elevate raggiungendo rendimenti termodinamici superiori, ma per questo stesso motivo sono più costose e necessitano di maggior manutenzione.

La Tabella 1.1 riassume le potenziali differenze di condizioni di esercizio per i materiali costituenti la sezione calda delle due categorie di turbine. La conseguenza diretta è che in molti impianti per la produzione di energia elettrica si usano acciai ad alta resistenza al creep e ad elevato limite di fatica (come Fe-0.1C-9Cr-1Mo), mentre per il settore aeronautico si opta per leghe molto più costose dalle proprietà pressoché uniche.

Tabella 1.1. Esempio delle potenziali differenze di condizioni operative che sussistono tra una paletta di turbina in un motore aeronautico ed una in un impianto per la generazione di energia elettrica.

Proprietà	Motore aeronautico	Impianto generazione energia
Temperatura (°C)	> 1000	750
Pressione (MPa)	~ 0.3	35 – 37
Vita utile (h)	10 ⁴	2.5 · 10 ⁵
$\sigma_{100000 h}$ (MPa)	10	100
Rivestimento	✓	X
Raffreddamento	✓	X
Cristallo singolo	✓	X

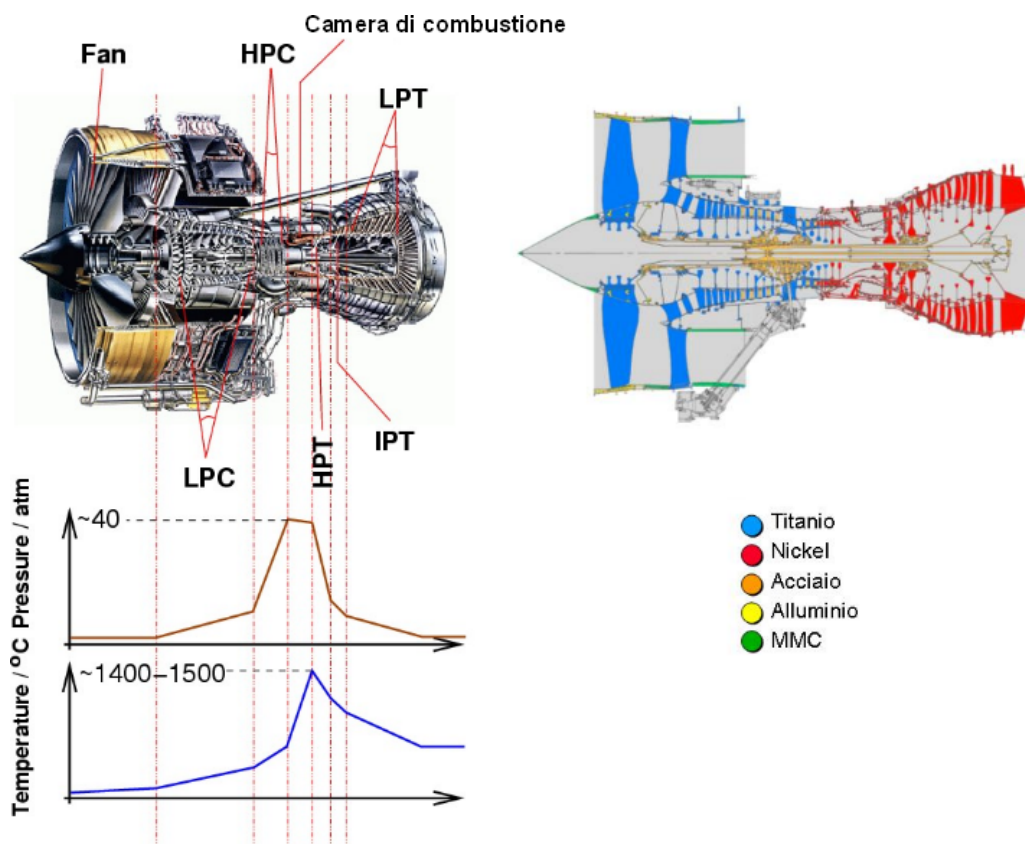


Figura 1.4. Il motore Rolls-Royce Trent 800 che muove il Boeing 777 ed il profilo della pressione e della temperatura lungo il motore durante il funzionamento (a sinistra). Ventola (Fan), (IPC) compressore a pressione intermedia, (HCP) compressore ad alta pressione, (HPT) turbina ad alta pressione, (IPT) turbina a pressione intermedia, (LPT) turbina a bassa pressione. I materiali utilizzati nello stesso motore (a destra).

La Figura 1.4 presenta i profili di pressione e temperatura lungo il motore aeronautico Trent 800, prodotto dalla Rolls-Royce e destinato alla propulsione del Boeing 777 [54]. Le condizioni di esercizio variano entro un ampio intervallo e di conseguenza per i diversi componenti del motore sono scelti i materiali più idonei a sopportarle. La ventola e tutti gli stadi del compressore rotodinamico ad eccezione di quelli ad alta pressione sono prodotti con leghe di titanio in virtù della loro bassa densità (la densità del titanio è pari a 4507

kg/m³, circa la metà di quella di un acciaio), buona resistenza statica specifica e a fatica. Queste leghe (la più nota è Ti-6Al-4V) sono utilizzate in particolare nella costruzione di dischi e palettature e di alcuni importanti componenti delle trasmissioni meccaniche di potenza. La loro ridotta resistenza all'ossidazione, tuttavia, ne limita l'impiego nelle zone in cui la temperatura rimane al di sotto dei 700 °C [67]. Le leghe di titanio rappresentano attualmente il 25–30 % del peso del motore.

I componenti negli ultimi stadi (ad alta pressione) del compressore, nella camera di combustione e nella turbina sono soggetti a condizioni ancor più estreme. Nel Trent 800 i dischi della turbina superano i 650 °C sulla circonferenza esterna e sono sottoposti a tensioni anche di 1000 MPa durante il decollo, a causa delle forze centrifughe che si generano ad oltre 10500 rpm. Per lo stesso motivo le pale devono resistere a circa 180 MPa, alle vibrazioni e alle sollecitazioni cicliche dovute ai continui avviamenti e spegnimenti del motore, tutto ciò rimanendo costantemente immerse in un ambiente fortemente corrosivo, costituito dai gas di scarico, ad una temperatura che all'ingresso della turbina ha il suo massimo, ovvero 1400–1500 °C nelle più recenti realizzazioni. Le superleghe a base nichel sono attualmente il miglior compromesso tra elevate proprietà meccaniche a bassa ed alta temperatura (oltre gli 800 °C), resistenza a fatica meccanica e termica, a creep, ad ossidazione, corrosione ed usura e sono quindi le prescelte per tale applicazione [23, 58]. Le superleghe rappresentano attualmente il 40–50 % del peso del motore. I ceramici, come il carburo ed il nitrato di silicio, non vengono assolutamente presi in considerazione per tali applicazioni, nonostante la loro elevatissima resistenza ad ossidazione e a creep, a causa dell'intrinseca fragilità che li caratterizza.

Nel grafico di Figura 1.5 si può osservare l'aumento subito dalla temperatura di ingresso in turbina nel corso dello sviluppo dei motori aeronautici avvenuto negli ultimi settant'anni. Questa temperatura è T_3 , la massima temperatura raggiunta nel ciclo, indice del livello tecnologico raggiunto in quanto il suo aumento migliora le prestazioni dell'intero motore in termini di efficienza e lavoro specifico, come già dimostrato nel paragrafo precedente. A conferma di ciò, a partire dagli anni '50 fino ad oggi, la media di incremento della T_3 è stata di circa 12,5 °C/anno. Ciò si è verificato inizialmente passando dalla produzione delle superleghe per deformazione plastica alla colata e poi al successivo miglioramento della qualità dei getti con lo sviluppo delle tecnologie di colata in vuoto.

L'introduzione dei processi di solidificazione direzionale (DS) ha permesso di ottenere una microstruttura a grani colonnari senza bordi-grano trasversali, riducendo considerevolmente la deformazione a creep. Il proseguimento naturale di questa evoluzione microstrutturale fu poi il passaggio a palette monocristalline (SC), completamente prive di bordi-grano e quindi degli elementi, come boro e carbonio, che fino ad allora venivano aggiunti alla composizione proprio per limitare il mutuo scorrimento dei grani durante il creep. In Figura 1.6 sono raffigurate le tre tipologie di palette per turbina a gas, ognuna con la propria microstruttura caratteristica [53].

Dalla Figura 1.5 nella pagina seguente risulta chiaro, tuttavia, che per raggiungere valori di T_3 superiori a 1000–1100 °C è stato molto presto necessario raffreddare le pale

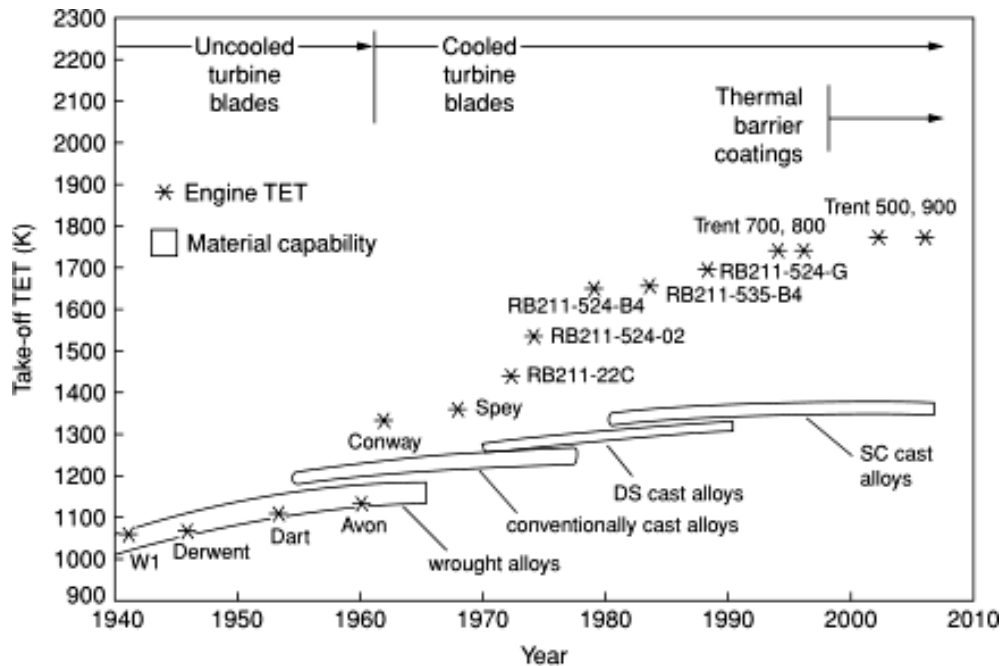


Figura 1.5. Evoluzione della massima temperatura sostenibile dalle superleghe in un periodo di 60 anni a partire dalla loro prima applicazione negli anni '40.

della turbina e, in tempi ancor più recenti, rivestirle con materiali ceramici. Tali temperature, infatti, sono ben superiori alla temperatura massima sopportabile anche dalle superleghe di ultima generazione. Palette e dischi dei primi stadi della turbina vengono dotati di specifici sistemi di raffreddamento. I sistemi di raffreddamento principali sono il raffreddamento convettivo ed il sistema di raffreddamento a film, che utilizzano aria spillata dal compressore. Tali modalità sono spesso usate congiuntamente nelle soluzioni più avanzate.

La funzione primaria dei thermal barrier coating (TBC), cioè dei rivestimenti ceramici depositati tramite Air plasma spray (APS) o Electron beam physical vapour deposition (EB-PVD), è agire come isolanti termici per ridurre il trasferimento di calore al substrato metallico; questo porta ad una maggiore efficienza della macchina e ad un considerevole aumento della vita utile dei componenti. I materiali per il TBC devono possedere un punto di fusione elevato, nessuna trasformazione di fase nell'intervallo di temperature d'interesse, bassa conducibilità termica, inerzia chimica, parità di espansione termica col il substrato metallico, buona aderenza ad esso e buona resistenza a fatica termica. Il più utilizzato è la zirconia parzialmente stabilizzata con ittrio (YPSZ) che ad oggi permette una diminuzione di circa 200 °C della temperatura del substrato metallico [47, 49, 14, 52].

Nonostante il miglioramento della resistenza alle alte temperature delle superleghe, nonostante l'evoluzione delle tecniche di raffreddamento e lo sviluppo di affidabili trattamenti superficiali e di rivestimenti ceramici, tutt'ora devono essere previste manutenzioni programmate dei motori con la sostituzione/riparazione dei componenti della sezione calda. Quest'aspetto è fondamentale nelle turbine aeronautiche: si va da poche centinaia

di ore di funzionamento per i propulsori più spinti, a qualche migliaio per gli impieghi aeronautici commerciali.

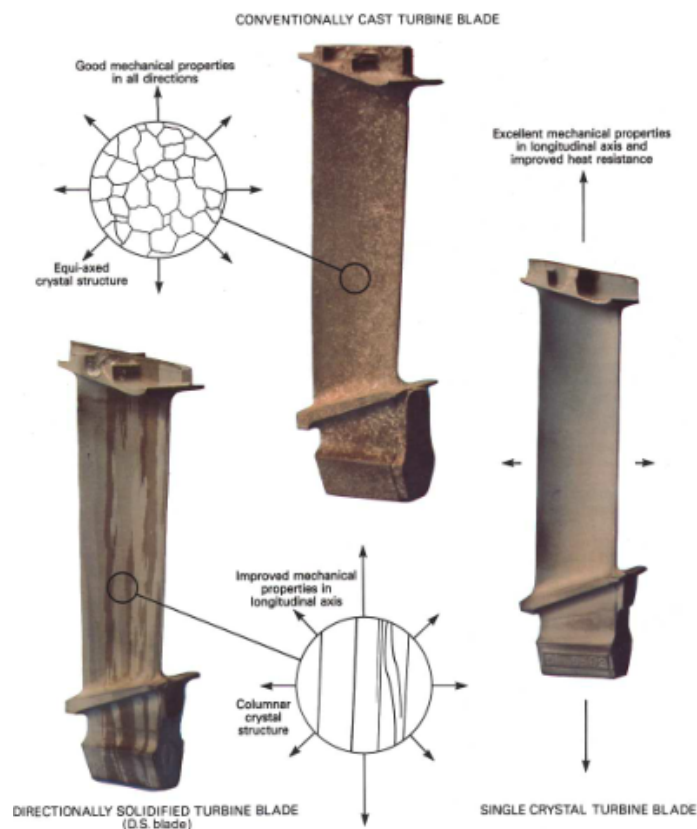


Figura 1.6. Le tre tipologie di pale per turbine con le loro rispettive microstrutture: policristallina a grani equiassici, policristallina a grani colonnari e monocristallina.

1.3 Superleghe base nichel

Le condizioni esistenti nella sezione calda delle turbine a gas richiedono materiali caratterizzati dalle seguenti proprietà:

- Elevato punto di fusione.
- Stabilità microstrutturale.
- Resistenza a creep.
- Resistenza all'ossidazione e alla corrosione ad alta temperatura.

Le superleghe base nichel e base cobalto possiedono questi requisiti grazie ad una composizione e ad una microstruttura appositamente ingegnerizzate a tale scopo. Benché le superleghe a base cobalto ricoprano un importante ruolo nell'industria delle turbine a gas, sono di impiego più limitato rispetto alle superleghe a base nichel. Di seguito, quindi, viene approfondita solo quest'ultima classe di superleghe.

Innanzitutto il nichel non incorre in alcuna trasformazione allotropica da temperatura ambiente fino al suo punto di fusione a 1455 °C, mantenendo sempre una struttura cubica a facce centrate (*fcc*, *face centered cubic*). La sua stabilità microstrutturale lo rende quindi un ottimo materiale per costituire la matrice di una lega resistente alle alte temperature. Le trasformazioni allotropiche, infatti, sono sempre accompagnate da variazioni di volume che inducono tensioni nella struttura metallica, indebolendola. La struttura *fcc*, inoltre, possiede un coefficiente di incrudimento ed una rigidità superiori alle altre strutture cristalline e consente a molti elementi della tavola periodica di entrare in soluzione solida con elevati limiti di solubilità. Questi elementi vengono aggiunti per migliorare e controllare le proprietà della lega: elevate quantità di cromo e/o alluminio vengono introdotte nelle superleghe base nichel per garantire la necessaria resistenza all'ossidazione e alla corrosione a caldo. La densità del nichel, pari a 8908 kg/m³, è tuttavia notevolmente superiore a quella degli altri metalli impiegati nel settore aerospaziale come il titanio e l'alluminio.

Nei metalli ad elevate temperature la deformazione plastica è causata dal meccanismo dominante del *climb* delle dislocazioni. Per tal motivo la quasi totalità delle superleghe base nichel si serve di una o più fasi che precipitano dalla soluzione solida di nichel in seguito all'opportuno trattamento termico di invecchiamento (*aging*). Questi precipitati costituiscono i maggiori ostacoli al movimento delle dislocazioni e quindi incrementano notevolmente la tensione di snervamento ed il carico di rottura delle superleghe. Ad alta temperatura i precipitati tendono a ridurre la propria energia libera incrementando le loro dimensioni. Un precipitato sferico possiede, infatti, un'energia extra pari a $3\sigma/r$, dove σ è l'energia di interfaccia per unità di area. Questa energia è la forza motrice del *coarsening*, ovvero dell'accrescimento ad alta temperatura. Per precipitati insolubili e coerenti con la matrice come quelli che si sviluppano nelle superleghe base nichel, σ è molto bassa e così anche la tendenza al *coarsening*. Ciò permette a questi materiali di conservare la resistenza meccanica anche dopo molte ore di esposizione ad alte temperature perché i precipitati rimangono delle dimensioni ottimali per ostacolare efficacemente il movimento delle dislocazioni.

La precipitazione di fasi coerenti è la chiave per comprendere anche l'elevata resistenza a creep delle superleghe prodotte in monocristalli. Per le superleghe policristalline questa resistenza è ridotta dai fenomeni di scorrimento e di diffusione atomica al bordo-grano. Tuttavia, grazie all'aggiunta di elementi come il carbonio ed il boro, si è in grado di limitare questo scorrimento viscoso.

Di seguito vengono descritte la composizione e la morfologia delle principali fasi presenti nelle superleghe base nichel ed il modo in cui influenzano le proprietà di questi materiali.

1.3.1 La fase γ

Nelle superleghe gli elementi aggiunti al nichel sono spesso più di dieci, fatto che rende queste leghe uno tra i sistemi più complessi elaborati dall'uomo. In accordo con le regole della solubilità allo stato solido di Hume-Rothery, gli elementi che partecipano alla forma-

zione della fase γ , soluzione solida di nichel presente in tutte le sue superleghe, sono quelli la cui dimensione atomica non differisce più del 15 % rispetto a quella del metallo base.

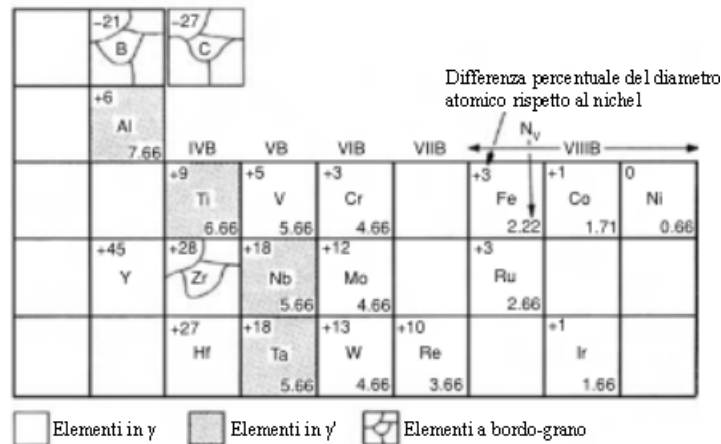


Figura 1.7. I più importanti elementi alliganti nelle superleghe a base nichel. La loro tendenza ad entrare in soluzione solida in una certa fase è correlata alla loro dimensione atomica rispetto al nichel.

La Figura 1.7 esemplifica questo fatto, mostrando quel gruppo di elementi della tavola periodica che sostituisce il nichel nelle posizioni reticolari della struttura fcc. Quanto più l'elemento ha dimensioni simili al nichel tanto più grande sarà il suo limite di solubilità nella lega. Si nota anche che un secondo gruppo di elementi promuove la formazione di altre fasi ed una terza classe tende a segregare al bordo-grano a causa di un raggio atomico troppo differente da quello del nichel [17, 58].

Il moto delle dislocazioni viene efficacemente ostacolato dalle locali distorsioni del reticolo cristallino conseguenti all'inserimento di elementi leganti caratterizzati da diametro atomico o valenza differenti da quelli del metallo base, seppur nei limiti che permettono la formazione di una lega sostituzionale. Per questo i migliori agenti alliganti, sfruttati per l'indurimento della matrice di una lega di nichel, risultano essere i metalli tungsteno, tantalio, molibdeno e renio perché caratterizzati da dimensioni atomiche relative molto elevate. Questi elementi sono detti metalli "refrattari" in quanto presentano un elevatissimo punto di fusione. Da ciò deriva la loro scarsa capacità diffusiva nella lega anche ad alte temperature. Questi elementi, quindi, incrementano anche la resistenza al creep della superlega con un'efficacia che segue questo ordine:

$$Re > W > Ta > Cr > Co \quad .$$

Cobalto e cromo hanno tuttavia un effetto molto minore.

L'aggiunta del renio ha segnato l'evoluzione delle superleghe monocristalline: la vita a creep passa da 250 h a 850 °C/500 MPa per la superlega SRR99 di prima generazione, a circa 2500 h nelle stesse condizioni per la lega CMSX-10/RR3000 di terza generazione che contiene il 6 % di renio ma minor quantitativi degli altri metalli refrattari. In condizioni

ancor più estreme come 1050 °C/150 MPa la vita a creep aumenta da 250 h a 1000 h. Contenuti eccessivi di Cr, Mo, W e Re possono però promuovere la precipitazione di fasi ricche in questi elementi, chiamate *topologically close-packed (tcp) phases*, deleterie per il comportamento a creep della lega.

Per poter comunque incrementare il tenore di questi elementi in lega, le superleghe monocristalline di quarta generazione contengono anche rutenio, il quale sembra avere l'effetto di ritardare la formazione di queste fasi indesiderate, migliorando la vita a creep. Il suo ruolo effettivo, tuttavia, non è ancora stato accertato [71, 66].

L'ossidazione delle superleghe è una possibilità che nei casi più gravi determina la formazione di cricche superficiali, precursori di una rottura a fatica. Il nichel da solo forma NiO, un ossido poroso e friabile che non può ostacolare l'ulteriore ossidazione. A tal proposito, il cromo viene aggiunto per formare Cr_2O_3 , più protettivo ma tendente ad ossidarsi oltre 900 °C in CrO_3 , gassoso. La coesistenza di alluminio, che forma Al_2O_3 , e cromo nella fase γ permette di ottenere la necessaria resistenza all'ossidazione alle temperature d'impiego nelle turbine.

Elementi come Hf, La e Y hanno un effetto benefico perché legano fortemente con S, sempre presente come impurità, limitando così il suo effetto deleterio nei confronti della resistenza all'ossidazione. Per tale motivo i tenori di zolfo non dovrebbero superare i 10–20 ppm. Il tenore di questi elementi è cresciuto con il succedersi delle diverse generazioni di superleghe monocristalline, ma come conseguenza si è avuta la riduzione dell'efficacia di Cr e Al. Le ultime generazioni ricorrono, infatti, a rivestimenti ceramici, piuttosto che all'ottimizzazione della composizione, per prevenire l'ossidazione durante l'esercizio. Altre impurezze che si possono trovare nelle superleghe base nichel, specialmente a bordo-grano, sono Si, P, Pb, Te, Se, N e Ag.

Infine un caso a parte è rappresentato dalle superleghe IN718 e IN706 che, presentando elevate quantità di Fe sostituzionale, appartengono più correttamente alle superleghe a base nichel-ferro [58].

1.3.2 Le fasi indurenti γ' e γ''

Nonostante il nichel sia in grado di legarsi con moltissimi elementi, spesso questi vengono aggiunti in quantitativi superiori al limite sostenibile dalla matrice γ a temperatura ambiente, cosicché è necessario temprare la superlega per ottenere una soluzione solida soprassatura. Questa soluzione solida risulta quindi metastabile a temperatura ambiente, mentre è in equilibrio durante il precedente trattamento di solubilizzazione. Ciò permette di ottenere una distribuzione omogenea di nuove fasi facendole precipitare dalla matrice soprassatura tramite il successivo trattamento termico di invecchiamento. Calibrando bene la temperatura e la durata di tale trattamento è possibile inoltre controllare la dimensione di queste fasi precipitate o, tramite trattamenti multipli di precipitazione, ottenere diverse popolazioni di precipitati, di diverse dimensioni.

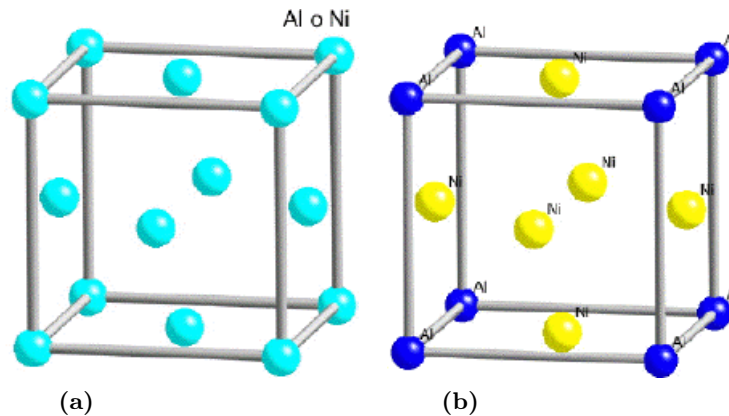


Figura 1.8. *Disposizione degli atomi di nichel e alluminio nella fase (a) γ e (b) nella fase ordinata γ' .*

La più importante di queste fasi è il composto intermetallico Ni_3Al , chiamato fase γ' , in cui Al e Ni formano un legame dal carattere significativamente covalente e quindi fortemente direzionato. A differenza, perciò, della matrice γ in cui il nichel forma legami metallici non direzionati, questo composto intermetallico possiede una precisa stechiometria ed una struttura cristallina ordinata, detta super-reticolo. Come si può vedere in Figura 1.8 si tratta del gruppo spaziale $L1_2$, corrispondente ad un reticolo fcc in cui l'alluminio occupa le posizioni ai vertici, mentre il nichel si posiziona al centro delle facce del cubo.

Più correttamente la fase γ' viene indicata con $Ni_3(Al,Ti)$ perché anche il titanio forma lo stesso identico composto sostituendo l'alluminio nel suo sub-reticolo. Il diagramma ternario di Figura 1.9 mostra come altri elementi possono sostituire o il nichel o l'alluminio nella fase γ' in dipendenza dalla loro dimensione atomica relativa: la sostituzione dell'alluminio avviene ad opera di atomi grandi come quelli di titanio e tantalio, mentre atomi più piccoli come quelli di cobalto prendono il posto del nichel. Si nota, inoltre, che anche Cr, Fe e Mn possono entrare a far parte della fase γ' sostituendo indifferentemente sia il nichel che l'alluminio.

Il cobalto risulta molto importante perché estende notevolmente il campo di esistenza della fase precipitata, incrementandone la frazione volumetrica che si forma in seguito al trattamento di invecchiamento. Inoltre aumenta la temperatura di solubilizzazione della stessa fase γ' a cui partecipa. Questa temperatura coincide con la fusione della fase a 1375 °C, anche se la presenza di impurità può far variare notevolmente questo valore [11].

Il tenore degli elementi formatori della fase γ' (Al, Ti e Ta) deve essere elevato, soprattutto nelle superleghe monocristalline destinate alla produzione delle pale di turbina. Per queste è necessario raggiungere una frazione volumetrica percentuale di tale fase attorno al 70 % in modo da garantire l'elevata resistenza al creep richiesta dall'applicazione. Le prestazioni di queste superleghe, infatti, non crescono in maniera monotona rispetto alla frazione di fase γ' presente, ma presentano un massimo proprio in corrispondenza di tale valore.

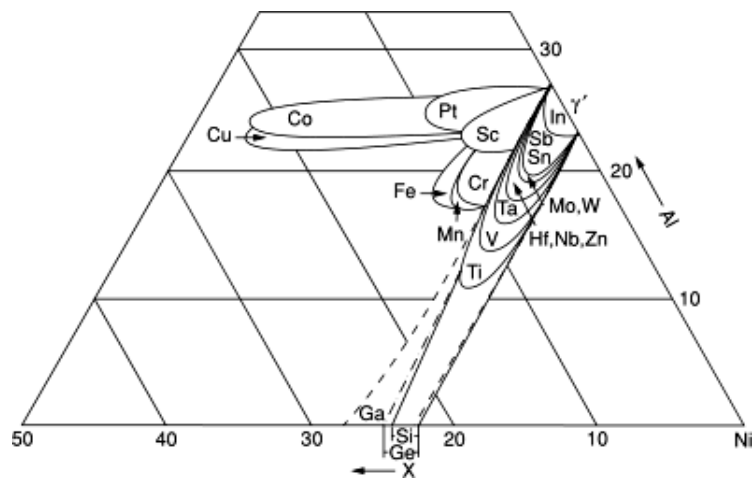


Figura 1.9. Diagramma di fase ternario Ni-Al-X, dove X è uno degli elementi indicati [48].

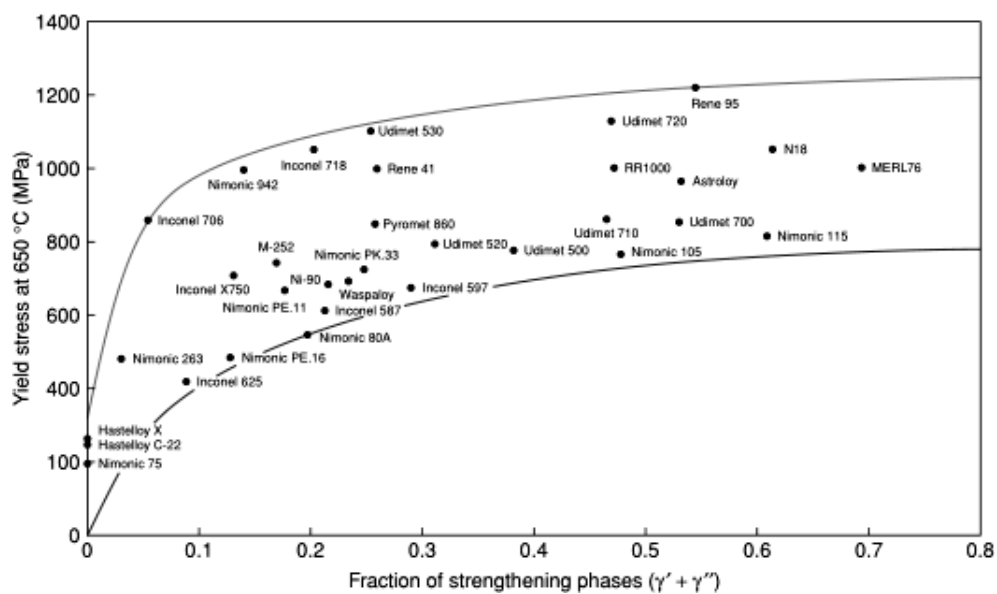


Figura 1.10. Variazione della tensione di snervamento a 650 °C in funzione della frazione volumetrica totale di fasi indurenti in superleghe utilizzate per la produzione di dischi di turbina.

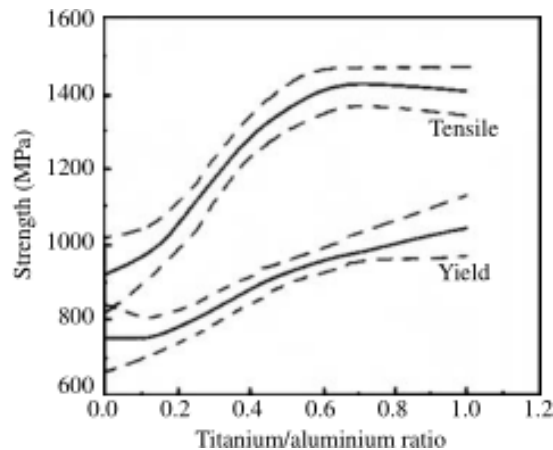


Figura 1.11. Tensione di snervamento e carico di rottura (UTS) in funzione del rapporto Ti/Al .

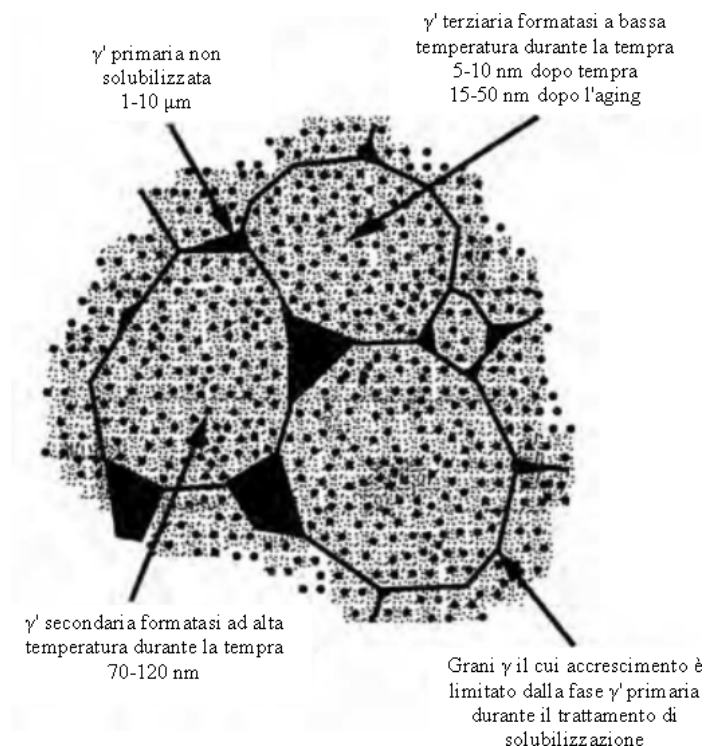


Figura 1.12. Illustrazione schematica della microstruttura in una superlega base nichel per dischi di turbina [30].

Diversi, invece, sono i requisiti per le superleghe base nichel policristalline utilizzate per la produzione dei dischi della turbina. In tali componenti vengono premiati il carico di snervamento e la resistenza a fatica rispetto alla resistenza al creep e ciò risulta possibile incrementando il rapporto Ti/Al e portando la frazione volumetrica percentuale delle fasi indurenti nell'intervallo 40–55 %. Le Figure 1.10 e 1.11 mostrano come questi parametri abbiano notevole incidenza sulle proprietà delle superleghe policristalline. Superleghe indurite esclusivamente da precipitati γ' sono, ad esempio, Waspaloy, Astroloy, U-700 e U-720I, ottenute per deformazione plastica e Rene 80, Mar-M-247 e IN-713, ottenute per

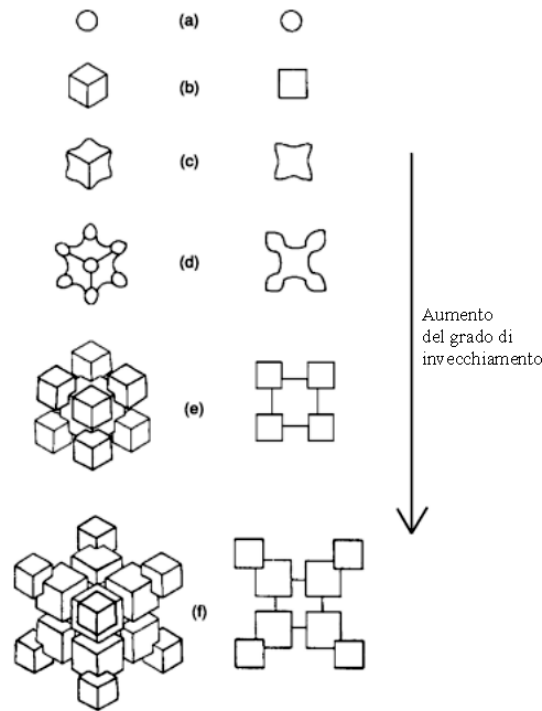


Figura 1.13. *Illustrazione schematica dell'evoluzione morfologica di γ' durante un prolungato trattamento termico di invecchiamento. A sinistra proiezioni lungo $\langle 111 \rangle$, a destra lungo $\langle 001 \rangle$.*

colata. La microstruttura di queste leghe si presenta solitamente come in Figura 1.12. La dimensione dei precipitati γ' varia tra 50 e 100 nm, mentre la dimensione della grana cristallina tra 30 e 50 μm . Ciò si traduce in una tensione di snervamento e una resistenza a fatica elevate ed in una buona resistenza al creep.

Come spiegato nell'introduzione di questo paragrafo, le proprietà ad alta temperatura delle superleghe base nichel in cui viene fatta precipitare la fase ordinata γ' , dipendono drasticamente dal grado di coerenza di questa fase con la matrice. La coerenza nasce dal fatto che le due fasi hanno due strutture cristalline fcc perfettamente allineate a meno di una piccola differenza nel parametro reticolare a . Se questo leggero disallineamento cresce allora aumenta l'energia d'interfaccia tra matrice e precipitati e con essa la tendenza al *coarsening* di questi ultimi, con conseguente perdita delle proprietà meccaniche ad alta temperatura. Dato che la natura e la quantità degli elementi in soluzione solida modificano le dimensioni della cella primitiva, la composizione sia della fase γ che della fase γ' vengono calibrate opportunamente in modo da rendere i loro parametri reticolari più simili possibile alla temperatura di utilizzo della superlega. Bisogna ricordare, infatti, che il parametro a cresce in seguito alla dilatazione termica ed in maniera caratteristica per la singola fase. In particolare è il rapporto Ti/Al che necessita di essere aggiustato perché influenza maggiormente il parametro reticolare della fase γ' .

Come mostrato in Figura 1.13, in seguito al *coarsening* i precipitati γ' cambiano morfologia progressivamente secondo la sequenza forma sferica, cubica, a schieramento di cubi

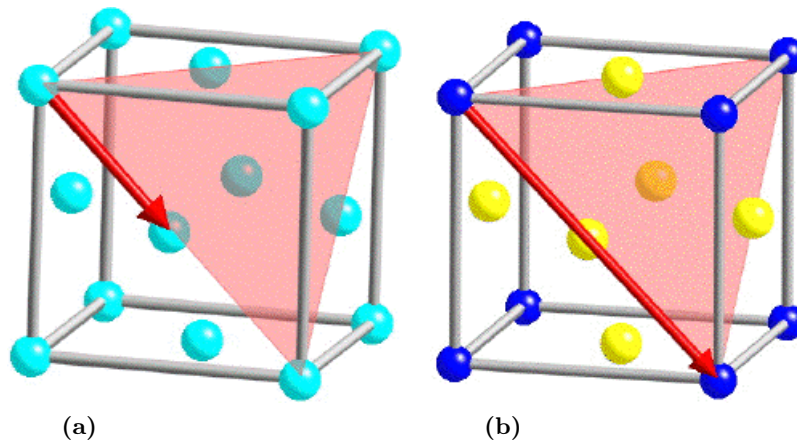


Figura 1.14. Vettori reticolari di direzione $\langle 110 \rangle$ in (a) γ e (b) γ' sul piano $\{111\}$.

ed eventualmente dendritica. Questo perché all'aumentare delle dimensioni cresce anche il disallineamento con la matrice. Tuttavia, quanto più i parametri reticolari delle due fasi coincidono inizialmente, tanto più grande deve diventare il precipitato prima di raggiungere la morfologia cubica e tanto più severo deve essere il trattamento termico che comporta la trasformazione.

Normalmente se un precipitato è coerente con la matrice il suo effetto indurente, cioè la sua capacità di rappresentare un ostacolo per il movimento delle dislocazioni, risulta davvero trascurabile. Paradossalmente, quindi, ridurre il *coarsening* dei precipitati li rende meno efficaci meccanicamente. La particolarità della fase γ' sta nel suo super-reticolo come esemplificato in Figura 1.14. Prendendo come riferimento il sistema di più facile scorrimento per un reticolo fcc, una dislocazione che viaggia nella fase γ ha vettore di Burger pari a $\frac{a}{2} \langle 110 \rangle$, e questo, ovviamente, è anche un vettore del reticolo diretto cosicché il passaggio della dislocazione lascia invariata la struttura cristallina della fase. Invece il vettore del reticolo diretto della fase γ' è $a \langle 110 \rangle$, cioè un vettore avente modulo doppio del precedente. Ne consegue che se dovesse avvenire il moto della dislocazione $\frac{a}{2} \langle 110 \rangle$ dalla fase γ attraverso il precipitato γ' , essa romperebbe l'ordine del precipitato lasciando dietro di sé una regione denominata in letteratura *anti-phase domain boundary*.

Ciò che in realtà avviene è che la prima dislocazione viene seguita da una seconda che ripristina l'ordine precedentemente distrutto e che tali dislocazioni sono quindi obbligate a viaggiare attraverso γ' in coppia, formando le cosiddette "super-dislocazioni". Il requisito dell'accoppiamento rende più difficile alle dislocazioni attraversare i precipitati, garantendo l'elevata resistenza meccanica delle superleghe base nichel. Questo meccanismo di indurimento è denominato *order hardening*. In aggiunta a questo fatto la fase γ' è più rigida della matrice. Dato che l'energia associata ad una dislocazione è proporzionale al prodotto Eb^2 , con E modulo di Young e b modulo del vettore di burger della dislocazione, quando essa entra in γ' aumenta la propria energia divenendo ancor più difficile da muovere.

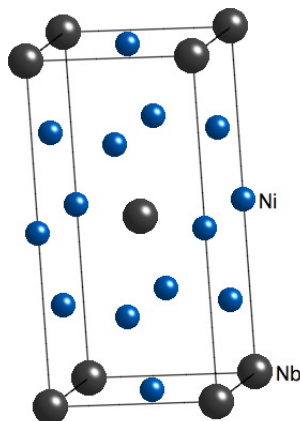


Figura 1.15. *Disposizione degli atomi di nichel e niobio nella fase γ' .*

La fase γ' possiede un'altra particolarità esattamente come gli altri composti intermetallici ordinati: una lega costituita al 100 % da fase γ' vede la sua resistenza meccanica crescere all'aumentare della temperatura almeno fino a circa 800 °C, contrariamente a quanto si osserva generalmente nei metalli. Lo stesso avviene in una superlega base nichel composta di fase γ e fase γ' , anche se meno marcatamente. Ciò accade perché in γ' , all'aumentare della temperatura, lo scorrimento della famiglia di piani primari $\{111\}$ viene affiancato dal sempre più probabile scorrimento dei piani secondari $\{100\}$. In γ' le dislocazioni hanno cioè la possibilità di passare dal primo piano al secondo tramite *cross-slip* con il proseguire della deformazione ad elevata temperatura. Se parte della super-dislocazione passa al secondo piano di scorrimento è costretta a mantenere l'ordine della struttura cristallina portandosi dietro anche la dislocazione accoppiata. Ciò però comporta una notevole difficoltà di movimento perché metà della super-dislocazione viene a trovarsi sul piano $\{100\}$ mentre l'altra metà è sul piano $\{111\}$: si crea il *Kear-Wilksdorf lock* (così chiamato dal ricercatore che per primo lo identificò [32]) che rende di fatto immobile la super-dislocazione almeno fino a quando, oltre gli 800 °C, diviene attivo anche il sistema di scorrimento $\frac{a}{2} \langle 1\bar{1}0 \rangle \{001\}$ [61].

Nelle superleghe contenenti niobio, come la superlega base nichel-ferro IN-718, l'indurimento è causato principalmente dalla fase precipitata γ'' . IN-706 e IN-909, anch'esse superleghe base nichel-ferro, usufruiscono invece di entrambe le fasi indurenti avendo Nb, Ti e/o Al in composizione. Questa fase è un composto intermetallico di stechiometria approssimativamente pari a Ni_3Nb avente struttura tetragonale a corpo centrato (tcc) ordinata, precisamente gruppo spaziale $D0_{22}$ (Figura 1.15). In IN-718 i parametri reticolari di tale fase sono $c \approx 0.740$ nm e $a \approx 0.362$ nm, ovvero a è molto simile alla costante reticolare della fase γ mentre c è circa il doppio. Questo garantisce la coerenza anche tra γ'' e la matrice di nichel ed il verificarsi dei meccanismi di indurimento appena descritti. Tuttavia, tra 650 °C e 980 °C la fase γ'' tende a trasformarsi nella fase δ che, essendo fortemente incoerente, causa un calo delle prestazioni della lega [13]. I precipitati di γ'' presentano solitamente una forma discoidale con spessore di 10 nm e diametro di 50 nm.

1.3.3 Carburi e boruri

Il carbonio è spesso presente nelle superleghe base nichel con concentrazione massima dello 0.2 wt% e si combina con elementi reattivi quali titanio, tantalio ed afnio per formare carburi di formula MC che precipitano ad alta temperatura dalla fase liquida. Durante le lavorazioni o in servizio questi possono poi decomporre in altre tipologie di carburi quali $M_{23}C_6$ e M_6C e segregare al bordo-grano della fase γ . Questi ultimi sono carburi ricchi in cromo, molibdeno e tungsteno a differenza dei primi.

Nelle superleghe sono eventualmente presenti boruri di tipo M_3B_2 , formati principalmente da cromo e molibdeno ed anch'essi situati nei bordi-grano della fase γ . E' proprio per la loro posizione che carburi e boruri sono molto importanti per la resistenza e la duttilità a creep delle superleghe policristalline e a grani colonnari, dato che inibiscono lo scorrimento del bordo-grano. Ciò giustifica anche perché boro e carbonio siano invece assenti nelle superleghe monocristalline. Tuttavia, se presenti in tenori eccessivi essi possono non avere alcun effetto sulle proprietà delle superleghe policristalline. Ad esempio per superleghe destinate alla produzione di dischi di turbina le concentrazioni ottimali sono 0.03 wt% di B e 0.025 wt% di C perché solo in tal quantità costituiscono un film monostato al bordo-grano [20]. Infine, i carburi hanno un effetto minore come indurenti per precipitazione ma possono ricoprire anche questo ruolo nelle leghe indurite per soluzione solida come Hastelloy X e IN- 625.

Tabella 1.2. Ruolo degli elementi generalmente presenti nelle superleghe base nichel.

Effetto	Elementi
Indurenti per soluzione solida	Co, Cr, Fe, Mo, W, Ta, Re
Formatori composti intermetallici	Al, Ti, Nb
Formatori MC	W, Ta, Ti, Mo, Nb, Hf
Formatori M_7C_3	Cr
Formatori $M_{23}C_6$	Cr, Mo, W
Formatori M_6C	Mo, V, Nb
Resistenza all'ossidazione	Al, Cr, Y, La, Ce
Aumento resistenza all'ossidazione a caldo	La, Th
Aumento temperatura di solvus di γ'	Co
Ritardo coarsening γ'	Re
Aumento resistenza al creep	B, Ta
Aumento σ_{UTS}	B
Migliore comportamento bordo-grano	B, C, Zr, Hf

1.3.4 Fasi tcp

Sono fasi estremamente compatte caratterizzate da una struttura cristallina assai complessa in cui il legame tra gli atomi è per un certo grado non-metallico e gode quindi di una certa direzionalità. La loro formula generale è A_xB_y dove A e B sono metalli di transizione ed in particolare A appartiene al gruppo 7 della tavola periodica, mentre B al gruppo 6 [59]. La fase μ , ad esempio, è basata sulla formula ideale A_6B_7 ed ha una

cella romboedrica contenente 13 atomi. Le fasi σ e P hanno addirittura 30 e 56 atomi per cella rispettivamente. Il nome dato a questa tipologia di fasi cristalline è *topologically close-packed (tcp) phases*.

La formazione di queste fasi è promossa da quantitativi eccessivi di Cr, Mo, W e Re in superleghe base nichel da molto tempo in servizio. La matrice viene quindi impoverita di questi elementi, in gran parte refrattari, riducendo le sue proprietà meccaniche, derivanti dall'indurimento per soluzione solida. Le fasi tcp tendono ad avere una morfologia a placchette che infragilisce la superlega. La Tabella 1.2 riassume il ruolo degli elementi caratterizzanti la composizione delle superleghe base nichel.

Capitolo 2

Il processo Cold Spray

Il Capitolo presenta lo stato dell'arte della tecnica Cold Spray. Il primo paragrafo fornisce una descrizione schematica del funzionamento del processo, mentre il secondo ne elenca i vantaggi e gli svantaggi rispetto ai tradizionali processi Thermal Spray. Il Capitolo prosegue descrivendo i fenomeni deformativi che intervengono all'interfaccia particella/substrato e che giustificano l'adesione dei rivestimenti. Infine, dopo la definizione del concetto chiave di velocità critica e finestra di deposizione, vengono passati in rassegna i principali parametri di processo con particolare attenzione al loro effetto sulla velocità d'impatto delle polveri e sull'efficienza di deposizione.

2.1 Introduzione

Il processo Cold Gas Dynamic Spray¹ è la più recente tecnica di deposizione di materiali appartenente alla famiglia dei processi Thermal Spray. Messo a punto per la prima volta a metà degli anni '80 presso l'*Institute for Theoretical and Applied Mechanics of the Siberian Division of the Russian Academy of Science* in Novosibirsk [4], dimostrò subito di poter depositare una gran varietà di metalli puri, leghe, polimeri e compositi con un'elevata velocità di crescita dei rivestimenti.

Il rivestimento si ottiene a partire da particelle metalliche di dimensioni tra 5 e 100 μm iniettate in un flusso di gas ad altissima velocità. Il gas utilizzato è generalmente azoto, elio, aria o una miscela di questi ed è preriscaldato e compresso prima di passare attraverso la sezione convergente-divergente di un ugello di de Laval [50, 62]. Uscendo dall'ugello il gas espande raggiungendo così velocità supersoniche (300–1200 m/s) e diminuendo sia la sua temperatura sia la sua pressione [26, 18, 37]. Le polveri, trasportate inizialmente da un flusso di gas secondario, vengono iniettate nel flusso primario poco prima della gola dell'ugello o nella sua sezione divergente a seconda della tipologia di impianto. Le particelle vengono in questo modo accelerate dal flusso primario e impattano contro il substrato ad una velocità tale da deformarsi plasticamente aderendo ad esso [19, 24]. Mano a mano

¹ Lo stesso processo è anche conosciuto con i sinonimi Cold Spray, Kinetic Spray, Supersonic Particle Deposition, Dynamic Metallization e Kinetic Metallization.

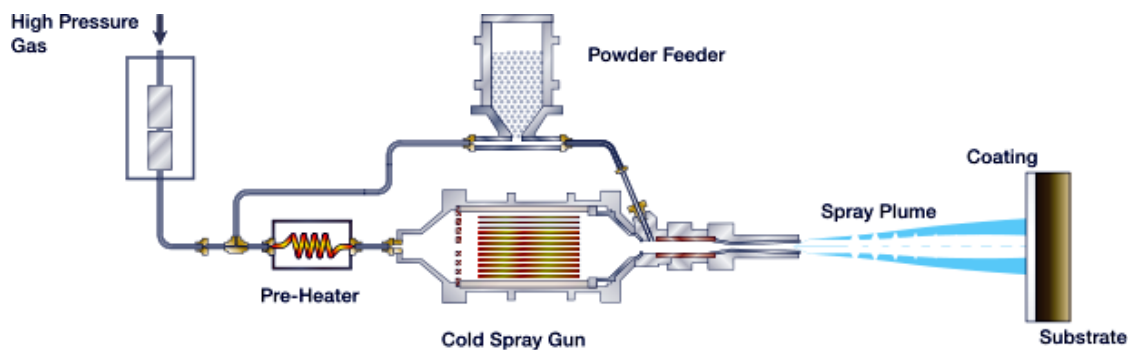


Figura 2.1. Rappresentazione schematica del processo Cold Spray.

che il processo continua le particelle aderiscono al substrato e tra loro, formando infine un rivestimento uniforme e compatto. Il processo Cold Spray è schematicamente presentato in Figura 2.1.

Nonostante il flusso di gas principale venga riscaldato per portare le particelle a velocità supersonica, il processo di deposizione viene definito *cold* cioè “freddo” in quanto le particelle rimangono a contatto con il gas per un tempo brevissimo (dell’ordine dei nanosecondi). Inoltre l’espansione del gas nella sezione divergente dell’ugello causa il suo raffreddamento e quello delle particelle che trasporta. Esse perciò restano abbondantemente al di sotto della propria temperatura di fusione. Solitamente la loro temperatura d’impatto non supera i 300 °C cosicché sia l’adesione con il substrato, sia la coesione tra particelle sono fenomeni che avvengono allo stato solido. È questa la caratteristica chiave che contraddistingue il processo Cold Spray e che gli permette di trovare applicazione nelle situazioni in cui i convenzionali processi di deposizione ad elevate temperature non hanno successo. Altre volte, invece, questa differenza si rivela essere un punto debole che ne limita il numero di possibili utilizzi. Nel prossimo paragrafo vengono appunto elencati i vantaggi e gli svantaggi del Cold Spray con riferimento ai tradizionali processi Thermal Spray.

2.2 Vantaggi e svantaggi del processo Cold Spray

Contrariamente a quanto avviene negli altri processi Thermal Spray, nel Cold Spray il gas è riscaldato non con il principale fine di fondere le particelle metalliche che trasporta, bensì per raggiungere velocità soniche del flusso in prossimità della gola dell’ugello, e supersoniche all’uscita di questa. Dalla Figura 2.2 risulta chiaro che questo differente approccio fa guadagnare al Cold Spray una posizione unica rispetto agli altri processi, offrendo la possibilità di ottenere rivestimenti a temperature estremamente basse, ma al contempo con velocità d’impatto straordinariamente elevate.

In un generico processo Thermal Spray, infatti, l’energia viene impiegata per ottenere delle particelle micrometriche fuse o semi-fuse a partire da un materiale sotto forma di polvere, filo o bacchetta. Queste “gocce” vengono poi proiettate contro il materiale da rivestire per mezzo di un flusso di gas accelerato a velocità sub o supersonica (come nel

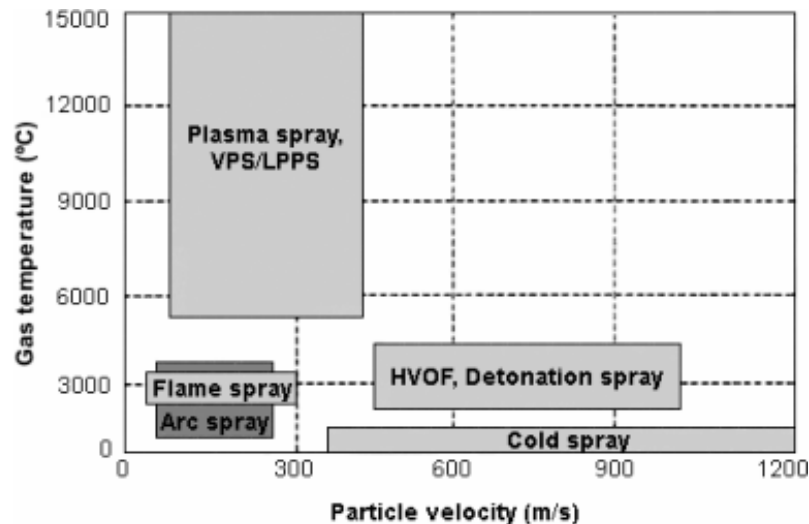


Figura 2.2. Confronto tra i più comuni processi Thermal Spray per quanto riguarda la temperatura del gas vettore e la velocità delle particelle raggiungibili.

processo HVOF). Nell’impatto le particelle convertono la loro energia cinetica in ulteriore energia termica per la fusione, si appiattiscono e solidificano rapidamente assumendo una morfologia cosiddetta a “splat”. Ciò dà vita al rivestimento di struttura lamellare di Figura 2.3, comune alla maggior parte dei rivestimenti Thermal Spray [15].

Il principale vantaggio dei processi tradizionali è evidentemente la virtuale possibilità di depositare in questo modo qualsiasi materiale che possieda una fase liquida stabile. Ciò include tutti i metalli, tutte le leghe, molti ceramici ed i polimeri, ma anche qualche materiale difficile da fondere come la grafite, altri composti del carbonio ed i boruri, i quali possono essere co-depositati assieme ad un altro materiale creando così un rivestimento composito. I substrati disponibili sono ancora più numerosi.

Al contrario il Cold Spray si è dimostrato, almeno fino ad ora, limitato alla sola deposizione di metalli duttili, come ad esempio l’alluminio, il rame e le leghe di nichel più semplici. I substrati sono per lo più metallici dato che per ottenere una buona adesione è preferibile che anche il substrato possieda una minima duttilità. Questa limitazione deriva dal particolare meccanismo di adesione e coesione che interessa le particelle allo stato solido: esse devono deformarsi plasticamente all’impatto con il substrato (o con il materiale già depositato) perché possa verificarsi quella instabilità di flusso all’interfaccia che crea il legame. Perché questo accada, il materiale costituente le polveri deve essere sufficientemente duttile, ragione per la quale i materiali ceramici non possono essere depositati con il processo Cold Spray. In alternativa, è tuttavia possibile depositare polveri ceramiche premiscelate con polveri metalliche ottenendo dei rivestimenti cermets. In tal caso solo le particelle metalliche aderiscono secondo il meccanismo appena descritto, mentre quelle ceramiche rimangono, con una certa probabilità, intrappolate ed incastrate all’interno della matrice metallica del rivestimento.

La Figura 2.3 rivela però anche i principali difetti riscontrabili nei rivestimenti Thermal Spray: elevata porosità, particelle non fuse e inclusioni di ossido rendono il coating diso-

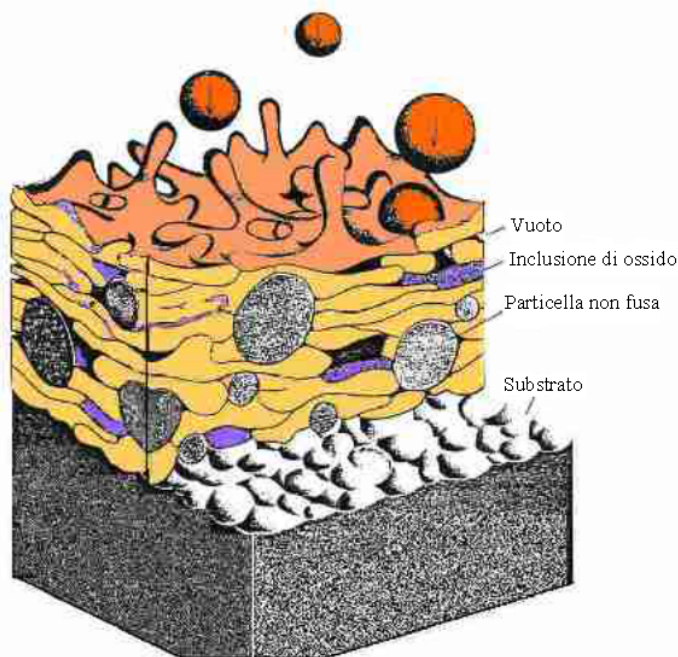


Figura 2.3. Rappresentazione della struttura lamellare dei rivestimenti ottenuti tramite i tradizionali processi Thermal Spray.

mogeneo. La porosità per questi rivestimenti varia dal 5 al 15 % in volume (in alcuni casi anche il 50 %) per i processi a più bassa velocità, come il Flame Spray e l'Arc Spray, fino al 3-8 % in volume per quelli ad alta velocità come il Plasma Spray. I processi che raggiungono velocità supersoniche come l'HVOF ed il Vacuum Plasma Spray possono ottenere una porosità inferiore all'1 % in volume, ma solo in condizioni particolarmente favorevoli. Una porosità eccessiva rende il coating permeabile ai gas ed ai liquidi rendendo inefficace la sua protezione ed anzi esponendo gli strati più interni del materiale alla corrosione. A volte la porosità è invece ricercata per conferire al rivestimento proprietà autolubrificanti o migliori proprietà di isolamento termico e di resistenza agli shock termici, come avviene per i *Thermal Barrier Coating* (TBC) in zirconia prodotti tramite Plasma Spray.

In questi processi la porosità è principalmente causata dalla frammentazione delle gocce in seguito al loro impatto contro il substrato (*splashing*) e dalla loro successiva immediata solidificazione. Può essere anche originata dall'impatto di particelle non fuse o a bassa velocità che quindi non hanno ricevuto sufficiente energia termica e/o cinetica per colmare le irregolarità superficiali tra particelle. Anche il ritiro di solidificazione porta a tensionamenti che spesso si traducono in cricche e pori interparticellari. Il Cold Spray è, invece, un processo allo stato solido che non prevede alcuno *splashing*: la particella si deforma plasticamente rimanendo integra e adatta la sua forma a ciò che la circonda, colmando così i pori. Ma il ridotto livello di porosità dei rivestimenti Cold Spray è dovuto soprattutto all'effetto di martellamento meccanico, denominato *peening effect*, da parte delle particelle solide che, impattando ad alta velocità lo strato di materiale precedentemente depositato, tendono a deformarlo ancora, chiudendo così gli eventuali piccoli pori rimasti.

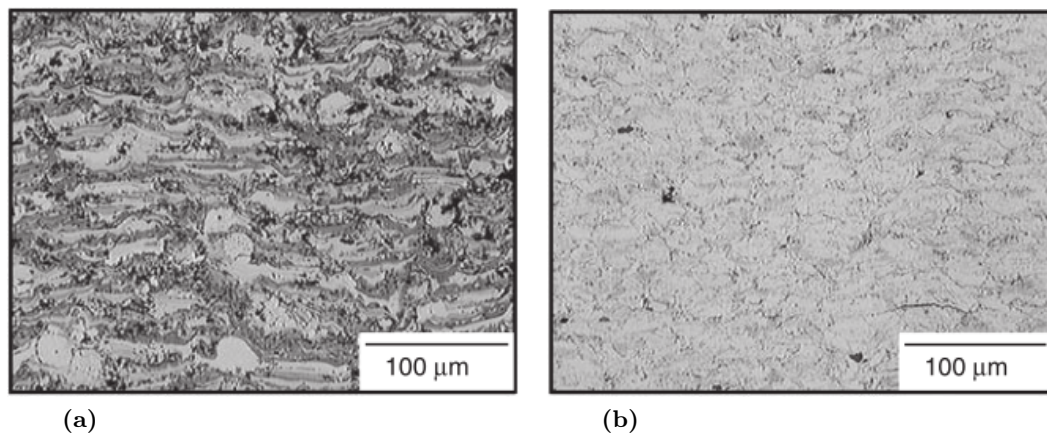


Figura 2.4. Confronto tra due rivestimenti prodotti con lo stesso campione di polveri di rame. (a) Rivestimento ottenuto tramite Plasma Spray in aria. Porosità $\sim 5\%$ (zone nere) e contenuto di ossidi $\sim 1.7\%$ (zone grigio scuro). (b) Rivestimento ottenuto tramite Cold Spray in aria. Porosità $< 1\%$ e contenuto di ossidi $\sim 0.3\%$ (stesso contenuto delle polveri di partenza).

Nei processi tradizionali le particelle fuse sono estremamente reattive nei confronti dell'ossigeno tanto che, se il processo viene condotto in aria come avviene solitamente, esse si ricoprono di un guscio di ossido sulla superficie durante il volo verso il substrato. Ciò causa l'inclusione di ossidi nel rivestimento ai bordi delle particelle. Alcuni materiali possono anche interagire con altri gas quali idrogeno e azoto portando alla formazione di inclusioni intermetalliche. Dato che il Cold Spray opera a temperature estremamente più basse, la reazione dei metalli con l'ossigeno o con l'ambiente di deposizione è fortemente ridotto o addirittura eliminato. Ci sono, purtroppo, metalli molto reattivi, come il titanio, che reagiscono ugualmente con l'ossigeno atmosferico portandolo dentro ai rivestimenti, anche quelli Cold Spray.

Le micrografie di Figura 2.4 sono un esempio pratico delle differenze appena descritte e del loro effetto sulle proprietà dei rivestimenti: mentre il rame puro, quando è depositato con il processo Plasma Spray, presenta il 5% di porosità e l' 1.7% di zone ossidate, il processo Cold Spray forma invece un rivestimento caratterizzato da una porosità inferiore all' 1% e da un contenuto di ossidi dello 0.3% , invariato rispetto a quanto presente nella polvere di partenza. La conseguenza diretta è che il primo rivestimento possiede una conducibilità elettrica che è solo il 15% di quella del rame esente da ossigeno (OFHC), mentre il rivestimento ottenuto con il Cold Spray giunge all' 85% , non potendo fare di meglio per la presenza di ossigeno già nella composizione delle polveri. Queste imperfezioni riducono, quindi, severamente le proprietà elettriche, ma anche quelle meccaniche e termiche dei materiali depositati rispetto alle corrispondenti dei materiali massivi.

Un apparente punto in comune tra il nuovo processo e quelli tradizionali risiede nella bassa duttilità dei rivestimenti prodotti. Ciò rende ardua, a volte, la rettifica dei depositi tramite le tecnologie convenzionali senza provocare il danneggiamento del materiale appena depositato. Mentre, però, nei rivestimenti Thermal Spray questa scarsa duttilità

è causata soprattutto dall'elevata porosità e dalla diffusa ossidazione già menzionate, nel Cold Spray le particelle sono fortemente incrudite, e quindi estremamente dure e poco duttili, a causa dell'estesa deformazione plastica subita durante i fenomeni di adesione e coesione allo stato solido. Quindi, un trattamento termico di ricottura effettuato dopo la deposizione attiva nel rivestimento i ben noti fenomeni di riassetto e ricristallizzazione che possono far recuperare al materiale la duttilità originaria. In alcune applicazioni dove si richiede resistenza all'usura delle superfici, l'elevata durezza manifestata dai rivestimenti Cold Spray rappresenta, invece, un punto a favore.

Un processo di deposizione di polveri allo stato solido ha un altro fondamentale vantaggio: la possibilità di conservare nel rivestimento la composizione chimica, le fasi e la grana cristallina della polvere di partenza. Questo aspetto è molto importante soprattutto per leghe altamente complesse, come le superleghe base nichel, che subiscono inevitabilmente delle variazioni nella loro composizione chimica quando depositate con i processi tradizionali ad alta temperatura. Infatti, gli elementi più bassofondenti tendono ad evaporare nel momento in cui le particelle vengono scaldate molto al di sopra della loro temperatura di fusione. Lo stesso susseguirsi dei processi di fusione e solidificazione altera ulteriormente sia la composizione chimica, sia la distribuzione e la natura delle fasi presenti nella materia prima. Ne sono un esempio la formazione della fase metastabile γ nei rivestimenti di allumina o la decarburazione dei depositi di WC-Co [46, 16, 43]. Il metallo depositato con il Cold Spray, invece, subisce un minimo riscaldamento tale da non modificarne in alcun modo né la chimica né la microstruttura. Essendo escluso l'accrescimento della grana cristallina, diviene addirittura possibile depositare metalli nanostrutturati o amorfi [1]. Anche il substrato, interessato da un basso input termico, mantiene inalterate le sue proprietà.

Un altro limite dei rivestimenti ottenuti con processi tradizionali è rappresentato dalle tensioni residue di trazione: se il ritiro di solidificazione non causa già la comparsa di cricche, la contrazione termica al raffreddamento, direttamente proporzionale al ΔT e al coefficiente di dilatazione termica α del materiale, mette in trazione le particelle perché è impedita dagli strati sottostanti ormai freddi e perciò indeformabili. Al sovrapporsi di nuovi strati di particelle, la trazione aumenta fino a che il rivestimento si cricca o si separa dal substrato. Lo spessore dei rivestimenti è quindi limitato da questo stato tensionale soprattutto per i materiali ad elevato punto di fusione e per di più fragili come i ceramici. Nel Cold Spray il ΔT di raffreddamento è molto piccolo e di conseguenza anche la variazione dimensionale conseguente al raggiungimento dell'equilibrio termico con l'ambiente circostante. Inoltre le particelle solide, che continuano a collidere con gli strati di materiale già depositati, agiscono tramite *peening effect*, donando ai rivestimenti Cold Spray uno stato tensionale residuo netto di compressione [44]. Grazie a questa caratteristica unica il Cold Spray permette di ottenere spessori di parecchi centimetri con la maggior parte dei metalli e addirittura di decine di centimetri con metalli molto duttili come il rame e l'alluminio, tutto ciò senza incorrere in cricche o delaminazioni dei rivestimenti. La compressione residua, inoltre, impartisce una maggiore resistenza a

fatica ai rivestimenti, rendendoli idonei ad applicazioni industriali ad alta tecnologia come i motori a turbina.

Da un punto di vista applicativo, il Cold Spray presenta il vantaggio di avere uno spot di deposizione molto più focalizzato e preciso rispetto agli altri processi. Normalmente il suo diametro è infatti pari a 10 mm. Mentre gli altri processi sono capaci di ricoprire solo superfici molto grandi in assenza di opportune maschere, il Cold Spray in molti casi può farne a meno. La capacità di depositare materiali selettivamente in zone molto ristrette può essere un notevole vantaggio ad esempio nel campo delle riparazioni di componenti o per scopi puramente decorativi. D'altro canto, uno spray così collimato può anche rappresentare uno svantaggio qualora si voglia rivestire velocemente superfici estremamente estese. In questi casi può essere più vantaggioso ricorrere a processi tradizionali come il Wire Arc Spray.

Il consumo di gas è superiore nel Cold Spray e tipicamente pari a 60–120 m³/h. Tuttavia, quando il gas utilizzato è poco costoso come nel caso dell'aria o dell'azoto, ciò non rappresenta un limite economico all'applicabilità del processo. Quando, invece, sono richieste velocità del flusso più elevate per rendere possibile la deformazione plastica all'impatto e quindi l'adesione di materiali più resistenti meccanicamente, il gas scelto è l'elio ed i costi del suo consumo diventano un problema più serio. L'ultima generazione di impianti Cold Spray, alla quale appartiene anche quello installato presso i laboratori Veneto Nanotech di Marghera (VE) per la realizzazione di questa tesi sperimentale, può tuttavia raggiungere gli 800 °C di temperatura del gas accelerando le particelle molto più che in passato. Al giorno d'oggi, quindi, non è più necessario ricorrere all'elio per ottenere rivestimenti di maggiore qualità con flussi di gas più veloci [10, 34, 7, 27].

In definitiva, il processo Cold Spray è una tecnologia promettente che di sicuro offre la via per superare alcuni importanti difetti propri dei tradizionali processi Thermal Spray, primo fra tutti l'alto livello di porosità e di ossidazione dei rivestimenti. Ciò in virtù delle basse temperature implementate che lo rendono a tutti gli effetti un processo allo stato solido. Tuttavia, essendo più limitato degli altri nella quantità e varietà di materiali compatibili, molto probabilmente non li sostituirà, bensì rappresenterà una loro estensione verso applicazioni nuove e finora inconciliabili con i processi più datati. Una di queste è sicuramente la riparazione di componenti aeronautici. Si tratta, comunque, di un processo ancora molto giovane, emergente, che necessita di sperimentazioni aggiuntive ogni qual volta si prospetti la possibilità di una nuova applicazione come in questo caso.

2.3 Il meccanismo di adesione

La comunità scientifica non è ancora concorde su quale sia il meccanismo che spieghi in maniera esauriente l'adesione delle particelle al substrato/materiale depositato nel processo Cold Spray. Il fenomeno in questione non è stato pienamente compreso, ma ciò nonostante è chiaro che, durante l'impatto, le polveri ed il substrato sono interessati da un'estesa deformazione plastica, localizzata all'interfaccia che li separa. L'urto e la deformazione che

questo determina causano la rottura del sottile strato di ossido che ricopre ogni superficie metallica permettendo ai due materiali di interagire direttamente ad elevate pressioni di contatto, garantite dalla velocità supersonica delle particelle. La combinazione di questi fenomeni sembra essere la condizione necessaria perché si ottenga l'adesione e la coesione dei rivestimenti Cold Spray. Questa ipotesi è corroborata da molte evidenze sperimentali. Tra tutte, due sono fondamentali:

1. Una gran varietà di materiali duttili (sia metallici che polimerici) sono depositati con successo tramite il Cold Spray, mentre i materiali che non deformano plasticamente alle temperature di processo, come i ceramici, non aderiscono al substrato se non depositati in concomitanza ad un materiale duttile che costituisca la matrice in cui possano rimanere intrappolati.
2. Per aderire, le particelle devono impattare ad una velocità che superi un valore minimo, la velocità critica, dipendente principalmente dalle proprietà meccaniche del materiale di cui sono costituite. Ciò affinché l'energia cinetica sia sufficiente a deformarle plasticamente e/o a rompere il film protettivo che impedisce l'intimo contatto tra i materiali.

L'interazione tra particelle e substrato durante il processo di deposizione è, tuttavia, difficile da studiare sperimentalmente per via del suo carattere transitorio e della sua dinamica non lineare. Le indagini post-deposizione, seppur molto utili, non hanno finora identificato il contributo dei vari meccanismi di legame implicati nel processo. Per questi motivi la simulazione computazionale dell'interazione particella/substrato è ancora adesso una delle tecniche più importanti tramite cui si cerca di giungere alla chiara ed univoca giustificazione del fenomeno di adesione nel Cold Spray.

Comunque, i fenomeni che frequentemente sono parte integrante del meccanismo di adesione in altri processi di deposizione Thermal Spray, o nei processi di saldatura, sono risultati inadeguati a giustificare il legame in questo processo. Infatti:

1. L'energia cinetica media posseduta dalle particelle al momento dell'impatto è molto inferiore all'energia richiesta per fondere l'interfaccia di contatto tra particella e substrato, suggerendo che il legame che essi instaurano avvenga primariamente, se non interamente, allo stato solido. La deformazione plastica è un meccanismo di dissipazione dell'energia che contribuisce fortemente ad incrementare la temperatura dell'interfaccia, ma ciò nonostante non ne causa la fusione. L'assenza di zone fuse è stata confermata attraverso numerose micrografie di rivestimenti Cold Spray [64].
2. A causa della ridottissima durata dell'urto, la diffusione interatomica non gioca un ruolo significativo nel legame all'interfaccia particella/substrato. Infatti, il coefficiente di interdizione dei metalli ad una temperatura vicina al loro punto di fusione è dell'ordine di $10^{-15} \div 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$, mentre la durata dell'urto nel Cold Spray è tipicamente di 40 ns. In questo breve tempo la distanza percorsa dagli atomi metallici è dunque

compresa nell'intervallo 0.004–0.1 nm, cioè rappresenta solo una piccola frazione della distanza interatomica. Nelle condizioni in cui si svolge la deposizione Cold Spray, è quindi lecito trascurare il contributo della diffusione come fenomeno implicato nella formazione del legame particella/substrato [24].

Se la fusione locale, con il conseguente mescolamento dei metalli e l'instaurarsi di un legame metallurgico, o la diffusione interatomica non possono spiegare la realtà dei rivestimenti Cold Spray, resta da chiarire cosa avviene all'interfaccia tra particella e substrato durante l'urto. In questa zona, come già detto, si ha un flusso plastico localizzato e la dissipazione di energia meccanica in calore, il tutto in un arco di tempo di poche decine di nanosecondi.

Un tipico materiale elasto-plastico incrudente che viene sottoposto a trazione lenta manifesta un comportamento meccanico rappresentato dalla curva "isoterma" nel grafico σ - ϵ di Figura 2.5. In queste condizioni la tensione di flusso è monotona crescente in funzione della deformazione impartita al materiale. In condizioni adiabatiche, invece, il calore generato dalla deformazione plastica causa l'aumento di temperatura del materiale ed il suo rammollimento perché non viene trasferito all'ambiente esterno. La conseguenza è che il grado di incrudimento del materiale decresce mano a mano che la deformazione plastica continua fino a che viene sovrastato dall'aumento di duttilità e dal calo di resistenza dovuto al suo riscaldamento. In quel momento la tensione di flusso raggiunge un massimo dopo il quale resta monotona decrescente in funzione di ϵ . In un materiale ideale, con una distribuzione uniforme di tensione, deformazione, temperatura e microstruttura, la deformazione plastica potrebbe continuare indefinitamente in questo modo. Questo caso è rappresentato dalla curva "adiabatica".

In realtà esistono sempre delle fluttuazioni nel campo di tensione, in quello della deformazione e nella temperatura. Inoltre i materiali reali presentano sempre delle disomogeneità microstrutturali. Tutti questi fattori causano un indebolimento locale delle proprietà del materiale ed in alcune zone, quindi, si avrà uno scorrimento plastico preferenziale con notevole aumento di temperatura e rammollimento che si favoriscono a vicenda. Le zone circostanti, invece, smettono praticamente di deformarsi. In queste condizioni la tensione di flusso cala velocemente a picco (curva "localizzazione"). È proprio questo che ci si aspetta che avvenga all'interfaccia particella/substrato nel Cold Spray, dato che l'estrema velocità dell'urto non permette trasferimenti di calore rilevanti ed è quindi assimilabile ad un fenomeno adiabatico.

In letteratura il fenomeno appena descritto viene chiamato *adiabatic shear instability*. Nel Cold Spray, questo fenomeno è accompagnato dalla formazione di *jets*, fuoriuscite di materiale altamente deformato dai bordi della superficie di contatto tra particella e substrato che contribuiscono a rimuovere lo strato di ossido superficiale [9]. In Figura 2.6 vengono presentati due esempi reali in cui queste fuoriuscite sono visibili al microscopio a scansione elettronica.

La simulazione dinamica agli elementi finiti dell'urto tra particella e substrato conferma che la deformazione plastica e l'incremento di temperatura sono localizzati all'interfaccia

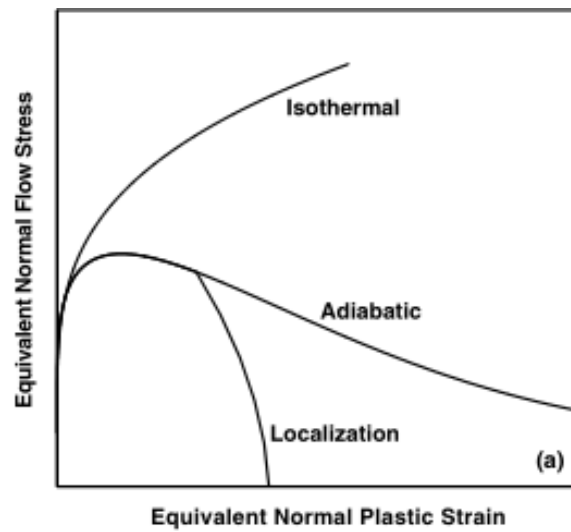
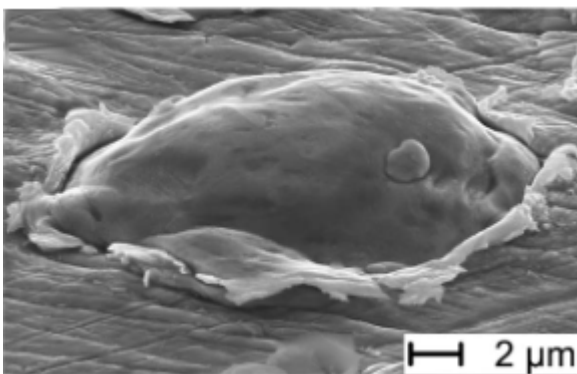


Figura 2.5. Curve σ - ϵ di un materiale elasto-plastico incrudente in condizioni di sollecitazione isoterma (isothermal), adiabatica (adiabatic) o adiabatica localizzata (localization).



(a)



(b)

Figura 2.6. Due esempi di jets causati dal verificarsi dell'adiabatic shear instability. (a) Ingrandimento di una particella di rame su substrato dello stesso materiale appartenente ad un campione sottoposto al wipe test. (b) Particelle di alluminio su substrato di piombo titanato zirconato (PZT). SE detector, SEM.

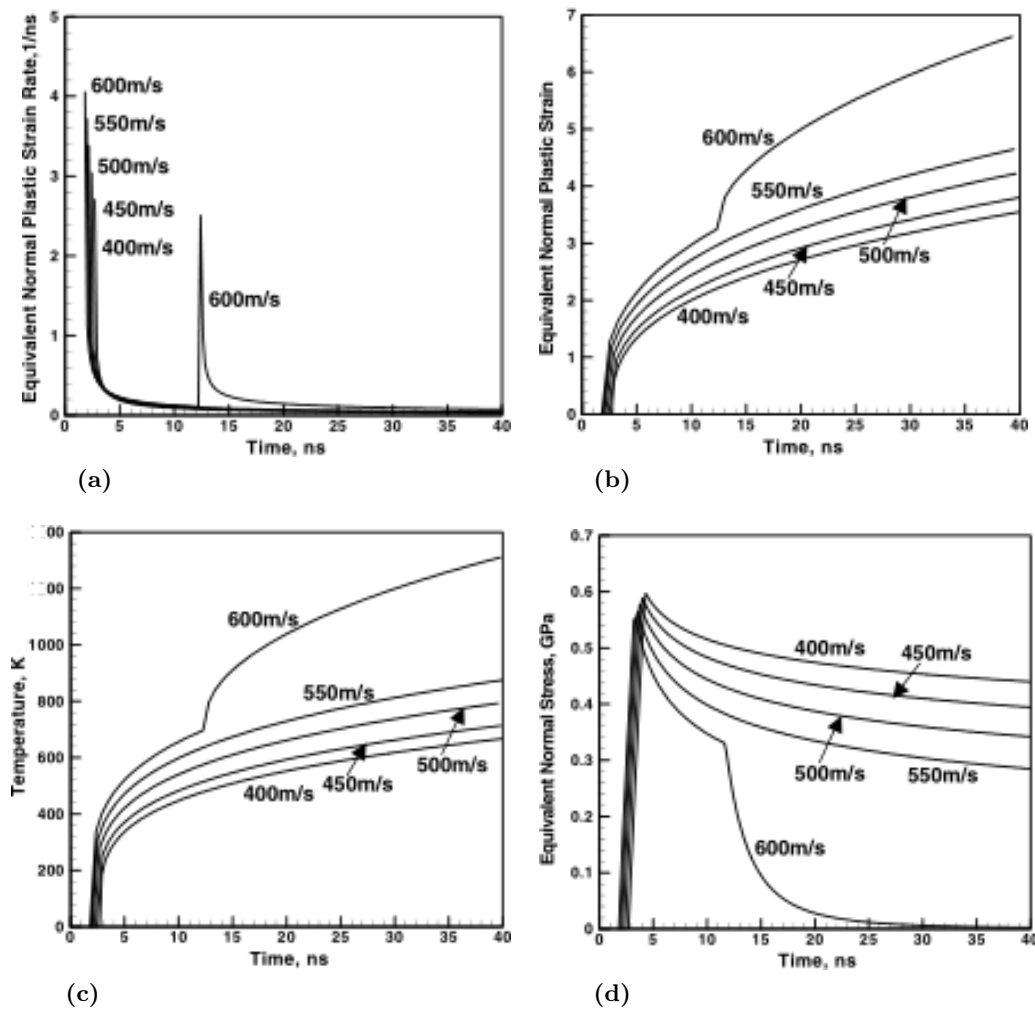


Figura 2.7. *Evoluzione nel tempo della velocità di deformazione plastica equivalente (a), della deformazione plastica equivalente (b), della temperatura (c) e della tensione equivalente (d) in un elementino all'interfaccia di separazione particella/substrato durante la loro collisione simulata agli elementi finiti. Gli andamenti si riferiscono a varie velocità d'impatto di una particella di diametro pari a 25 μm e considerando come materiale costituente, sia la particella che il substrato, il rame.*

di contatto tra i due materiali e causano la formazione di questi *jets*. L'analisi computazionale è anche l'unico strumento in possesso dei ricercatori che permette di monitorare l'andamento degli stress e delle deformazioni plastiche subite dal materiale all'interfaccia in funzione del tempo di contatto. Un esempio è presentato in Figura 2.7, i cui grafici si riferiscono alle simulazioni d'impatto a varie velocità di una particella di rame avente diametro pari a 25 μm su substrato dello stesso materiale. Per velocità d'impatto della particella comprese tra 400 e 500 m/s l'andamento in funzione del tempo di contatto è, per tutte e quattro le grandezze indagate, monotono crescente. Alla velocità di 600 m/s, la temperatura, la deformazione plastica e la velocità di deformazione subiscono, in un certo istante, un brusco aumento in corrispondenza del quale, invece, la resistenza del materiale cala improvvisamente fino a valori vicini allo zero.

Tabella 2.1. Confronto tra la velocità critica misurata e la velocità di soglia che dà origine al fenomeno dell'*adiabatic shear instability* all'interfaccia particella/substrato per alcuni materiali.

Particella	Substrato	Vel. critica (m/s)	Vel. di soglia (m/s)
rame	rame	570–580	575–585
alluminio	alluminio	760–770	760–770
nichel	nichel	600–610	620–630
AISI 316L	AISI 316L	600–610	620–630
titanio	titanio	670–680	650–670

Gli andamenti riscontrati a questa velocità sono perfettamente consistenti con il comportamento meccanico manifestato da un materiale che incorre nel fenomeno dell'*adiabatic shear instability* rappresentato dalla curva “localizzazione” di Figura 2.5. Inoltre, calcolando la velocità di soglia oltre la quale l’impatto particella/substrato produce uno scorrimento adiabatico localizzato all’interfaccia si ottiene in generale ottima corrispondenza con il valore della velocità critica di adesione misurato sperimentalmente. Il confronto tra queste velocità per alcuni materiali è presentato in Tabella 2.1. La sostanziale uguaglianza dei risultati suggerisce che il fenomeno dell'*adiabatic shear instability* sia determinante per legare particella e substrato tramite Cold Spray. Tuttavia, questa rapida deformazione localizzata, e la conseguente formazione di *jets*, consentono il contatto tra superfici estremamente pulite che solo in presenza di elevate pressioni possono effettivamente aderire. L'*adiabatic shear instability* deve cioè essere considerato come un prerequisito per la vera e propria adesione tra particella e substrato allo stato solido [25, 6, 69, 70].

L’adesione tra due materiali è più precisamente un fenomeno su scala atomica che, come già detto, può avvenire solo in presenza di contatto ad elevate pressioni tra due superfici incontaminate. La forza del legame che si genera in questo modo dipende dal carattere repulsivo o attrattivo delle interazioni atomiche e dall’orientazione cristallografica delle due superfici a contatto. Una precisa modellazione del fenomeno adesivo che interessa l’interfaccia particella/substrato nel processo Cold Spray potrebbe essere realizzata, quindi, tramite simulazioni quanto meccaniche su scala atomica, ma finora nessuno ha tentato questo approccio.

L’elevata resistenza meccanica manifestata dall’interfaccia rivestimento/substrato nel Cold Spray suggerisce, tuttavia, che oltre all’adesione vi sia anche un qualche tipo di mutuo mescolamento dei materiali ad una scala nano e/o micrometrica [24]. Questo *interfacial mixing/interlocking*, così è denominato in letteratura, ha origine dai fenomeni di instabilità che nascono quando due fluidi a contatto, anche di uguale densità, si muovono in direzioni diverse, ma parallelamente all’interfaccia che li separa. D’altronde, come già detto, l'*adiabatic shear instability* causa la brusca diminuzione della resistenza meccanica all’interfaccia ed il conseguente passaggio da un comportamento plastico ad un comportamento viscoso dei materiali. Quando una perturbazione causa anche solo una minima curvatura dell’intefaccia, si genera una forza centrifuga che fa scorrere i fluidi l’uno attorno

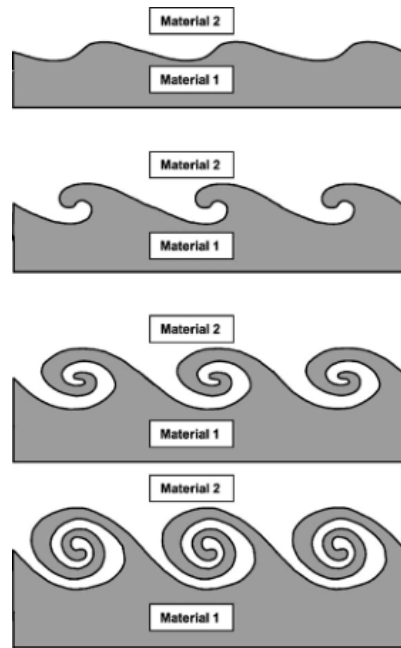


Figura 2.8. Schema rappresentativo dell'evoluzione delle instabilità all'interfaccia particella/substrato (Materiale 1/Materiale 2) che accompagnano la formazione di vortici e mescolamenti.

all'altro. Ciò, a sua volta, causa una variazione di pressione che amplifica la perturbazione. Queste instabilità possono formare delle ondulazione e dei vortici nell'interfaccia che incrementano la forza di legame almeno in tre modi:

- Aumentando significativamente la superficie di interazione tra particella e substrato disponibile per l'adesione.
- Mescolando intimamente i due materiali.
- Creando degli agganci meccanici nano e/o microstrutturati tra i due materiali.

Lo schema rappresentativo di ciò che può avvenire all'interfaccia particella/substrato nel Cold Spray, a causa di queste instabilità, è presentato in Figura 2.8. Sperimentalmente, sembra comunque che il ruolo giocato dall'*interfacial mixing/interlocking* sia più pronunciato quando particella e substrato sono costituiti da metalli diversi perché la differenza di viscosità favorisce i fenomeni di instabilità appena descritti [65].

In questo contesto esistono delle analogie tra il Cold Spray e l'Explosive Welding (EXW). Questa tecnica è una saldatura allo stato solido usata per la giunzione metallurgica di metalli dissimili. Il processo sfrutta la detonazione per accelerare violentemente una piastra metallica contro un'altra creando un legame all'interfaccia. Ciò permette ai metalli di essere uniti senza perdere le proprietà *pre-bonding*. Tuttavia, non è ancora stato chiarito fino a che punto i concetti validi per l'Explosive Welding si possano estendere al Cold Spray [6].

Infine, in aggiunta al meccanismo descritto, è possibile che le particelle vengano più semplicemente intrappolate nel cratere formato dalla collisione con il substrato. La Figura

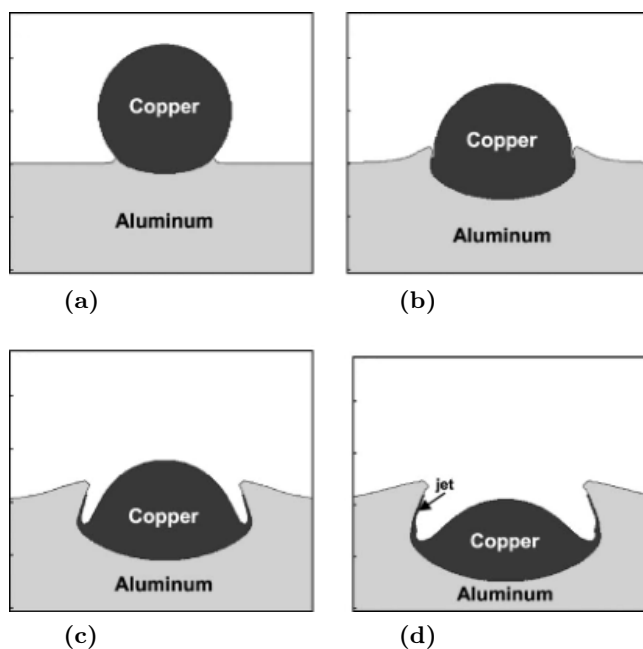


Figura 2.9. *Evoluzione simulata della forma di una particella di rame di $20\ \mu\text{m}$ di diametro e del cratere che forma su di un substrato di alluminio impattando ad una velocità di $650\ \text{m/s}$. Situazione dopo (a) $5\ \text{ns}$; (b) $20\ \text{ns}$; (c) $35\ \text{ns}$; (d) $50\ \text{ns}$.*

2.9 rappresenta una simulazione computazionale di come cambiano le morfologie di una particella di rame e del substrato di alluminio durante l'impatto. Si nota che la cavità nel substrato a fine impatto (Figura 2.9d) è rientrante e la particella di rame si adatta perfettamente a questa rientranza. Anche se i due materiali non dovessero aderire perfettamente, un cratere di tale forma impedisce di fatto che la particella ed il substrato si separino l'uno dall'altro. È evidente, tuttavia, che questo fenomeno si possa verificare solo con metalli molto duttili, come appunto l'alluminio ed il rame.

2.4 Influenza dei parametri di processo

Dopo aver descritto i fenomeni deformativi che tentano di giustificare il meccanismo di adesione particella/substrato, è necessario vedere anche come si sviluppa un vero e proprio rivestimento a partire dalla polvere e quali sono le variabili di processo da calibrare per far sì che ciò avvenga.

In Figura 2.10 vengono schematicamente rappresentate le fasi che compongono la formazione di un rivestimento Cold Spray: inizialmente l'impatto delle particelle causa solo l'erosione del substrato, aumentandone la rugosità superficiale; questa fase consiste in una sorta di preparazione ed attivazione del substrato nei confronti della deposizione e generalmente dura da pochi istanti (tempo di induzione) alla totale assenza se il substrato è stato preventivamente sottoposto a sabbiatura. La seconda fase consiste nella vera e propria adesione del primo strato di particelle, ma la sua esistenza dipende dalle proprietà dei due materiali coinvolti e dal grado di ottimizzazione delle condizioni di processo: se

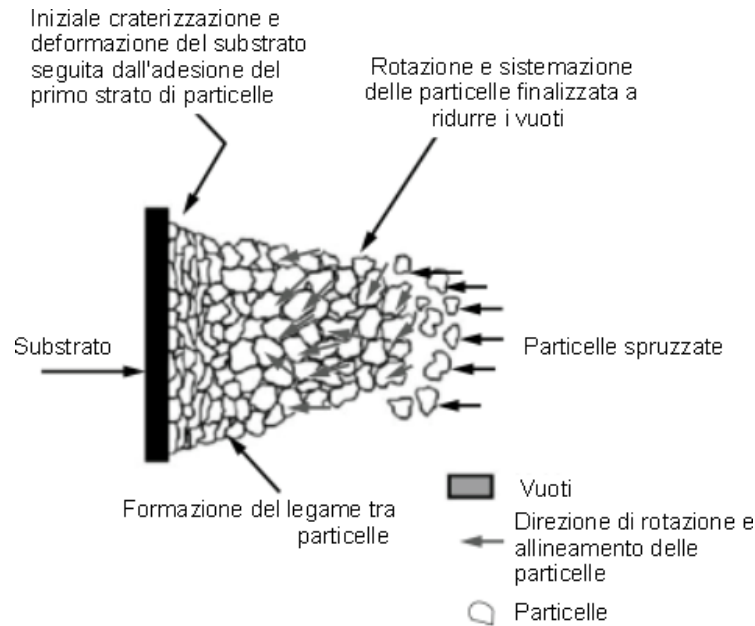


Figura 2.10. Rappresentazione della formazione a più stadi del rivestimento Cold Spray.

i fenomeni descritti nel paragrafo precedente non si verificano allora non si avrà alcuna adesione. Infine, se la seconda fase ha avuto luogo, avviene la crescita del rivestimento (*build-up stage*) in cui le particelle aderiscono ad un nuovo substrato, rappresentato dalle particelle che hanno precedentemente aderito [21]. Gli ultimi strati presentano sempre una porosità più elevata perché non godono del *peening effect*.

Data la complessità multi-fase con cui il rivestimento prende forma, è chiaro che esiste sempre una certa incertezza nel determinare quante particelle hanno effettivamente aderito al substrato contribuendo a rivestirlo [45]. Questo parametro si chiama efficienza di deposizione (DE) ed è così definito:

$$DE = \frac{m_d}{m_s} \quad , \quad (2.1)$$

dove m_d è la massa totale della polvere depositata sul substrato e m_s la massa totale della polvere spruzzata contro di esso.

Come esemplificato in Figura 2.11, la deposizione ha inizio quando la velocità d'impatto di alcune particelle, perpendicolare alla superficie del substrato, è maggiore della velocità critica v_{cr} . Quando ciò accade l'efficienza di deposizione supera lo 0 %. Al di sotto di questo valore minimo le particelle causano solo una leggera erosione del substrato, come una sabbiatura, cioè si ha un prolungamento indefinito della prima fase di deposizione descritta nel paragrafo precedente. Se si aumenta la velocità del flusso cresce il numero di particelle che hanno velocità maggiore della velocità critica e si ha l'aumento della DE fino al valore di saturazione. In questa regione ci si aspetta che anche le proprietà del coating siano ottime perché il grado di deformazione delle particelle è molto elevato. Il limite è comunque inferiore al 100 % in quanto le particelle che risiedono nelle zone periferiche del

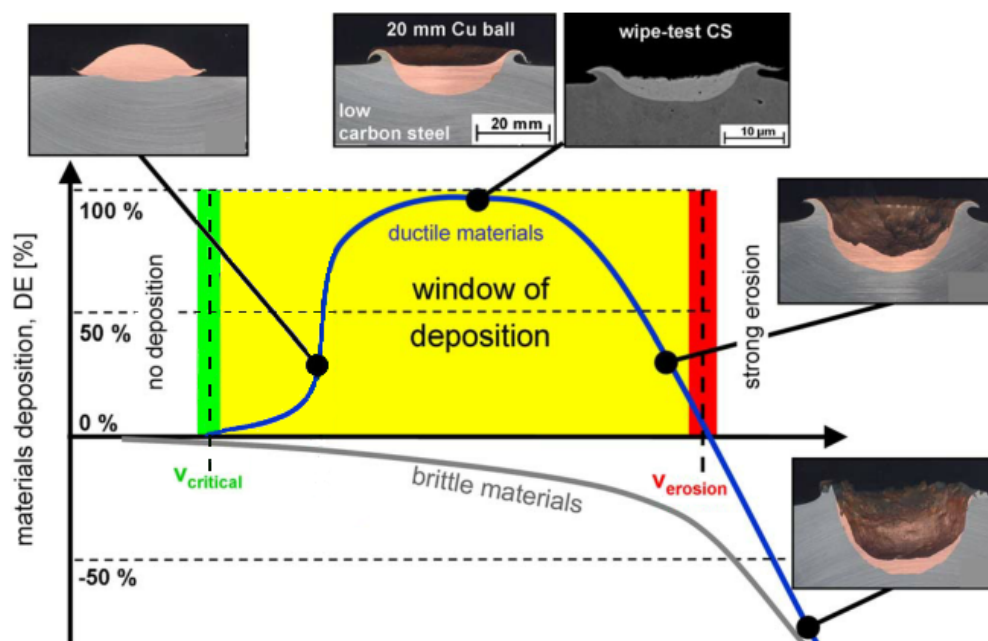


Figura 2.11. Efficienza di deposizione (DE) ed effetto dell'impatto in funzione della velocità a cui avviene la collisione delle particelle, assumendo costante la loro temperatura d'impatto.

flusso risentono delle turbolenze causate dall'interazione con l'ambiente esterno e non ruotano perpendicolarmente al substrato [19]. Un ulteriore aumento di velocità fa decrescere la DE fino a che questa torna allo 0 % quando tutte le particelle impattano a velocità maggiori della velocità di erosione v_{er} . Se si supera questa velocità il substrato viene fortemente danneggiato dalla penetrazione delle particelle. Per la maggior parte dei materiali questa velocità è due o tre volte la velocità critica. L'intervallo di velocità compreso tra v_{cr} e v_{er} è definito finestra di deposizione (*window of deposition*)². I materiali fragili, invece, causano erosione a qualsiasi velocità d'impatto se vengono spruzzati molto al di sotto della loro temperatura di fusione. Dalla Figura 2.11 si nota anche che la progressione dei fenomeni adesivi/erosivi appena descritti vale sia per particelle micrometriche sia per sfere macroscopiche [57].

La velocità critica dipende da molti fattori, ma come dimostra la Tabella 2.2 non vi è alcuna correlazione con la temperatura di fusione del materiale depositato. Ciò conferma ulteriormente che la fusione all'interfaccia particella/substrato non contribuisce al meccanismo di adesione. L'adesione è invece favorita quando substrato e particelle sono costituiti da materiali duttili, con preferenza per una maggior plasticità della polvere. Quindi la velocità critica dipende soprattutto dalle proprietà termo-meccaniche delle particelle e del substrato [50]. Parlando di metalli, i più adatti sono perciò quelli puri e con struttura cristallina fcc (*face centered cubic*), ovvero quelli con più sistemi di facile scorrimento e meno ostacoli al movimento delle dislocazioni, da cui dipende la deformazione plastica.

² In alcuni articoli scientifici questa regione viene anche definita finestra di spruzzabilità (*window of sprayability*).

Tabella 2.2. Velocità critica misurata in relazione alla temperatura di fusione del materiale depositato. Si assume una dimensione della particella di 20 μm .

Materiale	Temperatura di fusione ($^{\circ}\text{C}$)	Velocità critica (m/s)
Stagno	232	160–180
Zinco	420	360–380
Alluminio	660	620–660
Rame	1084	460–500
AISI 316L	1400	700–750
Nichel	1455	610–680
Titanio	1670	700–890
Tantalio	2996	490–650

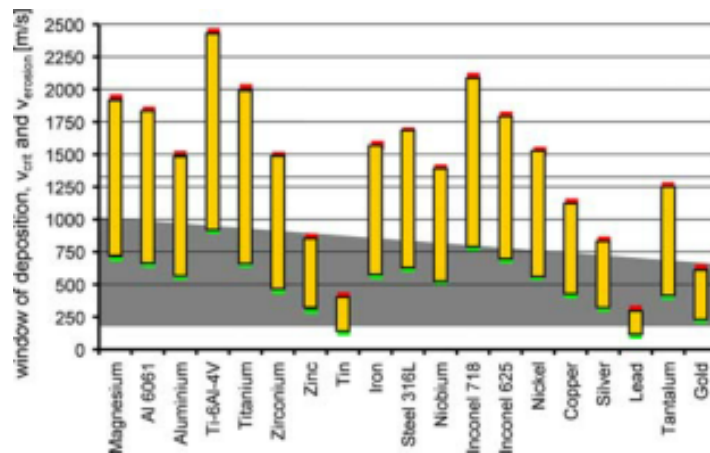


Figura 2.12. Finestre di deposizione calcolate per alcuni materiali, considerando una particella di diametro pari a 25 μm e temperatura d’impatto di 20 $^{\circ}\text{C}$. La regione grigio scuro indica l’intervallo di velocità raggiungibili dalle particelle con un impianto commerciale Cold Spray, come il Kinetiks[®]4000/47.

La velocità critica di adesione risulta generalmente più difficile da raggiungere per metalli di struttura hcp (*hexagonal close packed*) e ancor di più per i bcc (*body centered cubic*). Elementi in lega, interstiziali e sostituzionali, aumentano la tensione di snervamento del materiale della polvere riducendo la capacità delle particelle di incorrere nell’*adiabatic shear instability*, con un parallelo aumento della velocità critica. A questo proposito la Figura 2.12 rappresenta un’ottima semplificazione dell’attuale capacità di deposizione di metalli tramite il processo Cold Spray: le finestre di deposizione di metalli “teneri” come zinco, piombo e stagno sono largamente comprese entro le velocità raggiungibili, mentre le leghe aeronautiche, come le superleghe base nichel di cui si occupa questo lavoro, sembrano ancora fuori portata a causa dell’elevatissimo numero di elementi alliganti che le caratterizzano.

Per quanto riguarda il substrato, la sua sabbiatura, come già detto, elimina la prima fase della deposizione permettendo alle particelle di aderire immediatamente se possiedono una velocità adeguata. Tale trattamento superficiale aumenta quindi la DE [21, 62], ma ha anche un effetto sulla velocità critica perché, rompendo preventivamente l’eventuale

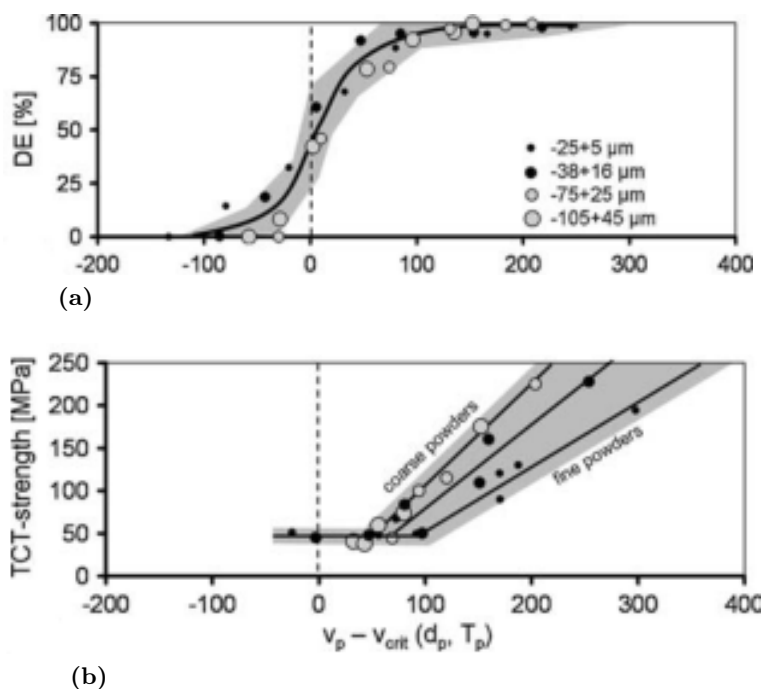


Figura 2.13. (a) DE e (b) resistenza a coesione (prova TCT) in funzione della differenza tra velocità d'impatto delle particelle e velocità critica per diverse granulometrie di polveri di rame.

strato di ossido presente sulla superficie, facilita l'intimo contatto tra i materiali.

Variare i parametri di processo, ad esempio temperatura e pressione del gas vettore, ha invece l'effetto di cambiare per lo più la velocità raggiunta dalle polveri all'uscita dell'ugello di de Laval. La loro calibrazione è perciò finalizzata ad aumentare la velocità d'impatto delle particelle oltre la velocità critica per raggiungere la massima DE. I grafici di Figura 2.13 chiariscono anche come dall'accelerazione delle particelle derivi non solo un aumento di DE, ma anche un incremento della resistenza meccanica del rivestimento. In particolare, si nota come la resistenza a coesione cresca significativamente solo per ulteriore incremento della velocità d'impatto dopo che la DE ha raggiunto la saturazione. Fintanto che la DE non raggiunge il suo limite, ciò che aumenta è solo il numero di particelle che aderiscono e non tanto la superficie di legame da cui dipende la resistenza. Oltre il massimo della DE ogni incremento della velocità d'impatto, purché questa rimanga all'interno della finestra di deposizione, ha come risultato l'aumento della deformazione plastica delle particelle e quindi dell'estensione del legame interparticellare. Perché le proprietà meccaniche dei rivestimenti siano comparabili con quelle dello stesso materiale massivo incrudito, servono, tuttavia, velocità d'impatto molto al di sopra del valore critico.

Alla luce di quanto è stato sin qui detto, è naturale programmare l'ottimizzazione della deposizione Cold Spray di un nuovo materiale indirizzandola inizialmente al raggiungimento della massima DE e solo in seguito al miglioramento delle proprietà del rivestimento. Ciò ovviamente richiede la giusta combinazione di fattori. Di seguito alcuni dei parametri di processo più influenti sul risultato della deposizione Cold Spray vengono presi in

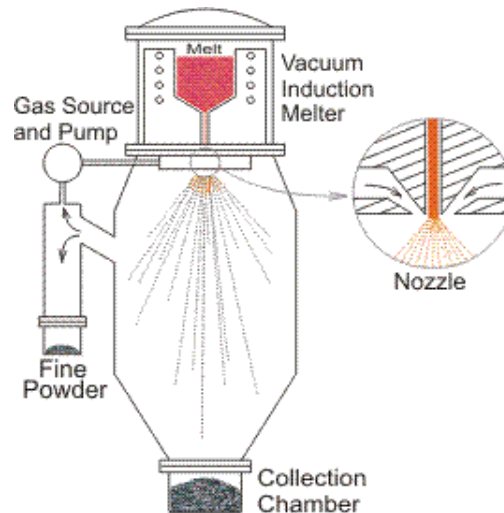


Figura 2.14. Processo di atomizzazione in gas per la produzione di polveri metalliche.

considerazione singolarmente.

2.4.1 Polveri

La maggior parte delle polveri metalliche utilizzate come materia prima per la deposizione di rivestimenti Cold Spray è prodotta attraverso il processo di atomizzazione in gas inerte, presentato schematicamente in Figura 2.14. In questo processo il metallo viene fuso in un forno ad induzione elettrica e successivamente viene fatto passare attraverso un ugello, giungendo così nella camera di atomizzazione sotto forma di vena liquida. Qui il fluido viene immediatamente colpito da un getto di gas inerte ad alta pressione (generalmente azoto o argon) che ne provoca la nebulizzazione. Si forma in tal modo uno spray di piccole gocce metalliche fuse che raffreddano e solidificano rapidamente durante la caduta all'interno della camera di atomizzazione. Alla base dell'atomizzatore vengono così ottenute particelle solide la cui dimensione media può essere controllata variando opportunamente la pressione del gas e la temperatura del fuso. Infine le polveri vengono divise in base alla granulometria per mezzo della setacciatura.

Il processo di atomizzazione conferisce alle polveri quelle caratteristiche che le rendono particolarmente adatte alla tecnica Cold Spray: le polveri gas-atomizzate presentano una forma pressoché sferica, che conferisce loro elevata scorrevolezza (*flowability*) e bassissimi tenori di ossigeno, praticamente pari a quelli originariamente posseduti dal fuso. Quest'aspetto è di fondamentale importanza dato che la velocità critica aumenta all'aumentare del contenuto di ossigeno nelle polveri, come sperimentalmente osservato su polveri di rame e di lega Monel [40]. I processi di atomizzazione in acqua o i processi di macinazione meccanica generano, invece, polveri con forme che si discostano maggiormente dalla sfericità o con livelli di ossidazione maggiori e risultano, quindi, meno adatte ad applicazioni Cold Spray. Ad esempio, polveri di nichel atomizzate in gas inerte mostrano una maggior efficienza di deposizione rispetto alle stesse polveri atomizzate in acqua e permettono di

ottenere rivestimenti più densi a parità degli altri parametri di processo.

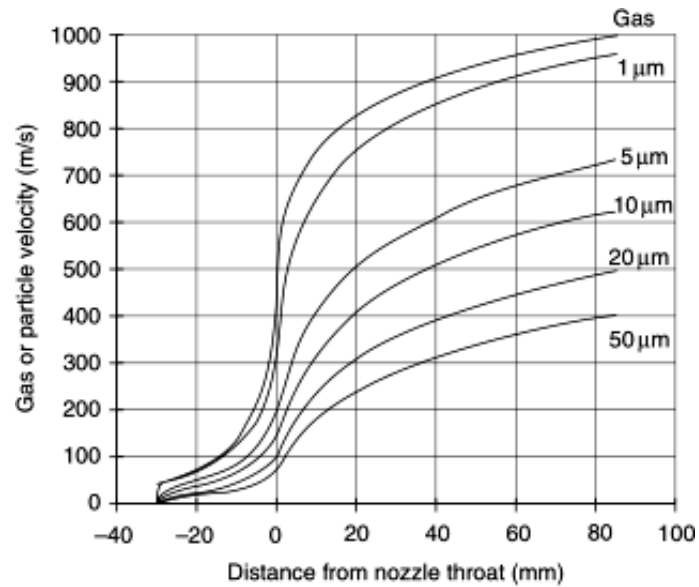
La sfericità delle polveri garantita dall'atomizzazione migliora anche la loro interazione con il gas vettore. La velocità raggiunta dalle particelle all'uscita dell'ugello di de Laval, infatti, dipende dalla loro forma, oltre che dalla loro dimensione e dalla densità del materiale di cui sono costituite. Particelle di forma allungata tendono ad orientarsi in modo da ridurre l'area della sezione perpendicolare alla direzione del flusso di gas, riducendo così la spinta ricevuta e la velocità finale raggiunta. Da questo punto di vista, un risultato migliore si ottiene proprio con particelle sferiche perchè in tal caso non esiste un'orientazione preferenziale. Tuttavia, sono le particelle con morfologia irregolare ad avere il maggior coefficiente di resistenza aerodinamica e quindi la velocità maggiore all'uscita dell'ugello, a parità degli altri fattori.

È facile capire che particelle di metalli pesanti come il tungsteno sono trasportate dal gas vettore con maggior difficoltà rispetto a particelle di alluminio (la densità dell'alluminio è meno di un settimo di quella del tungsteno) e quindi raggiungeranno velocità notevolmente inferiori. Le polveri di metalli molto densi richiedono inoltre elevati flussi secondari anche solo per rimanere in sospensione durante il tragitto dal *feeder* alla pistola Cold Spray. Essendo il flusso secondario a temperatura ambiente, ciò provoca una maggior diluizione del flusso primario di gas riscaldato con conseguente possibile calo della temperatura globale di processo e quindi della velocità finale del flusso stesso.

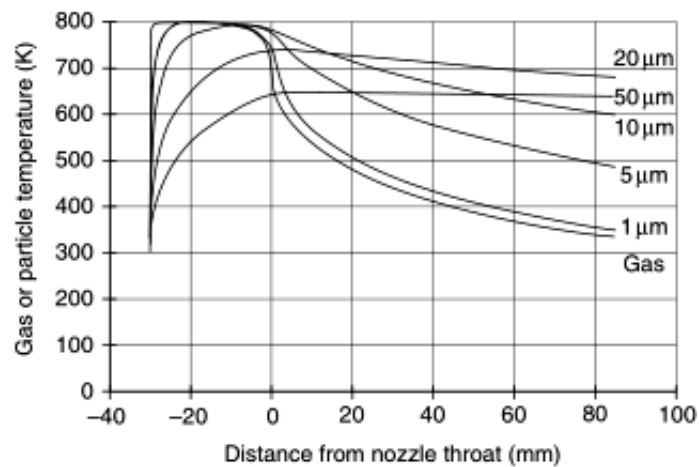
A parità di materiale costituente, le particelle sono più o meno pesanti a seconda della loro dimensione. Le polveri possiedono sempre una certa granulometria che dipende dal processo di produzione e da eventuali setacciature. In particolare le polveri atomizzate sono caratterizzate da una distribuzione gaussiana. La distribuzione dimensionale delle polveri si traduce inevitabilmente in una distribuzione delle velocità. Come si può notare dal grafico di Figura 2.15a, che rappresenta le velocità ottenute dall'analisi computazionale unidimensionale per particelle di rame lungo l'ugello [5, 12], le particelle più piccole raggiungono le velocità più elevate. Quelle di dimensioni inferiori ai 5 μm viaggiano a velocità molto simili a quella del gas, mentre le particelle di 50 μm non raggiungono nemmeno la metà di questa.

Ciò nonostante il comportamento del gas cambia bruscamente in prossimità del substrato: il flusso supersonico subisce un'onda d'urto, chiamata *bow shock* per via della sua forma caratteristica, che lo deflette e lo decelera fino a regime subsonico. Le particelle vengono anch'essere rallentate, ma in maniera diversa a seconda della loro dimensione: le particelle piccole, nonostante siano le più veloci, sono le più sensibili alle perturbazioni del flusso di gas e vengono perciò deflesse esattamente come questo [3]. Impattano, quindi, con una componente della velocità perpendicolare al substrato nettamente inferiore a quella delle particelle più grandi che invece, grazie alla maggiore inerzia, riescono a passare attraverso la *bow shock*, pur subendo comunque un rallentamento.

Anche la velocità critica dipende dalla dimensione delle particelle per varie ragioni, tutte legate, in realtà, alla sua già discussa dipendenza dalle proprietà meccaniche della polvere. La Figura 2.15b mostra come varia la temperatura del gas e di alcune particelle



(a)



(b)

Figura 2.15. (a) Velocità e (b) temperatura del gas e delle particelle di rame in funzione della distanza dalla gola dell'ugello di de Laval. Gli andamenti sono stati ottenuti tramite analisi computazionale unidimensionale, assumendo come gas vettore l'aria ad una temperatura di $527\text{ }^{\circ}\text{C}$ ed una pressione di 2 MPa all'ingresso dell'ugello.

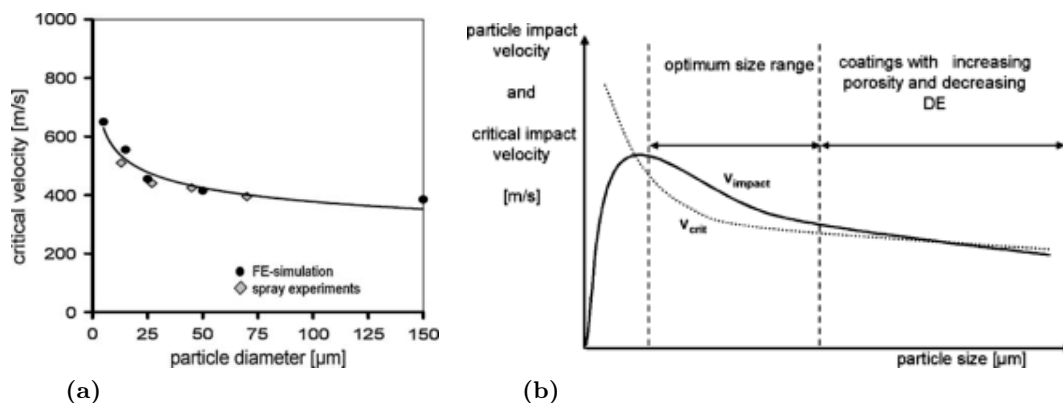
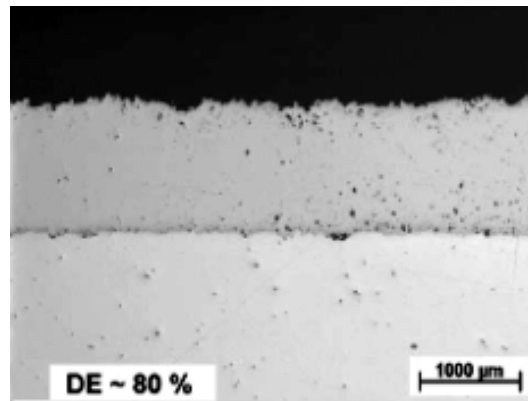


Figura 2.16. (a) Velocità critica in funzione del diametro delle particelle per il rame; dati sperimentali e simulazione agli elementi finiti supponendo una temperatura d'impatto di 20 °C. (b) Rappresentazione grafica della velocità critica e d'impatto in funzione della dimensione delle particelle. La granulometria ottimale per le particelle è quella che massimizza la superiorità della velocità d'impatto rispetto alla velocità critica.

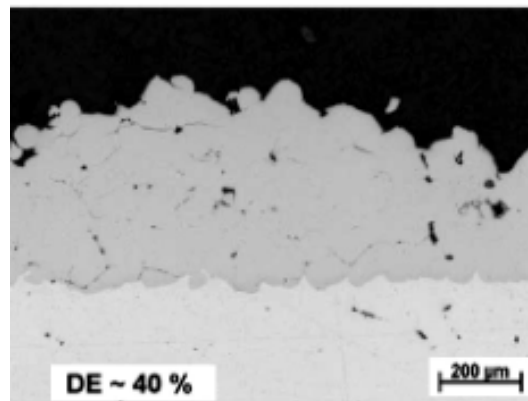
di diverse dimensioni durante il tragitto nell'ugello. A contatto con il gas preriscaldato e compresso le particelle più piccole giungono quasi alla sua stessa temperatura, mentre quelle più grandi si scaldano meno nello stesso tempo. Giunto alla sezione divergente, il flusso di gas riesce ad entrare in regime supersonico espandendosi oltre la gola dell'ugello, diminuendo la propria densità e di conseguenza la propria temperatura. Anche le particelle, quindi, vanno incontro ad un progressivo raffreddamento che però è maggiore per le particelle di ridotte dimensioni per le stesse ragioni di prima e a causa del più elevato gradiente termico.

Il risultato è che le particelle di maggiori dimensioni hanno una temperatura d'impatto con il substrato più elevata e perciò sono più duttili e quindi più propense a generare i fenomeni d'instabilità all'interfaccia creando il legame. Per queste particelle, cioè, la velocità critica da superare per aderire è minore rispetto a quella di cui necessitano le particelle più piccole. Inoltre queste ultime, avendo elevato rapporto superficie/volume, sono sottoposte a raffreddamenti più drastici durante la produzione e possiedono quindi una grana più fine che le rende più resistenti meccanicamente (indurimento di Hall Petch). Oltretutto presentano sempre un più elevato contenuto di impurità [57]. Tutti questi aspetti portano al grafico della velocità critica in funzione del diametro delle particelle di Figura 2.16a, verificato sia dai dati sperimentali con particelle di rame sia dalla simulazione agli elementi finiti. Risulta chiaro che, per questo metallo, la dipendenza della velocità critica dalla dimensione diventa trascurabile oltre i 50–60 μm .

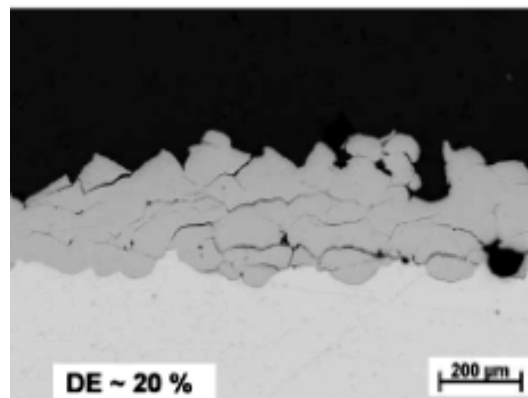
Il grafico di Figura 2.16b mette insieme la dipendenza delle velocità critica e d'impatto dalla distribuzione dimensionale delle polveri. Più precisamente, quindi, non esistono una velocità d'impatto e una velocità critica, ma due intervalli di queste velocità che devono essere confrontati per avere una previsione della deposizione [62, 22, 3]. Dal confronto emerge chiaramente che, per la maggior parte dei materiali, è possibile scegliere una granulometria ottimale in corrispondenza della quale è massima la distanza tra le due curve,



(a)



(b)



(c)

Figura 2.17. Rivestimenti di AISI 316L ottenuti alle stesse condizioni di processo utilizzando polveri di granulometria (a) $-45 + 15 \mu\text{m}$, (b) $-88 + 45 \mu\text{m}$, (c) $-177 + 53 \mu\text{m}$.

cioè la velocità d'impatto risulta significativamente più grande di quella critica. In queste condizioni è lecito aspettarsi un miglioramento della DE e delle proprietà meccaniche del rivestimento. A sinistra di questa regione, dove risiedono le particelle troppo piccole, non si avrà deposizione, solo erosione, mentre a destra, cioè per granulometrie maggiori, le due velocità tendono a coincidere diventando quasi parallele. Qui si ha un netto calo della DE e un aumento della porosità del rivestimento. Un esempio significativo è presentato nelle micrografie di Figura 2.17, in cui si può chiaramente notare che scostandosi dalla granulometria ottimizzata di polveri di AISI 316L, ovvero $-45 + 15 \mu\text{m}$, si ottengono minori DE e maggior porosità.

2.4.2 Temperatura

Incrementare la temperatura del gas vettore ha l'effetto principale di aumentare notevolmente la sua velocità e quella delle particelle che trasporta. Non ci sono altri parametri di processo altrettanto efficaci da questo punto di vista. L'equazione che esprime la velocità del suono in un gas è

$$v = \sqrt{\frac{kRT}{M}} \quad , \quad (2.2)$$

dove k rappresenta il rapporto tra i calori specifici del gas in cui il suono si propaga, R è la costante universale dei gas, T la temperatura del gas ed M il suo peso molecolare. L'equazione 2.2 mostra chiaramente che i due modi molto convenienti per aumentare la velocità del flusso sono appunto l'incremento della temperatura di immissione del gas nell'ugello e l'utilizzo di un gas a basso peso molecolare come l'elio [62]. Come già detto precedentemente però, l'azoto e l'aria sono di gran lunga le scelte più comuni per gli impianti Cold Spray perché più economiche.

Esiste un limite all'innalzamento della temperatura dovuto alla resistenza termica del materiale di cui è composto l'ugello. Di conseguenza esiste una velocità limite a cui è possibile accelerare le particelle. In alcuni casi questo limite è reso ancor più restrittivo da fenomeni di adesione del materiale alle pareti interne dell'ugello quando queste sono ad elevata temperatura. Ciò accade preferenzialmente con alcuni metalli, come le leghe di nichel, e quando l'ugello è chimicamente compatibile con il materiale depositato. L'adesione ha inizio dagli urti accidentali delle particelle all'interno dell'ugello e può evolvere nella formazione di un'incamiciatura che ne cambia la geometria interna variando le condizioni di flusso e quindi il risultato della deposizione. Nei casi peggiori questo rivestimento interno continua a crescere fino a causare l'otturazione dell'ugello, fenomeno denominato *clogging*. L'esperienza sembra suggerire che le particelle di ridotte dimensioni, ovvero quelle a più elevata temperatura nell'ugello per quanto visto nel sottoparagrafo precedente, siano le maggiori responsabili del fenomeno, ma la letteratura è ancora priva di un vero e proprio studio al riguardo.

La temperatura è il parametro più importante anche perché il gas vettore ha l'effetto secondario di riscaldare le polveri che trasporta. La sua temperatura, perciò, non solo

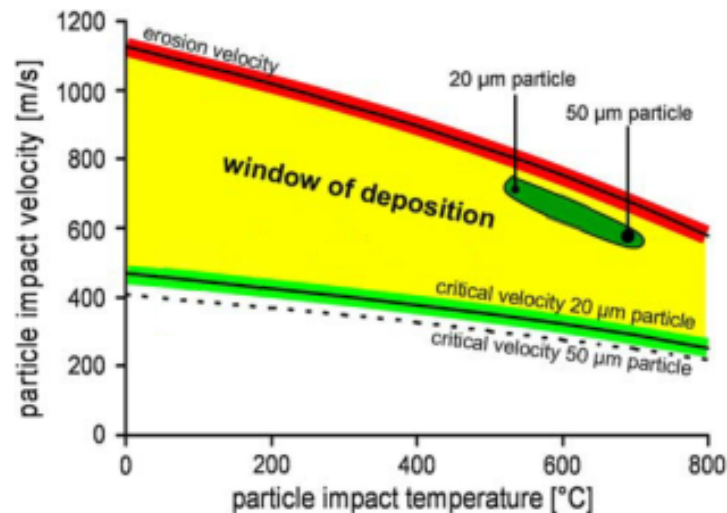


Figura 2.18. Finestra di deposizione in funzione della temperatura d'impatto delle particelle. Vengono indicate anche le particolari condizioni d'impatto per due particelle di dimensioni rispettivamente pari a 20 e 50 μm depositate alle medesime condizioni di processo.

determina la velocità e quindi l'ammontare di energia cinetica disponibile per la deformazione plastica, ma determina anche la temperatura delle particelle, ovvero le loro proprietà meccaniche al momento dell'impatto con il substrato. Generalmente gli incrementi di temperatura hanno come risultato il peggioramento delle prestazioni meccaniche. La letteratura abbonda di dati sperimentali riguardanti il calo della tensione di snervamento, della tensione di rottura, della durezza e del modulo elastico all'aumentare della temperatura dei materiali. Dato che è necessario che la tensione d'impatto superi lo snervamento del materiale per avere la possibilità d'incorrere nell'*adiabatic shear instability*, aumentare la temperatura delle polveri facilita il raggiungimento di questo obiettivo. Ecco perché, come mostra la Figura 2.18, velocità critica e velocità di erosione sono dipendenti dalla temperatura di processo e decrescono al suo aumentare rendendo di fatto disponibile la finestra di deposizione di Figura 2.11 a velocità più basse. Ancora in Figura 2.18 si ricorda che in realtà la velocità critica non è unica ma dipende dalla distribuzione dimensionale delle polveri e che le particelle molto grandi, seppur più lente, sono caratterizzate da una velocità critica più bassa e da una maggior temperatura d'impatto e possono, dunque, cadere all'interno della finestra.

L'effetto globale della temperatura del gas vettore si comprende ancor meglio riprendendo in esame il grafico delle velocità critiche e d'impatto in funzione della dimensione delle particelle. Le frecce di Figura 2.19 indicano la conseguenza che ha un aumento di temperatura del gas: la velocità d'impatto di tutte le particelle cresce (effetto primario), mentre cala la loro velocità critica in seguito all'aumento di plasticità (effetto secondario). Il risultato globale è che le due curve si allontanano tra loro permettendo ad un più ampio intervallo di dimensioni delle polveri di massimizzare la differenza tra le due velocità [57]. Viene estesa cioè la granulometria ottimale per le polveri. Cresce allora il

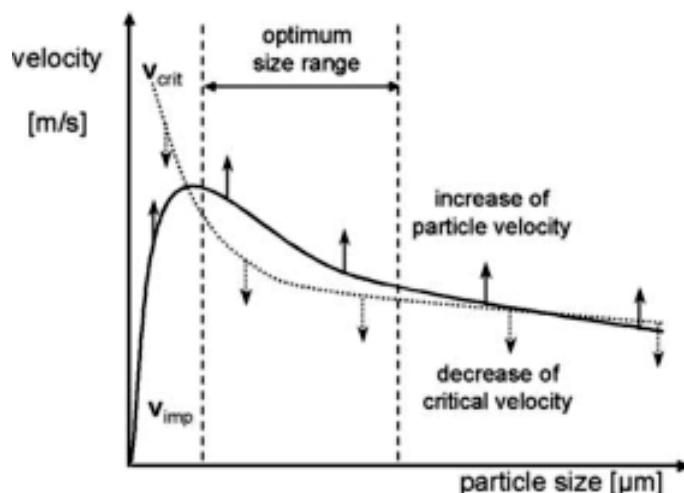


Figura 2.19. Rappresentazione grafica delle velocità critiche e d'impatto in funzione della dimensione delle particelle. Aumentare la temperatura del gas vettore ha l'effetto primario di aumentare la velocità con cui impattano le particelle di tutte le dimensioni e l'effetto secondario di abbassare la loro velocità critica, riducendo la resistenza meccanica del materiale.

numero di particelle che hanno i requisiti per aderire, cioè aumenta la DE. Se si va oltre la saturazione della DE, allora l'incremento di temperatura migliora considerevolmente il grado di deformazione delle particelle e con esso le proprietà del rivestimento.

Esistono modi alternativi per incrementare la temperatura d'impatto delle particelle, evitando di scaldare troppo l'ugello con i problemi che questo comporta. Alcuni impianti Cold Spray prevedono un *feeder* di polveri capace di preriscaldare direttamente la polvere contenuta al suo interno [33]. Tuttavia, si tratta di un riscaldamento blando, fino ad una temperatura di circa 70 °C, che ha la sola funzione di deumidificare la polvere per evitare l'aggregazione e aumentarne così la scorrevolezza. Un'altra possibilità consiste nel ridurre la portata del flusso secondario, ovvero del gas a temperatura ambiente che trasporta le polveri e che inevitabilmente riduce la temperatura del gas primario quando i due flussi si incontrano [28]. Con questa strategia è possibile arrivare ad incrementi della temperatura delle particelle di 50 °C.

È molto più efficace, invece, aumentare il tempo di permanenza delle polveri a contatto con il flusso primario di gas riscaldato [56, 55]. Questo è possibile solo facendo incontrare i due flussi, primario e secondario, molto prima dell'ugello. Ad esempio si può aumentare l'estensione della precamera nella pistola Cold Spray. Nonostante questa sia una modifica di parte dell'apparecchiatura Cold Spray e non una semplice variazione di parametri di processo, i benefici che questa comporta sono notevoli. La Figura 2.20a dimostra, infatti, che utilizzando una precamera lunga 135 mm, contro i 20 mm della soluzione standard, è possibile raddoppiare la temperatura all'ingresso dell'ugello di particelle di rame aventi diametro pari a 50 μm . Tenendo conto del successivo raffreddamento nella sezione divergente dell'ugello, le particelle di questa dimensione perdono 200 °C, ma impattano comunque alla notevole temperatura di 600 °C. In Figura 2.20b viene invece presentato l'incremento

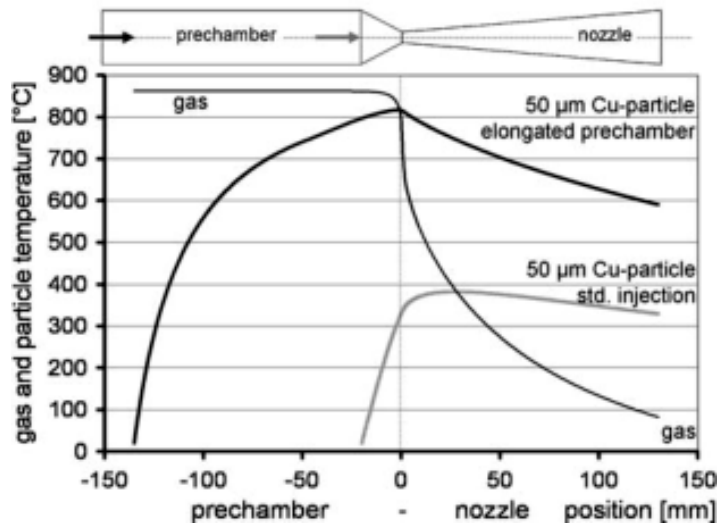
di temperatura all'ingresso dell'ugello, che subirebbero le particelle di rame con la nuova precamera, in funzione della loro dimensione. Si nota come particelle di rame comprese nell'intervallo 50-70 μm raggiungano le temperature più elevate. Entrambi i grafici sono stati ottenuti per mezzo della fluidodinamica computazionale, considerando gas azoto a 900 °C e 4 MPa. Il calo di velocità critica che segue ad un tale innalzamento della temperatura d'impatto riduce considerevolmente la quantità di energia cinetica richiesta per l'adesione delle particelle. La velocità del flusso di gas può quindi essere ridotta, abbassando la temperatura di processo, senza per questo peggiorare la deposizione [56]. Inoltre, in questo modo, si limita il riscaldamento dell'ugello prevenendone l'otturazione.

Ovviamente anche questi espedienti fanno parte dell'ottimizzazione del processo Cold Spray, ed i loro effetti si vedono sia in termini di DE sia di resistenza meccanica dei rivestimenti. Un esempio importante di ottimizzazione di tutti i parametri Cold Spray è presentato in Figura 2.21. Vengono confrontati tre insiemi di parametri (denominati con i numeri 2, 5* e 5) utilizzati nella deposizione di polveri di rame. Come indicato in Figura 2.21 a pagina 51, le differenze tra i tre insiemi risiedono nella distribuzione dimensionale di polveri, nella temperatura e nella pressione del gas all'entrata dell'ugello e anche nel tipo di precamera utilizzata. Il gas utilizzato è invece azoto in tutti e tre i casi, come anche la stessa è la geometria dell'ugello.

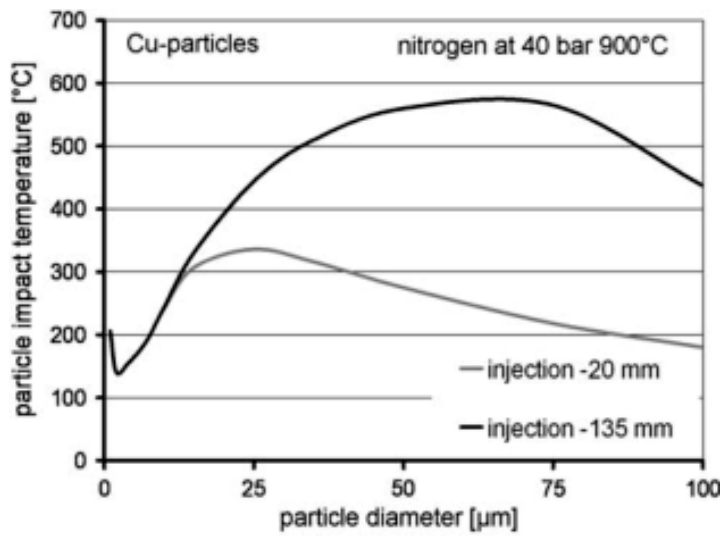
Dalla soluzione 2 ci si aspettano i risultati peggiori, perché la temperatura di processo è la più bassa (350 °C) e la precamera è quella standard da 20 mm di lunghezza. La Figura 2.21a mostra infatti come le due curve della velocità d'impatto e di quella critica siano troppo vicine l'una all'altra e ciò si traduce in una DE~80 % con una granulometria, $-25 + 5 \mu\text{m}$, che oltretutto non è quella ottimale. L'efficienza di deposizione sale oltre il 95 %, ragionevolmente il limite di saturazione, per entrambi gli insiemi 5* e 5 (Figura 2.21b e Figura 2.21c) grazie all'utilizzo della precamera lunga 135 mm e all'aumento della temperatura di processo (800 °C e 900 °C rispettivamente). A poco sarebbe valso questo cambiamento se non accompagnato anche dal cambio della granulometria delle polveri, centrata in corrispondenza della distanza massima tra le due curve della velocità.

Al di sotto dei grafici delle velocità troviamo le micrografie dei relativi rivestimenti dopo attacco acido. Come previsto, il rivestimento di Figura 2.21a, depositato con l'insieme di parametri 2, è denso, ma le interfacce tra particelle risultano evidenziate dall'attacco acido più di quanto lo siano quelle di Figura 2.21b e 2.21c, relative agli insiemi 5 e 5*. Questo perché il legame interparticellare è più debole e meno esteso. Ciò è confermato anche dalle misure di conducibilità elettrica dei rivestimenti: il 2 presenta il 60 % della conducibilità del rame esente da ossigeno, mentre il 5* l'80 %, pur presentando entrambi un contenuto di ossigeno estremamente basso (0.03-0.05 wt %).

Per quanto riguarda le proprietà meccaniche, la durezza cala con l'ottimizzazione del processo da 155 HV0.3 del rivestimento 2 a 124 HV0.3 del rivestimento 5. Il flusso di gas caldo agisce, infatti, trattando termicamente il rivestimento e causando perciò un addolcimento del metallo proporzionale alla temperatura di processo. La duttilità manifestata dai rivestimenti è un'ulteriore prova a conferma di questa analisi. La tensione di rottura,



(a)



(b)

Figura 2.20. (a) Temperatura di una particella di rame di dimensione pari a $50 \mu\text{m}$ lungo la precamera e l'ugello di de Laval per una distanza dalla sezione convergente. (b) Valori ottenuti dall'analisi computazionale.

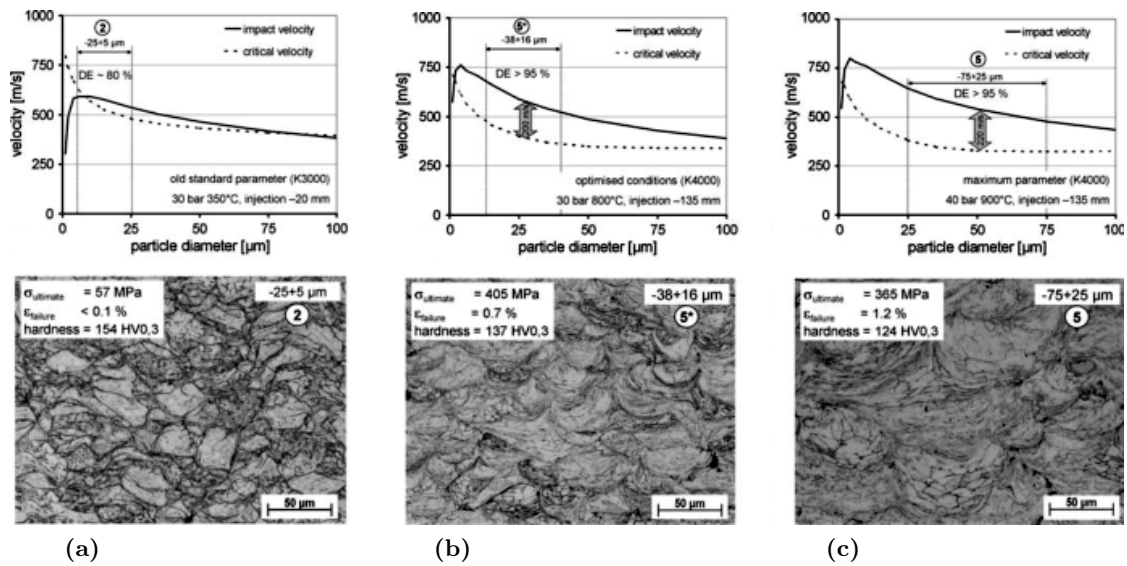


Figura 2.21. Effetto dell'ottimizzazione dei parametri di processo Cold Spray sulla deposizione di polveri di rame. Vengono presentati gli insiemi di parametri (a) 2, (b) 5* e (c) 5 assieme al loro effetto sulle velocità critica e d'impatto, calcolate, sulle proprietà meccaniche e sulla microstruttura dei rivestimenti ottenuti.

invece, è solo di 57 MPa per il rivestimento 2 in quanto la DE non è al limite di saturazione, mentre raggiunge i 405 MPa per il rivestimento 5*, compatibile con la tensione di rottura del rame massivo fortemente incrudito [55].

2.4.3 Pressione

Aumentare la pressione del gas a monte contribuisce ad accelerarlo, almeno finché la sua velocità in corrispondenza della gola dell'ugello non è pari alla velocità del suono (condizione di saturazione, *choking*), ovvero finché l'ugello di de Laval si comporta in realtà come un tubo di Venturi. Quando ciò avviene la sezione minima dell'ugello garantisce il flusso sonico e questa velocità massima può essere scavalcata solo grazie all'espansione del gas caldo nella parte divergente dell'ugello, appositamente sagomata per convertire efficientemente l'energia termica contenuta nel gas in energia cinetica delle sue molecole.

Tuttavia, aumentare la pressione a monte quando ormai la velocità nella gola è costante fa sì che aumenti la densità del gas. L'aumento di densità migliora la capacità di trasporto del gas nei confronti delle polveri solide e, quindi, migliora l'accoppiamento tra la velocità del gas e la velocità delle particelle. Il grafico di Figura 2.22a, ottenuto tramite l'analisi computazionale, mostra infatti che aumentare la pressione del gas trasla in alto la curva della velocità d'impatto delle particelle in funzione della temperatura di processo. È però evidente dai grafici di Figura 2.23 che è più proficuo aumentare la temperatura di processo, piuttosto che la pressione, per migliorare l'efficienza di deposizione [62]. Inoltre, come si vede in Figura 2.22b, l'aumento di pressione causa anche un leggero incremento della temperatura d'impatto delle particelle. Questo effetto è tuttavia trascurabile.

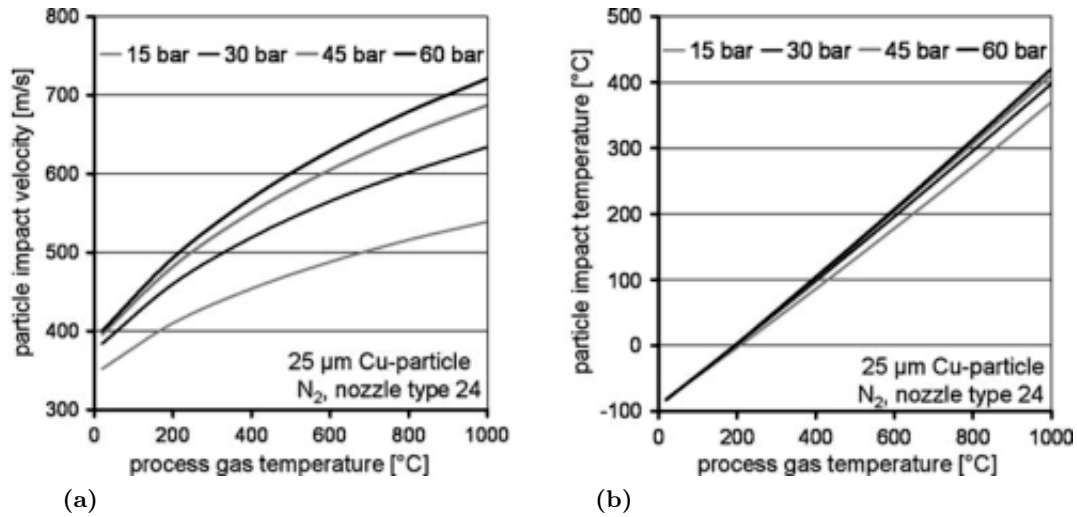


Figura 2.22. (a) Velocità e (b) temperatura d'impatto calcolate per una particella di rame avente 25 μm di diametro a differenti valori di pressione e temperatura del gas vettore.

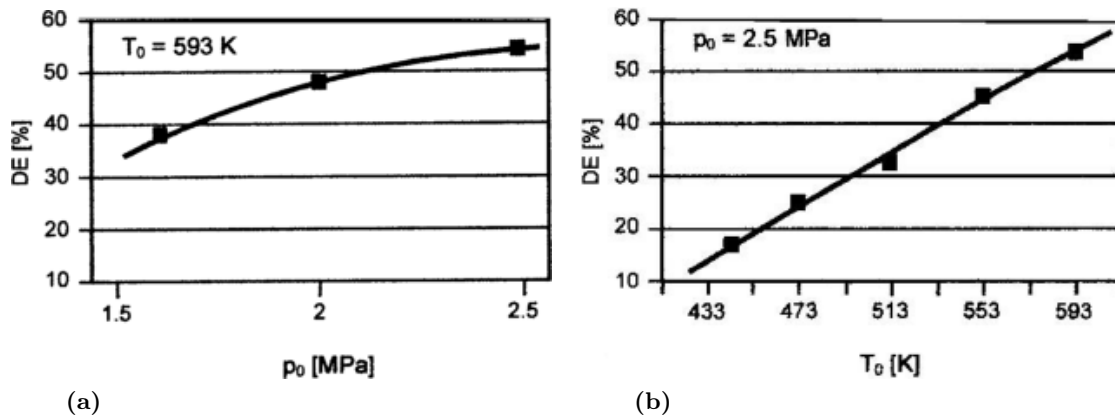


Figura 2.23. Influenza (a) della pressione e (b) della temperatura sull'efficienza di deposizione. Dati sperimentali ottenuti con polveri di rame -25+5 μm ad una distanza ugello/substrato pari a 30 mm.

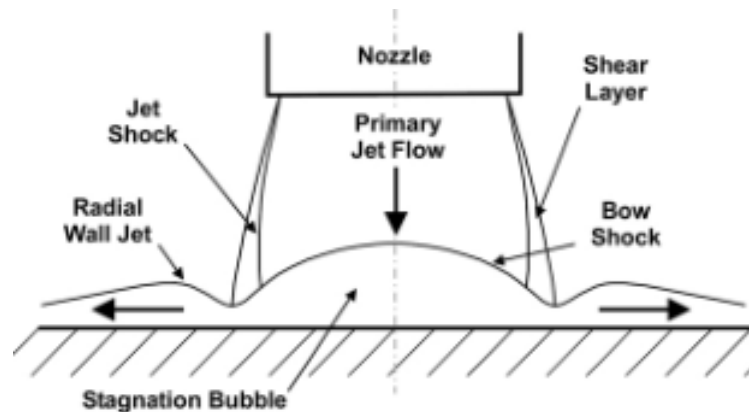


Figura 2.24. Rappresentazione schematica del fenomeno della bow shock come risultato dell'interazione tra il flusso di gas supersonico proveniente dall'ugello di de Laval ed il substrato.

2.4.4 Distanza ugello/substrato

La distanza che separa l'estremità dell'ugello dal substrato su cui avviene la deposizione (SoD, *standoff distance*), è un parametro estremamente importante nel processo Cold Spray perché variarlo implica cambiare la velocità d'impatto delle particelle e di conseguenza il risultato di tale impatto, con un riscontro diretto sulla DE [42].

Fuori dall'ugello la velocità di volo delle particelle è influenzata dalla loro inerzia e dall'interazione del flusso di gas con l'ambiente esterno. Mischiandosi con l'aria circostante, il flusso di gas comincia a rallentare e la sua velocità di arrivo sul substrato sarà tanto minore quanto più questo dista dall'ugello. Particelle di metalli leggeri, come l'alluminio, sono molto sensibili alle variazioni di moto del gas e di conseguenza tenderanno a rallentare sempre più lungo il tragitto prima dell'impatto. Particelle di rame o di titanio, invece, possiedono un'inerzia maggiore e quindi, anche dopo l'uscita, continuano ad accelerare per effetto della spinta ricevuta nella parte divergente dell'ugello [18, 19, 62, 2, 4, 31]. Solo per distanze ugello/substrato sufficientemente grandi, raggiungono una velocità massima per poi rallentare, frenate dal gas. Le particelle più pesanti, tra cui rientrano ovviamente anche quelle di grandi dimensioni, si oppongono alla variazione dello stato di moto imposta dal flusso di gas e necessitano di più tempo, e quindi di più spazio, per ridurre la loro velocità.

In prossimità del substrato la velocità di volo delle particelle è però influenzata anche dal fenomeno della *bow shock*, già menzionato in precedenza. Come schematizzato in Figura 2.24, quest'onda d'urto è il risultato di come il flusso di gas supersonico si adegui alla perturbazione rappresentata dal substrato. Le molecole di gas, infatti, si trasmettono l'informazione dell'urto alla velocità del suono, che però è inferiore alla velocità con cui il gas stesso sopraggiunge sul substrato. Ciò crea un sottile strato di gas ad alta pressione, temperatura e densità localizzato sulla superficie del substrato e racchiuso dalla *bow shock*. Questo strato rappresenta un ostacolo per le particelle incombenti che vengono rallentate o addirittura deflesse a seconda, ancora una volta, della loro inerzia [51, 5, 72].

Le foto di Figura 2.25 sono ottenute tramite strioscopia, una tecnica fotografica che

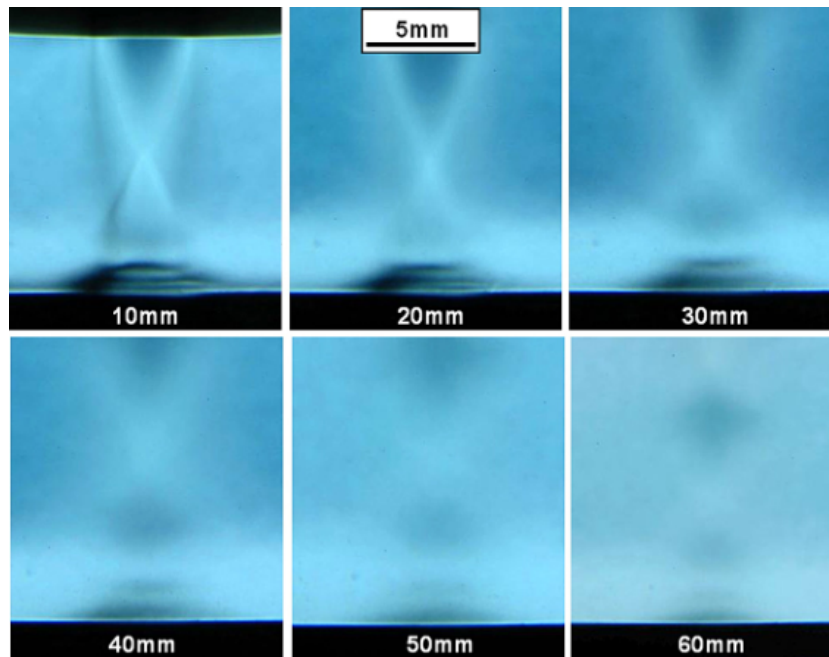
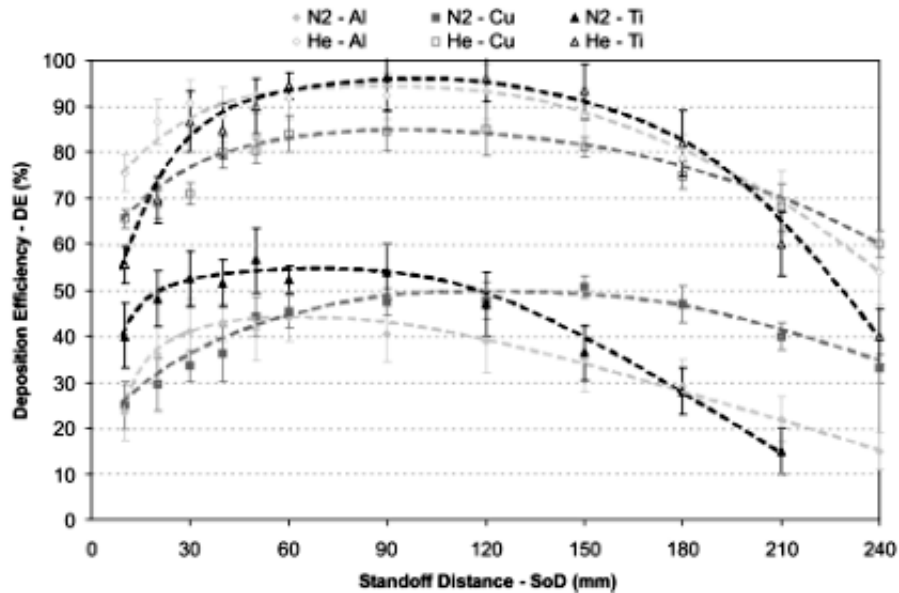


Figura 2.25. Bow shock a diverse distanze ugello/substrato utilizzando gas azoto a 3 MPa e 20 °C. Immagini ottenute tramite strioscopia.

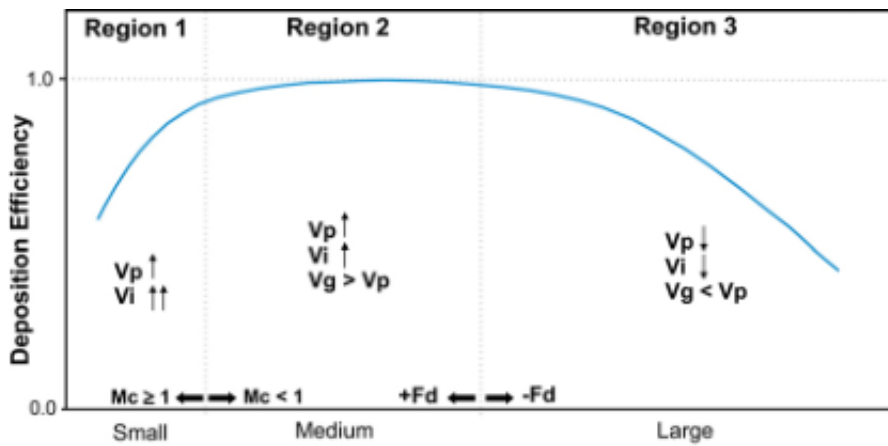
permette la visualizzazione delle turbolenze nei fluidi sfruttando i cambiamenti di densità che queste generano assieme alle conseguenti variazioni dell'indice di rifrazione. Si può notare che quando l'ugello viene allontanato dal substrato, lo strato di gas compresso viene ridotto fino a sparire completamente oltre una distanza di circa 60 mm. A questa distanza il cuore del getto di gas è ormai in regime subsonico quando si trova in corrispondenza della superficie del materiale e non ci sono quindi i presupposti per formare l'onda d'urto. Le zone periferiche del getto, infatti, rallentano al di sotto della velocità del suono ben prima di giungere al substrato perché sono a diretto contatto con l'ambiente esterno. Dunque, la velocità d'impatto delle particelle risente della *bow shock* solo quando ugello e substrato sono molto vicini ed in tal caso ci si aspetta che parte delle polveri non superi la propria velocità critica e quindi non prenda parte alla deposizione.

L'inerzia delle particelle, la decelerazione del flusso di gas fuori dall'ugello e l'effetto barriera della *bow shock* sono i tre meccanismi in competizione che determinano la velocità d'impatto delle particelle e quindi l'efficienza di deposizione. Quale sia il meccanismo dominante tra i tre dipende proprio dalla distanza ugello/substrato. La Figura 2.26a presenta i dati sperimentali di DE ottenuti dalla deposizione di tre tipi di polveri in funzione della SoD, fatta variare nell'intervallo 10–240 mm. Le polveri sono di alluminio ($-53 + 10 \mu\text{m}$), rame ($-38 + 11 \mu\text{m}$) e titanio ($-50 + 10 \mu\text{m}$), mentre i gas utilizzati sono elio a 2 MPa e 20 °C e azoto a 3 MPa e 300 °C. È importante notare che indipendentemente dal tipo di polvere e dal gas utilizzati, la DE cresce velocemente all'aumentare della SoD fino a raggiungere un massimo attorno a 60 mm. Dopodiché rimane all'incirca costante tra 60 e 120 mm, per poi calare lentamente mentre la SoD viene portata a 240 mm.

Il rilevante incremento di DE (anche del 40 % in alcuni casi) nel primo tratto è certa-



(a)



(b)

Figura 2.26. (a) Effetto della distanza ugello/substrato sulla DE di polveri di alluminio ($-53 + 10 \mu\text{m}$), rame ($-38 + 11 \mu\text{m}$) e titanio ($-50 + 10 \mu\text{m}$) utilizzando elio come gas a 2 MPa e 20 °C, o azoto a 3 MPa e 300 °C. (b) Schematizzazione dell'effetto che ha la distanza ugello/substrato sulla DE. F_d è la forza trainante del gas nei confronti delle particelle, M_c è il numero di Mach del cuore del getto di gas, V_g è la velocità del gas, V_i la velocità d'impatto delle particelle e V_p la loro velocità di volo.

mente dovuto al graduale attenuarsi della *bow shock* per l'allontanamento dell'ugello dal substrato. Si ricorda, infatti, che lo strato di gas compresso racchiuso dall'onda d'urto non solo deflette le particelle più piccole e leggere, ma rallenta anche quelle più grandi e pesanti cosicché una parte di esse non supera la propria velocità critica e non aderisce al substrato. Nel caso del rame, le cui polveri hanno inerzia elevata, è probabile che alla scomparsa dell'onda d'urto si aggiunga anche l'accelerazione delle particelle al di fuori dell'ugello. Questa accelerazione continua leggermente anche nel tratto 60–120 mm in assenza della *bow shock*, dove si ha un andamento più o meno costante della DE. Le particelle leggere come quelle di alluminio, o quelle caratterizzate da un coefficiente di resistenza aerodinamica elevato, come quelle di titanio dalla morfologia irregolare, hanno un'inerzia più bassa e di conseguenza il plateau della DE, per loro, è più breve perché accelerano e rallentano più rapidamente di quelle di rame. Esse tuttavia raggiungono velocità più elevate e quindi anche DE maggiori. Infine, a distanze ugello/substrato oltre i 120 mm, il rallentamento del getto di gas diventa il meccanismo dominante e determina un graduale abbassamento della DE in funzione della SoD. Ovviamente con l'elio al posto dell'azoto come gas vettore le velocità raggiunte da tutte le polveri e così anche le DE, sono di gran lunga più elevate.

Alla luce di questi risultati sperimentali, ottenuti con polveri dalle caratteristiche molto diverse e con differenti gas, è possibile schematizzare e riassumere l'influenza della SoD sulla DE dei rivestimenti Cold Spray tramite il grafico di Figura 2.26b. L'area del grafico risulta divisibile in tre regioni distinte [51]:

Regione 1: nella piccola distanza ugello/substrato la velocità di volo delle particelle aumenta all'uscita dell'ugello in relazione alla loro inerzia, ma la velocità d'impatto con il substrato è fortemente ridotta dalla presenza della *bow shock* sulla sua superficie. All'aumentare della SoD la DE sale rapidamente fino alla totale scomparsa dell'onda d'urto quando anche il cuore del getto di gas giunge in regime subsonico in prossimità del substrato.

Regione 2: a media distanza ugello/substrato la velocità di volo e d'impatto delle particelle continua ad aumentare, anche se meno marcatamente, fintanto che la velocità del gas è maggiore di quella delle particelle (forza trainante positiva). In questa regione la DE raggiunge lentamente il suo massimo.

Regione 3: a grande distanza ugello/substrato la velocità del gas scende al di sotto di quella delle particelle (forza trainante negativa) per effetto della crescente interazione con l'ambiente esterno. Sia la velocità di volo che quella d'impatto delle particelle cominciano a scendere all'aumentare della SoD e di conseguenza cala la DE.

Indipendentemente dal tipo di polveri, dall'ugello o dal gas utilizzati, la distanza ugello/substrato ottimale è quella che massimizza la DE, ovvero quella compresa all'interno della regione 2. Questa regione inizia nel punto in cui si ha il passaggio a regime subsonico ($M_c < 1$) del flusso di gas in prossimità del substrato, con conseguente scomparsa della

bow shock, e termina nel punto in cui la forza trainante del gas, F_d , diventa negativa. Generalmente questa regione corrisponde all'intervallo di SoD tra 60 e 120 mm.

2.4.5 Angolo di deposizione

Finora si è sempre supposto che il flusso di gas e particelle incida perpendicolarmente sulla superficie del substrato. Tuttavia, il substrato è caratterizzato da una certa rugosità superficiale per cui molto spesso l'impatto non avviene ad angolo retto. Inoltre, dal punto di vista pratico, può essere necessario il rivestimento o la riparazione di componenti caratterizzati da una forma complessa per i quali non può essere garantita l'ideale perpendicolarità tra superficie e getto di deposizione. In vista delle possibili applicazioni, è quindi importante conoscere come varia l'efficienza di deposizione, la microstruttura e la resistenza meccanica dei rivestimenti Cold Spray quando questi vengono ottenuti a differenti angoli di deposizione.

Nelle Sezioni precedenti è stata ampiamente discussa l'importanza della deformazione plastica all'interfaccia particella/substrato quale requisito indispensabile per avere l'adesione tra materiali allo stato solido. Inoltre, si è evidenziato come nel Cold Spray questa deformazione plastica derivi principalmente dalla conversione dell'energia cinetica delle particelle al momento dell'impatto. L'ammontare della deformazione plastica subita da entrambi i materiali coinvolti è determinato principalmente dalla componente della velocità d'impatto normale alla superficie del substrato. Dato che l'angolo di deposizione cambia proprio il modulo delle componenti di questa velocità, è lecito aspettarsi che abbia notevole influenza sul risultato della deposizione. Ciò è vero ancor di più per un processo come il Cold Spray nel quale la velocità d'impatto è un parametro di vitale importanza, a differenza dei tradizionali processi Thermal Spray che, invece, si concentrano sull'utilizzo di elevate temperature per fondere le particelle [39].

Il grafico di Figura 2.27 riporta un esempio di come la DE diminuisca tanto più ci si discosta da una deposizione perpendicolare al substrato. I dati si riferiscono a polvere di rame avente dimensione media di 22 μm , depositata tramite flusso di elio a 200 °C e 2.1 MPa. In questo caso i parametri di processo non sono ottimizzati e per questo motivo, con angolo di deposizione di 90 ° (0 ° per la convenzione adottata nella Figura 2.27), la DE ammonta solo al 50 %, pur essendo questo il valore massimo. Inizialmente la perdita in efficienza di deposizione è del 10 % in corrispondenza ad un discostamento dall'angolo retto pari a 20 °. Tuttavia già un'inclinazione di 40 ° causa la riduzione della DE a meno di un terzo del valore massimo. Ciò è dovuto al progressivo calo della componente della velocità d'impatto normale alla superficie del substrato. La prima conseguenza è la riduzione del numero di particelle che superano la velocità critica, cioè la riduzione dell'efficienza di deposizione [22, 41, 38].

La seconda conseguenza è il peggioramento della microstruttura dei rivestimenti. A tal proposito, in Figura 2.28, vengono confrontate le morfologie d'impatto delle particelle depositate a 90 °, 70 ° e 45 ° tramite wipe test e le microstrutture dei rivestimenti ottenuti

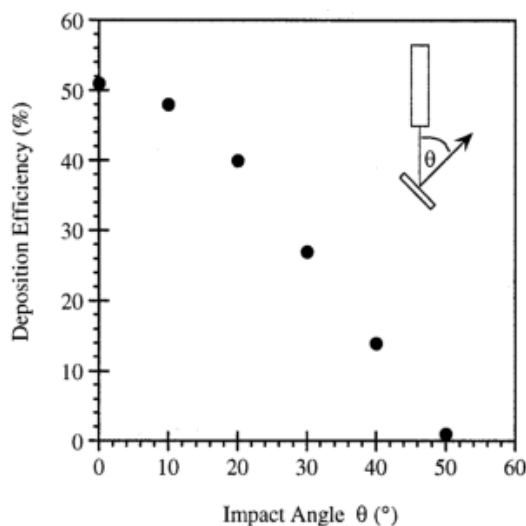


Figura 2.27. Efficienza di deposizione in funzione dell'angolo che la superficie del substrato forma con la direzione del flusso di gas. Dati sperimentali ottenuti dalla deposizione di polvere di rame avente dimensione media $22 \mu\text{m}$, utilizzando gas elio a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ e 2.1 MPa .

con gli stessi angoli di deposizione. In questo caso le polveri sono di titanio, depositate con gas azoto a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ e 4 MPa . L'impatto perpendicolare in tali condizioni di processo causa l'elevatissimo grado di appiattimento della particella e la simmetrica fuoriuscita di materiale deformato dal suo bordo, segno che l'*adiabatic shear instability* si è verificato su di un'area molto estesa (Figura 2.28a). Con un angolo di deposizione di 70° , il grado di appiattimento è ridotto, proprio come la componente normale della velocità d'impatto, e la fuoriuscita di materiale deformato non è più simmetrica (Figura 2.28c). Quando l'angolo d'impatto scende a 45° , Figura 2.28e, i jets sono visibili solo lungo il bordo della particella opposto alla direzione da cui essa è giunta in volo e quindi solo in questa parte d'interfaccia la particella è effettivamente legata al substrato. In Figura 2.28e sono ben visibili, inoltre, i crateri causati dall'impatto di altre particelle che tuttavia non hanno aderito perché la loro componente di velocità normale al substrato non ha superato la velocità critica richiesta [39]. All'aumentare della deviazione dalla condizione di impatto perpendicolare si ha però un incremento del calore generato all'interfaccia particella/substrato per via delle forze d'attrito che agiscono in presenza di una componente della velocità parallela alla superficie [55]. Questo meccanismo contribuisce però solo in minima parte favorendo il legame.

Osservare le differenze nella deformazione di una singola particella quando l'impatto con il substrato avviene a diversi angoli aiuta a comprendere le differenze che si riscontrano nella microstruttura dei rivestimenti ottenuti nelle stesse condizioni. A 90° , Figura 2.28b, l'elevata densità del rivestimento, con una porosità pari a solo lo 0.13% , è la conseguenza di un ottimo e diffuso legame interparticellare. Depositare ad angoli inferiori aumenta il numero e la dimensione dei pori perché come visto nel precedente paragrafo diminuisce il grado di deformazione delle particelle e quindi la loro capacità di adeguare la propria

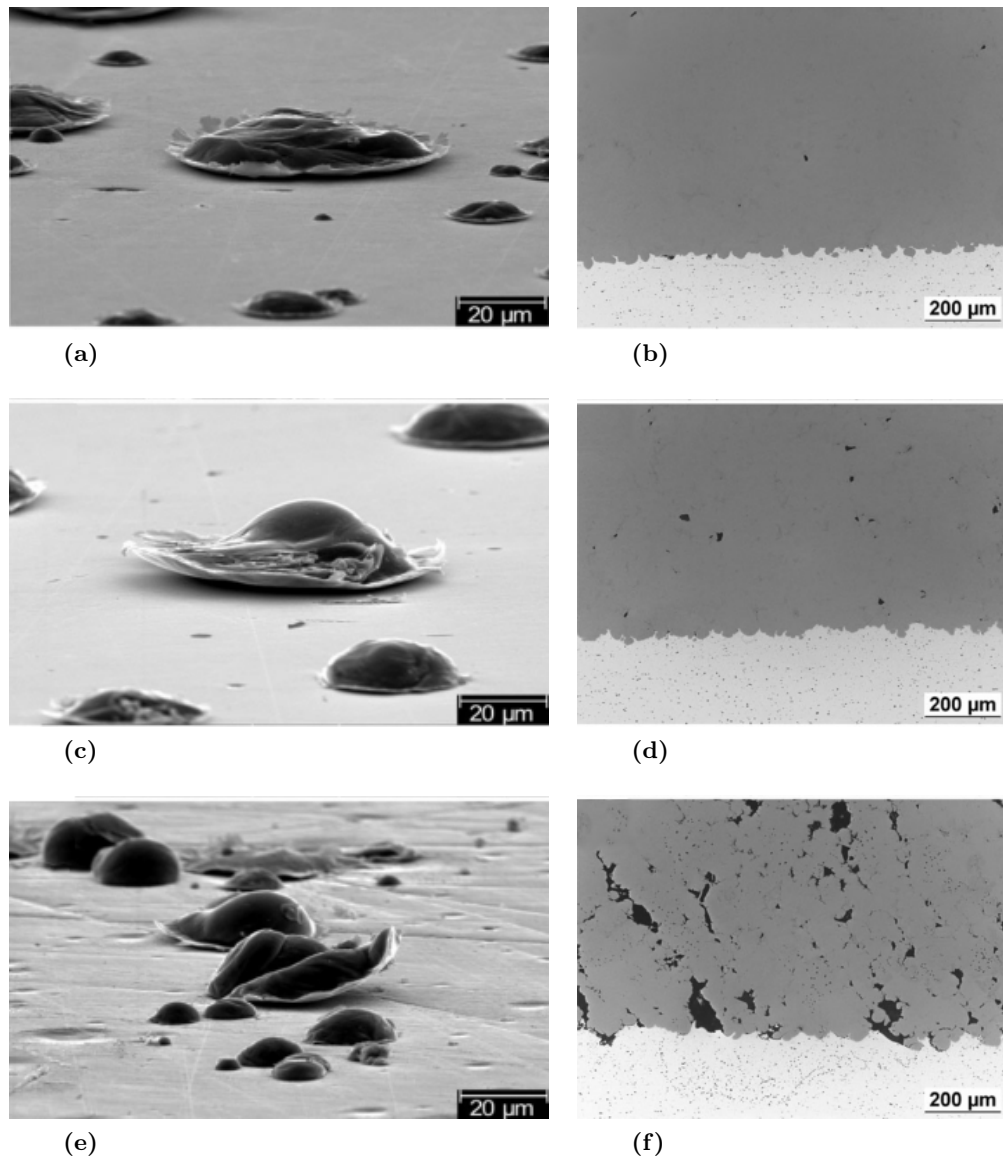


Figura 2.28. Morfologie d'impatto ottenute tramite wipe test con particelle di titanio su substrato di acciaio con angolo di deposizione pari a (a) 90 °, (c) 70 °, (e) 45 °. Microstrutture di rivestimenti Cold Spray di titanio su substrato di AlMg₃ ottenuti con angolo di deposizione pari a (b) 90 °, (d) 70 °, (f) 45 °. Deposizioni effettuate con l'impianto Kinetiks® 8000 a temperatura di processo di 1000 °C e pressione di 4 MPa.

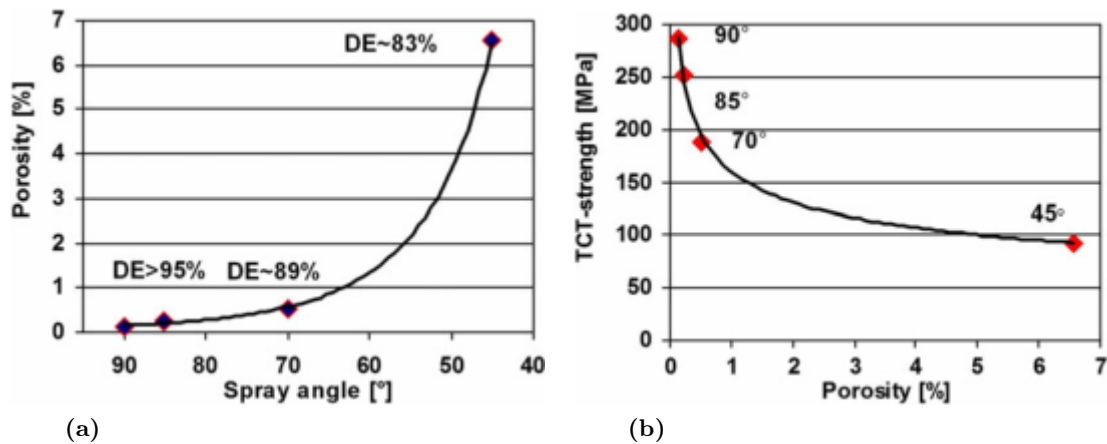


Figura 2.29. (a) Porosità e (b) resistenza a coesione (prova TCT) dei rivestimenti Cold Spray per differenti angoli di deposizione. I dati si riferiscono alla deposizione di polveri di titanio con gas azoto a 1000 °C e 4 MPa, impianto Cold Spray Kinetiks® 8000.

forma alle particelle adiacenti colmando gli interstizi. A 70 °, Figura 2.28d, la porosità è dello 0.3 % e qualche difetto appare nella micrografia. A 45 °, invece, la microstruttura diventa colonnare e allineata lungo la direzione di spruzzatura, con grandi pori anch'essi allineati (Figura 2.28f). La porosità in quest'ultimo rivestimento è maggiore del 6 %.

Il grafico di Figura 2.29a riporta la porosità dei rivestimenti in funzione dell'angolo di deposizione. La porosità riscontrata fino ad un angolo di deposizione di 75 ° può essere ancora tollerabile perché inferiore all'1 % in volume; oltre i 70 ° di angolazione, invece, la porosità aumenta rapidamente. Nel grafico sono indicate anche le DE ottenute per i diversi angoli di deposizione. Come si può notare la DE è molto elevata (> 95 %) e rimane tale anche quando la deposizione avviene a 45 ° rispetto al substrato, contrariamente a quanto osservato nell'esempio precedente con il rame. Il motivo sta nell'insieme di parametri che interessa quest'ultima deposizione di titanio: gas azoto a 1000 °C e 4 MPa all'ingresso dell'ugello sono condizioni estreme anche per i più moderni e potenti impianti Cold Spray, come il Kinetiks® 8000 della CGT, e garantiscono la saturazione della DE ed elevate proprietà meccaniche dei rivestimenti, anche con metalli difficilmente deformabili come il titanio [8].

L'incremento della porosità al diminuire dell'angolo di deposizione ha, tuttavia, l'effetto di abbassare notevolmente la resistenza a coesione di questi rivestimenti, come si vede dal grafico di Figura 2.29b. I pori, infatti, agiscono come concentratori di tensione promuovendo la formazione di cricche che portano al cedimento fragile. Inoltre riducono l'area netta resistente. Solo l'1 % di porosità prodotta da una deposizione a meno di 70 ° abbassa la resistenza meccanica del rivestimento del 50 %. Parte di questa porosità è causata dalla mancata adesione delle particelle su una frazione dell'interfaccia quando sono depositate a piccoli angoli di inclinazione, come è già stato evidenziato in Figura 2.28e.

2.4.6 Premiscelazione con polveri ceramiche

Nel §2.4.2 è stato descritto il *clogging*, un'otturazione dell'ugello di de Laval che si verifica durante la deposizione Cold Spray di alcune leghe. Questo fenomeno è favorito ad elevate temperature di processo e di conseguenza limita la possibilità di aumentare questo principale parametro per raggiungere la finestra di deposizione dei materiali più altoresistenziali. Un modo per arginare il problema, anche se parzialmente, è rappresentato dalla premiscelazione delle polveri metalliche con polveri ceramiche [35, 36]. In questo sottoparagrafo, quindi, non vengono descritte le caratteristiche dei rivestimenti cermets ottenuti con la tecnica Cold Spray, ma viene descritto il ruolo anti-otturazione delle particelle ceramiche durante la deposizione ed il loro effetto quando impattano contro il substrato e contro il rivestimento in crescita.

La funzione principale delle polveri ceramiche che compongono la miscela è quella di mantenere pulito l'ugello al suo interno, permettendo così di aumentare la temperatura del gas vettore, con tutti i benefici che questo comporta, senza incorrere nel fenomeno del *clogging*. Le particelle ceramiche prevengono l'adesione delle particelle metalliche alle pareti interne dell'ugello, erodendo qualsiasi tipo di deposito si formi su di esse. Infatti, mentre alcuni metalli rammoliscono alle temperature di processo solitamente impiegate nel Cold Spray, i ceramici hanno temperature di fusione molto più elevate e sono anche molto più duri. Inoltre il comportamento fragile, che esclude a priori la possibilità di subire deformazioni plastiche, non permette loro di costituire un rivestimento Cold Spray se non assieme ad un materiale duttile.

A questo proposito, le polveri ceramiche danno anche il vantaggio di "attivare" la superficie del substrato mantenendola pulita e rompendo l'eventuale strato di ossido presente, urtando elasticamente contro di esso durante la deposizione. Ciò equivale ad una sorta di sabbiatura contemporanea alla deposizione del metallo che può facilitare l'adesione del primo strato di particelle metalliche. Successivamente, però, questo fenomeno entra in competizione con l'erosione del rivestimento ad opera delle stesse particelle ceramiche. Ciò nonostante, il *peening effect* con cui agiscono queste polveri ceramiche aumenta la deformazione plastica delle particelle che hanno aderito, compattando il rivestimento, diminuendo perciò la porosità ed aumentandone la durezza per il maggior incrudimento subito.

Il problema fondamentale nella premiscelazione con polveri ceramiche, quando lo scopo non è ottenere dei rivestimenti compositi ma bensì prevenire il *clogging*, è che tali polveri rimangono in parte intrappolate all'interno del rivestimento. Specialmente quando il metallo è molto duttile, la quantità di materiale ceramico depositata può essere notevole e assolutamente indesiderata. Un esempio di questo inconveniente è presentato nelle micrografie di Figura 2.30 relative a rivestimenti di polveri $\text{Ni20Cr}+30\text{Al}_2\text{O}_3$ depositate con gas azoto a $700\text{ }^\circ\text{C}$ e 3.7 MPa . Le polveri di Ni20Cr causano, se spruzzate da sole, l'otturazione dell'ugello già a $600\text{ }^\circ\text{C}$ per cui la premiscelazione con polveri di ossido di alluminio risulta un buon compromesso per depositarlo a temperature maggiori. Tuttavia, è evidente dalle

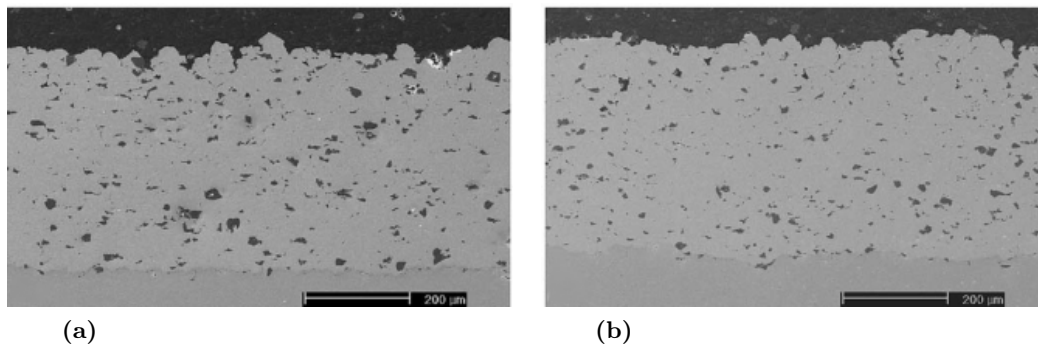


Figure 2.30. *Microstruttura di rivestimenti Cold Spray ottenuti con polveri (a) $Ni_{20}Cr+30Al_2O_3$ ($-45+22 \mu m$) e (b) $Ni_{20}Cr+30Al_2O_3$ ($-22+5 \mu m$) con gas azoto a $700 \text{ }^\circ C$ e 3.7 MPa .*

micrografie che molta dell'allumina aggiunta finisce nel rivestimento. Il confronto tra le due suggerisce, però, che polveri ceramiche di granulometria inferiore possono essere facilmente deviate e rallentate dalla *bow shock*, avendo così meno probabilità di entrare a far parte del rivestimento. Il contenuto di allumina nei rivestimenti stimato dall'analisi di immagini è, infatti, del 6.4 % in volume per quello di Figura 2.30a, ottenuto con polveri $Ni_{20}Cr+30Al_2O_3$ ($-45+22 \mu m$), e del 5.2 % per quello di Figura 2.30b, ottenuto con $Ni_{20}Cr+30Al_2O_3$ ($-22+5 \mu m$).

Metodi più efficaci per risolvere il problema dell'otturazione riguardano l'utilizzo di nuovi ugelli a base di SiC, muniti di sistema di raffreddamento ad aria o ad acqua. La composizione di questi ugelli riduce la compatibilità chimica con il materiale delle polveri, che spesso nel Cold Spray è metallico, mentre il fluido refrigerante mantiene bassa la temperatura dell'ugello, sfavorendo la formazione di depositi sulle sue pareti interne. Recentemente questo tipo di soluzioni hanno permesso di esplorare la deposizione Cold Spray di IN718, eliminando il precedente problema del *clogging* associato a questo materiale [68].

Capitolo 3

Materiali e metodi

Il seguente Capitolo elenca le tecniche e gli strumenti utilizzati per la caratterizzazione delle polveri, del substrato e dei rivestimenti. Contiene inoltre la descrizione dell'impianto Cold Spray utilizzato per le deposizioni. Gli ultimi due paragrafi, infine, presentano la caratterizzazione delle polveri e del substrato, comprensiva di micrografie e prove di durezza Vickers.

3.1 Tecniche e strumenti di caratterizzazione

La morfologia e la microstruttura di polveri, substrati e rivestimenti è stata osservata e fotografata tramite il microscopio ottico (LOM) DM6000M (Leica) ed il microscopio a scansione elettronica (SEM) VEGA TS 5130 LM (Tescan). La superficie del substrato caratterizzata è quella longitudinale normale al piano di laminazione, mentre per i rivestimenti si tratta della sezione trasversale alla direzione di passata. Ad eccezione di un solo campione, ottenuto adagiando le polveri direttamente su nastro adesivo, tutti i campioni sono stati osservati dopo le seguenti operazioni preliminari:

Inglobamento in resina termoidurente: si è ottenuto un cilindretto di 30 mm di diametro e 10–15 mm di altezza che lascia affiorare il campione su una delle due facce piane. Ciò agevola la manipolazione e le successive fasi di preparazione.

Levigatura: la superficie da esaminare è stata spianata con carte abrasive di granulometria decrescente per ovviare alla scarsa profondità di campo del microscopio ottico. Per le polveri sono state utilizzate le carte abrasive con numero di grana 400, 600, 800 e 1200; per substrati e rivestimenti sono state utilizzate anche le carte con numero di grana 80, 120 e 240 oltre a quelle già elencate.

Lucidatura meccanica: la superficie del campione è stata lucidata con una serie di panni morbidi intrisi di una sospensione di polvere di diamante in un liquido lubrificante. Dimensioni delle particelle abrasive successivamente di 6, 3 e 1 μm .

Attacco chimico: quando indicato nella didascalia della micrografia, la superficie da esaminare è stata strofinata con un panno imbevuto di una soluzione acida, provocando la

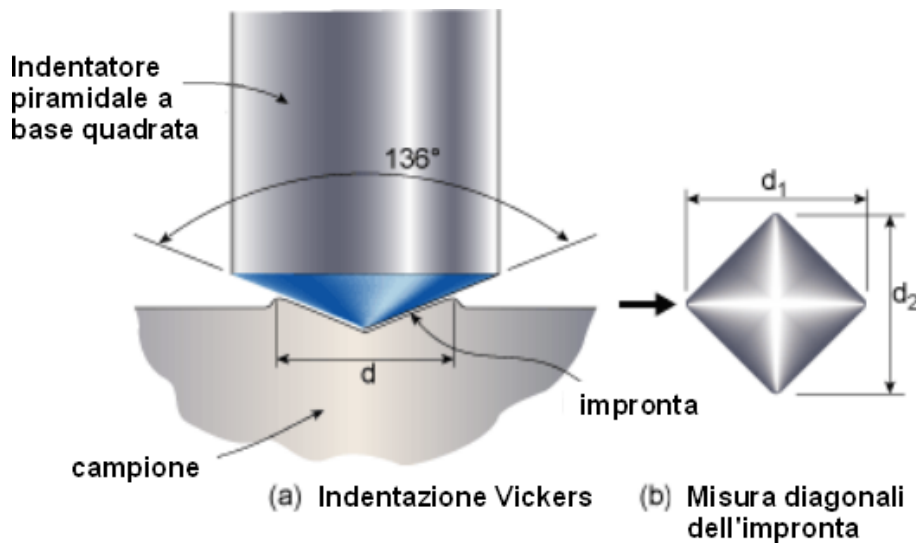


Figura 3.1. Caratteristiche geometriche e procedura della prova di microdurezza Vickers.

preferenziale corrosione del bordograno, per ottenere un miglior contrasto dell'immagine. Per le polveri è stata preparata la soluzione $92\text{HCl}-5\text{H}_2\text{SO}_4-3\text{HNO}_3$ (Kalling n. 2) mentre per substrati e rivestimenti la soluzione $97\text{HCl}-2\text{H}_2\text{SO}_4-1\text{HNO}_3$. Dopo l'attacco chimico e subito prima dell'osservazione al microscopio la superficie del campione è stata lavata abbondantemente con acqua deionizzata.

Il campione di polveri Wasp1 ($-45+20\ \mu\text{m}$) è stato ottenuto tramite setacciatura (mesh 625) di parte del lotto originale di polveri Waspaloy, denominato Wasp1. Le polveri premiscelate 70 wt% Wasp1 ($-45+15\ \mu\text{m}$) + 30 wt% Al_2O_3 ($-22+6\ \mu\text{m}$) sono state ottenute tramite miscelazione meccanica per 150 minuti. Le curve granulometriche delle polveri sono state ricavate dall'analisi di immagini con il software SPIP (Scanning Probe Image Processor) v4.6.0 che permette di misurare l'area di ogni particella fotografata e ricavare il suo diametro nell'ipotesi di forma perfettamente sferica. Il campione utilizzato per l'acquisizione delle immagini è stato ottenuto disperdendo le polveri asciutte su di un vetrino di silicio tramite leggere vibrazioni. Le immagini sono state poi acquisite al microscopio ottico mantenendo sempre costanti l'ingrandimento, le impostazioni di illuminazione ed il contrasto.

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. Il test effettuato è la prova di microdurezza Vickers, che consiste nella misura delle diagonali dell'impronta quadrata impressa sulla superficie del materiale da un indentatore piramidale spinto da un carico prestabilito. La Figura 3.1 mostra la geometria dell'indentatore e le fasi della prova. Il valore di durezza Vickers è ricavato dalla misura delle diagonali dell'impronta tramite l'equazione 3.1:

$$HV = \frac{P}{A_{ind}} = 1.8544 \cdot \frac{P}{d^2} \quad , \quad (3.1)$$

dove P è il carico applicato al punzone in kgf, A_{ind} è l'area dell'impronta di indentazione e d è la media delle diagonali, misurate tramite microscopio, ottico in mm. La grandezza dell'impronta, quando il carico è applicato, è diversa da quella dopo la rimozione del carico a causa del ritiro elastico. Tale ritiro causa, ovviamente, l'accorciamento di entrambe le diagonali. L'indice di durezza calcolato tramite l'equazione 3.1 si basa sulle dimensioni dell'impronta dopo recupero elastico, il quale è proporzionale alla dimensione dell'impronta per indentazioni geometricamente simili. L'indice perciò è considerato in generale indipendente dal carico applicato.

Le polveri sono state sottoposte alla prova con carichi di 15 e 25 gf. Con carichi così bassi l'impronta è certamente contenuta all'interno del perimetro della particella e si evita così di tenere conto del possibile contributo della resina epossidica in cui le polveri sono inglobate. Per la stessa ragione si è utilizzato sempre un carico di 25 gf nel caso dei rivestimenti. La scelta è stata obbligata anche dall'esigenza di ottenere misure di durezza perfettamente confrontabili con quelle delle polveri e dalla necessità di avere impronte di indentazione contenute interamente all'interno delle particelle metalliche, per non risentire del contributo delle particelle di allumina nei rivestimenti di polveri premiscelate. In questo modo, inoltre, è stato possibile correlare correttamente le misure di durezza al grado di incrudimento delle particelle. Sul substrato sono stati utilizzati carichi pari a 15, 25 e 100 gf. Il tempo di permanenza del carico d'indentazione è stato fissato a 10 s per tutti i campioni testati. Per ogni carico sono state effettuate 20 indentazioni, ottenendo dalle relative misure la media del valore di microdurezza Vickers e la relativa deviazione standard basata su $n - 1$ misure.

Le deposizioni Cold Spray sono state effettuate su substrati aventi superficie pari a 50×30 mm e ricoprendone un'area 40×20 mm. Lo spessore dei campioni rivestiti è stato misurato con un micrometro in sei punti diversi della superficie, calcolandone poi la media. Da questo valore si è sottratto lo spessore del substrato ottenendo lo spessore del rivestimento con la relativa deviazione standard basata su $n - 1$ misure. La forza di adesione dei rivestimenti di Wasp1 ($-45+20 \mu\text{m}$) è stata valutata tramite la prova di trazione effettuata con la macchina INSTRON 4507 di Figura 3.2 seguendo la normativa ASTM Standard C633. Questa normativa prevede l'uso di un provino di trazione composto dalle seguenti parti assemblate secondo lo schema di Figura 3.2:

Provino a bottone: costituisce il substrato rivestito su di una sola faccia. In Tabella 3.1 vengono presentate le caratteristiche dei provini a bottone utilizzati. La sabbiatura con Al_2O_3 36 mesh è effettuata su entrambe le facce per migliorare l'adesione della colla tramite un incremento della rugosità superficiale.

Codoli filettati: i due codoli servono a permettere l'aggancio del provino alla macchina di trazione e l'applicazione del carico per l'esecuzione della prova. La Tabella 3.2 riassume le caratteristiche geometriche dei codoli adoperati e le operazioni di sabbiatura e sgrassaggio effettuate su di essi. Anche in questo caso la sabbiatura 36 mesh è utilizzata per favorire l'incollaggio tra le parti.

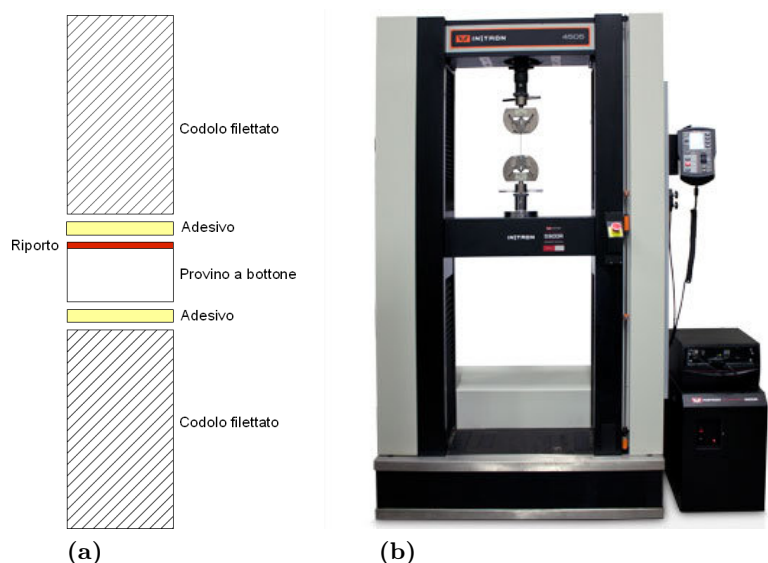


Figura 3.2. (a) Schema provino di trazione utilizzato per misurare la resistenza di adesione; (b) macchina di trazione INSTRON 4507.

Tabella 3.1. Caratteristiche dei provini a bottone usati per la prova di adesione.

Provini a bottone	
Diametro	25.27 ± 0.13 mm
Materiale	Waspaloy
Sabbiatura	Al_2O_3 36 mesh
Sgrassaggio	Ultrasuoni in acetone per 10 min

Adesivo: permette di incollare tra loro il provino a bottone rivestito e i due codoli creando così il provino composto da sottoporre alla prova di trazione. L'adesivo utilizzato è un film di resina epossidica-poliammidica che rispetta i requisiti della specifica A50TF175 CI.A. Dopo conservazione ad una temperatura ≤ 29 °C in ambiente privo di umidità, l'adesivo è ritagliato in dischetti di diametro compreso tra 22.5 mm e 24.0 mm e utilizzato ad una temperatura non inferiore a 16 °C maneggiandolo con guanti in lattice o vinile puliti. Le proprietà dell'adesivo sono presentate schematicamente in Tabella 3.3.

Sempre secondo la normativa ASTM Standard C633 l'assemblaggio dei provini è avvenuta nelle seguenti fasi:

1. Allineamento e montaggio dei costituenti il provino sull'attrezzo di assemblaggio. Si

Tabella 3.2. Caratteristiche dei codoli filettati usati per la prova di adesione.

Codoli filettati	
Diametro	25.27 ± 0.13 mm
Materiale	AISI 410 ricotto
Sabbiatura	Al_2O_3 36 mesh
Sgrassaggio	Ultrasuoni in acetone per 10 min

Tabella 3.3. *Caratteristiche dei codoli filettati usati per la prova di adesione.*

Adesivo	
Diametro	22.5 ÷ 24.0 mm
Materiale	Resina epossidica-poliammidica
Densità (Kg/m ²)	0.269 ÷ 0.317
Tensione di rottura (MPa)	60
Formato	Film

applica una coppia di 4.0 ÷ 4.5 Nm alle 4 viti di serraggio dell'attrezzo, utilizzando una chiave dinamometrica. Viene così fissata la struttura del provino.

2. L'attrezzo di assemblaggio, contenente tre provini preparati secondo le istruzioni precedenti, viene posto in forno per la polimerizzazione dell'adesivo. Il ciclo termico consiste nel riscaldamento in aria a 175 °C e permanenza a tale temperatura per un tempo totale di 105 min, raffreddamento in forno a sportello chiuso fino ad una temperatura minore di 50 °C.
3. Rimozione dell'adesivo in eccesso utilizzando una lama affilata o un utensile rotante con un cilindro di gomma abrasiva.
4. Verifica dell'assenza di danneggiamento del riporto.

L'adesione dei rivestimenti di polveri premiscelate 70 wt% Wasp1 (−45+15 μm) + 30 wt% Al₂O₃ (−22+6 μm) è stata invece valutata sottoponendo l'interfaccia rivestimento/substrato a numerose indentazioni Vickers, con carico di 200 gf per 10 s e alla successiva osservazione al microscopio ottico.

3.2 Impianto Cold Spray

Nonostante sia basato su di un sistema semplice che consiste nell'espandere una miscela di gas preriscaldato e polveri attraverso un ugello di de Laval, le temperature e le pressioni coinvolte nel processo Cold Spray richiedono una strumentazione molto sofisticata che garantisca sicurezza e stabilità oltre ad una lunga vita utile in esercizio.

L'impianto Cold Spray installato presso i laboratori Veneto Nanotech di Marghera (VE) è il Kinetiks[®]4000/47 sviluppato dalla ditta svizzera Sulzer Metco AG. L'impianto completo è presentato in Figura 3.3. Si tratta di un modello stazionario commerciale utilizzato sia in ambito di ricerca che a livello industriale. Attualmente sono installati circa 50 impianti simili al mondo, soprattutto nel centro Europa e negli Stati Uniti. Sebbene oramai sorpassato da modelli con prestazioni migliori in termini di pressione e temperatura di esercizio (ad esempio il Kinetiks[®]8000 della stessa casa), questo impianto resta comunque un punto di riferimento nel settore della ricerca sia accademica che industriale.



Figura 3.3. *Impianto Kinetiks® 4000/47 installato presso i laboratori Veneto Nanotech a Marghera (VE).*

L'intero impianto Cold Spray è installato in un'apposito locale che garantisce la sicurezza dell'ambiente di lavoro grazie ad un efficiente impianto di aspirazione e filtraggio che limita la dispersione delle particelle che non aderiscono al substrato.

Lo schema di Figura 3.4 presenta i singoli componenti dell'impianto ed il tragitto che il gas deve compiere attraverso di essi fino alla deposizione di polveri sul componente: l'azoto viene conservato in fase liquida in appositi serbatoi (*tank*) grazie a specifici sistemi di tipo criogenico (*pressure booster*); successivamente è fatto evaporare ed è trasportato in fase gassosa ad elevata pressione e portata al sistema di controllo (*control cabinet*), ovvero l'interfaccia che consente all'operatore di impostare i diversi parametri di processo (flussi, pressione, temperatura). Una percentuale del gas di trasporto superiore al 90 % viene riscaldata a temperature di circa 500–800 °C (*gas heater*) e successivamente convogliata all'ugello (*spray nozzle*). La restante parte di gas, mantenuta a temperatura ambiente, viene fatta passare attraverso un serbatoio di polveri (*powder feeder*) dal quale aspira la polvere grazie ad un tubo di Venturi e la trasporta separatamente fino alla pistola. Nella precamera, all'entrata dell'ugello, i due flussi si incontrano e le polveri vengono proiettate a velocità comprese tra Mach 2 e Mach 3 sul substrato grazie all'espansione del flusso di gas riscaldato attraverso l'ugello di de Laval. Le polveri ed il gas caldo rimangono a contatto solo per pochi centimetri all'interno dell'ugello garantendo che la temperatura del materiale da depositare non vada oltre 200–300 °C circa. Di seguito gli elementi fondamentali dell'impianto Kinetiks® 4000/47 vengono descritti singolarmente:

Alimentazione gas (*Gas supply system*): si tratta di un sistema di conservazione di azoto liquido e di pompaggio sviluppato dalla Linde Gas Company in grado di fornire una portata di azoto pari a 120 m³/h ad una pressione stabile di 5 MPa. Oscillazioni

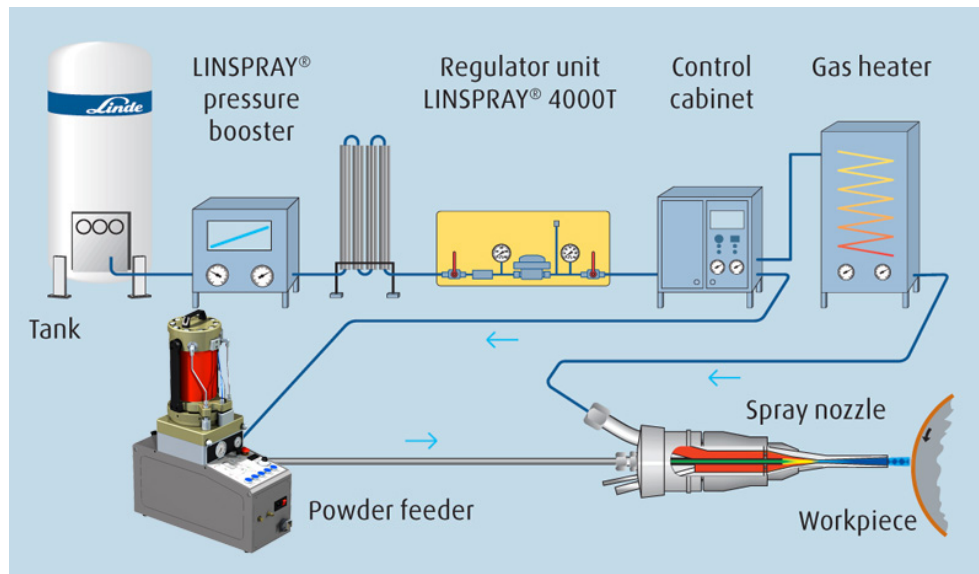


Figura 3.4. Schema dettagliato dell'impianto stazionario Cold Spray con serbatoio di gas azoto.

di pressione causano, infatti, una variazione della quantità di polveri spruzzate dalla pistola con conseguente disuniformità nello spessore del rivestimento. In questo modo il Kinetiks®4000/47 è in grado di accelerare fino a velocità Mach 3 una quantità di polvere che va dai 5 ai 10 kg/h. Questi valori sono basati su di un ugello di de Laval avente diametro della gola pari a 2.7 mm, dato che la minima sezione limita in ultima analisi il flusso massimo ottenibile in un impianto Cold Spray.

Sistema di controllo (*Control cabinet*): permette di impostare la temperatura del gas all'entrata dell'ugello; anche la sua portata o la sua pressione si possono impostare a seconda che l'impianto venga utilizzato in modalità *controllo di portata* o *controllo di pressione*; il flusso di gas secondario che passa attraverso il feeder può essere regolato in termini di portata o di frazione percentuale rispetto al flusso ordinario. Inoltre, l'operatore può cambiare la velocità di rotazione del disco del feeder (in rpm) ovvero la quantità di polveri iniettate nel flusso secondario. L'impostazione dei parametri di processo, come anche l'avvio o l'arresto dei flussi, avviene in maniera estremamente semplice attraverso il comodo schermo touch-screen da tredici pollici. Dallo schermo si può, inoltre, monitorare la temperatura e la pressione del gas lungo tutto il percorso fino all'uscita ed eventualmente registrare l'evoluzione dei parametri di processo durante il funzionamento. Perdite accidentali di gas dai tubi sono automaticamente segnalate nella loro precisa posizione cosicché si possa provvedere subito allo spegnimento della macchina, se necessario.

Riscaldatore (*Gas heater*): il riscaldatore Linspray® ha una potenza di 30 kW e permette di scaldare il gas fino alla temperatura massima di 700 °C. Tale limite è imposto dal materiale di cui sono costituite le resistenze all'interno del riscaldatore stesso che non può andare oltre gli 800 °C a 3.5 MPa. Per motivi di sicurezza il sistema di con-

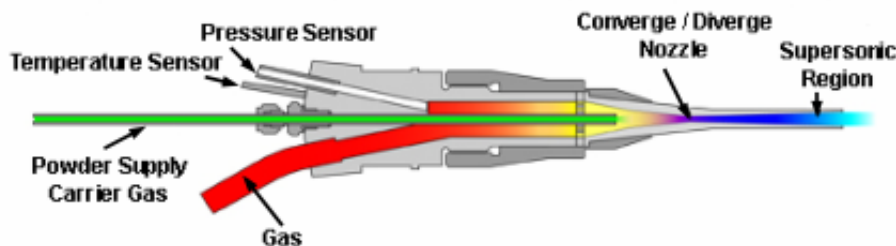


Figura 3.5. Schema della pistola Cold Spray.

trolo monitora costantemente la temperatura delle resistenze, del gas e la pressione di quest'ultimo.

Contenitore polveri (*Powder feeder*): aggiunge le polveri nella precamera della pistola tramite un flusso di gas non riscaldato, ma ad elevate pressioni. La velocità di iniezione delle polveri è un parametro molto importante in quanto influenza l'omogeneità di spessore del rivestimento. Il contenitore polveri prevede inoltre la possibilità di un preriscaldamento delle polveri fino a 70 °C per deumidificarle e migliorare così la loro scorrevolezza. Il feeder può contenere fino a 4 dm³ di polvere garantendo tempi di deposizione continua superiori a 4 h. La ricarica avviene in soli 2–3 minuti, mentre la pulizia per il cambio di materiale da depositare richiede al massimo 15 minuti.

Pistola (*Spray nozzle*): L'ultimo modulo del sistema è la pistola con ugello di de Laval, rappresentata in Figura 3.5, in cui confluiscono il flusso principale di gas riscaldato ed il flusso secondario con le polveri. La Active-Jet[®]4000 possiede un riscaldatore di potenza pari a 17 kW, in grado di portare il gas preriscaldato alla massima temperatura di 800 °C. È grazie a questo secondo stadio che si riesce a stabilizzare la temperatura abbastanza agevolmente e a garantire il raggiungimento delle condizioni operative in tempi brevi. I limiti di temperatura e di pressione (4 MPa) sono imposti dal materiale costituente. L'ugello può essere costituito da un unico pezzo di WC/Co sinterizzato o, per depositare materiali bassofondenti come l'alluminio, di plastica. In questo lavoro sperimentale è stato utilizzato un innovativo ugello in SiC con sistema di raffreddamento coassiale ad aria compressa, visibile in Figura 3.6. La geometria adottata per gli ugelli è la Type 24 MOC perché finora ha dato i migliori risultati soprattutto con il rame, ma anche con tantalio e nichel. La movimentazione della pistola avviene grazie ad un braccio robotizzato antropomorfo a sei assi MOTOMAN HP20, la cui programmazione è gestita attraverso un sistema di controllo industriale MOTOMAN NX100.

3.3 Polveri

Già è stata discussa l'importanza della caratterizzazione delle polveri negli studi concernenti rivestimenti Cold Spray: densità, dimensione, morfologia e topografia di superficie risultano infatti variabili fondamentali nella determinazione della velocità di impatto e



Figura 3.6. Ugello di de Laval Type 24 MOC in SiC (sopra) con il relativo sistema di raffreddamento ad aria compressa (sotto).

nella conseguente efficienza di deposizione. Inoltre conoscere la composizione chimica, specie della superficie, la macrostruttura e microstruttura del materiale costituente e la sua durezza, che dipende dai fattori precedenti, fornisce importanti indizi sulla possibilità di raggiungere la velocità critica di adesione. Per questo motivo l'analisi effettuata sulle polveri risulta particolarmente importante nella comprensione ed ottimizzazione di un processo di deposizione Cold Spray.

L'analisi delle polveri in superlega Waspaloy utilizzate per questa ricerca è costituita da un'indagine metallografica che comprende le micrografie ricavate dal microscopio ottico e da quello elettronico a scansione, da un'indagine sulla distribuzione granulometrica tramite elaborazione d'immagini e dalle prove di microdurezza Vickers. Il campione di polveri in Waspaloy, fornito dalla LPW Technology Ltd ed ottenuto tramite atomizzazione in gas inerte, è da qui in poi denominato Wasp1 ed ha una distribuzione granulometrica dichiarata di $-45 + 15 \mu\text{m}$. La composizione è presentata in Tabella 3.4.

Tabella 3.4. Composizione chimica delle polveri Wasp1.

Elemento	Ni	Cr	Fe	Co	Si	
%wt	45 ÷ 67	10 ÷ 23	0 ÷ 22	0 ÷ 20	0 ÷ 12.5	
Elemento	Mo	W	Al	B	Ta	Nb
%wt	0 ÷ 12	0 ÷ 10	0 ÷ 9	0 ÷ 5	0 ÷ 5	0 ÷ 3

3.3.1 Distribuzione granulometrica

La distribuzione dimensionale delle polveri Wasp1 è presentata in Figura 3.7 in termini di frequenza percentuale relativa. Come si può notare la distribuzione dei diametri delle particelle caratterizzate è chiaramente gaussiana, come ci si aspetta per polveri prodotte tramite atomizzazione, ed è conforme a quanto dichiarato dal produttore.

Le polveri setacciate a partire dal campione precedente Wasp1 sono denominate da qui in avanti Wasp1 ($-45 + 20 \mu\text{m}$). L'analisi del campione di polveri setacciate tramite il software SPIP ha permesso di ottenere la distribuzione granulometrica di Figura 3.8. Da questa si evince che la setacciatura ha avuto l'effetto desiderato dato che ha ridotto drasticamente l'ammontare di particelle aventi diametro equivalente $\leq 20 \mu\text{m}$ oltre ad una piccola frazione di polveri avente diametro leggermente superiore.

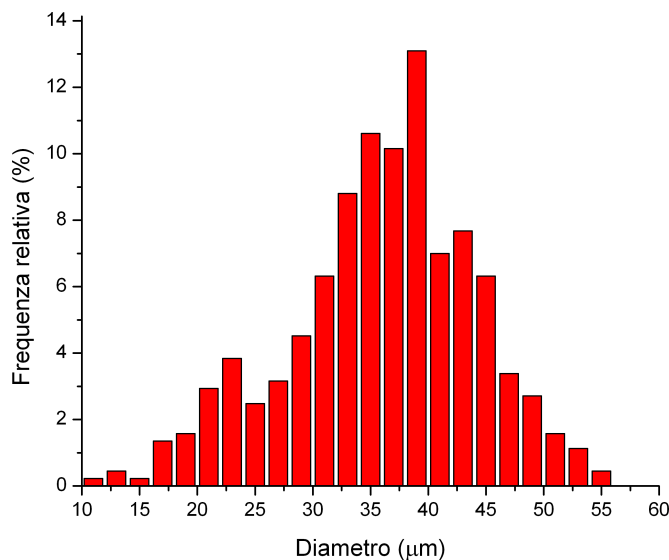


Figura 3.7. Distribuzione granulometrica polveri Wasp1 ($-45 + 15$).

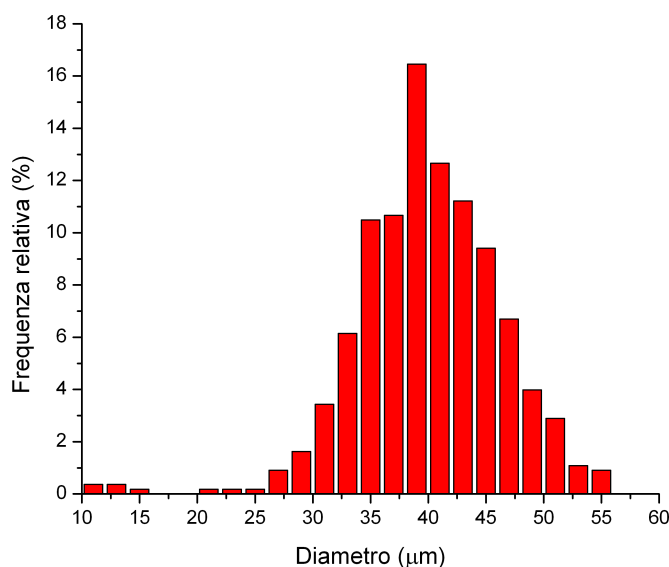


Figura 3.8. Distribuzione granulometrica polveri Wasp1 ($-45 + 20$).

3.3.2 Morfologia e microstruttura

La velocità di volo e di impatto su substrato delle particelle spruzzate con un ugello di de Laval, dipende anche dalla forma e dalla topografia di superficie delle stesse particelle.

Queste, a loro volta, dipendono dal processo produttivo scelto per la loro fabbricazione ed influenzano fortemente il risultato della deposizione Cold Spray. È senza dubbio importante, quindi, analizzare queste caratteristiche per le polveri Wasp1 al microscopio ottico ed elettronico.

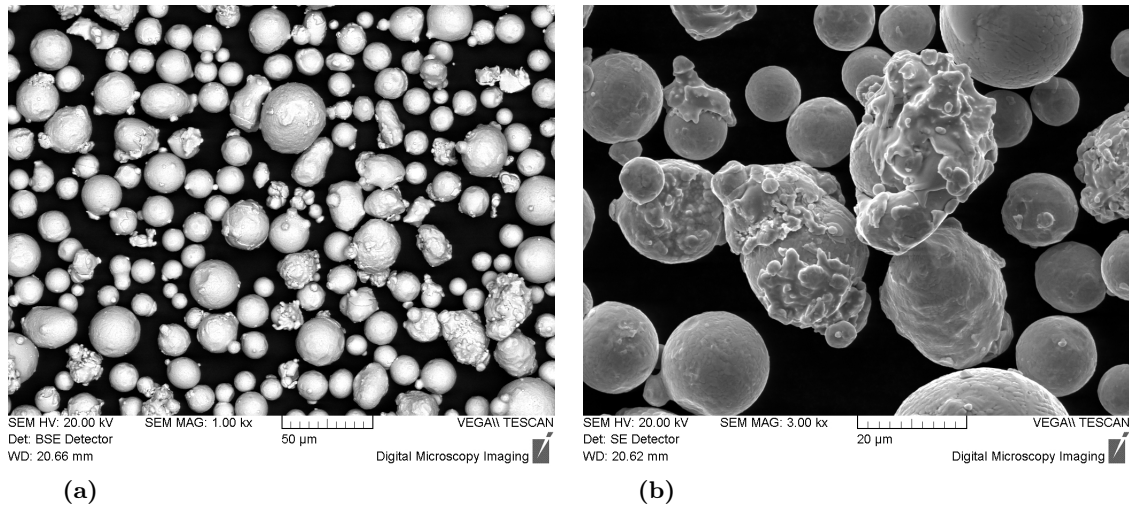


Figura 3.9. *Polveri Wasp1, (a) BSE detector; (b) SE detector. SEM.*

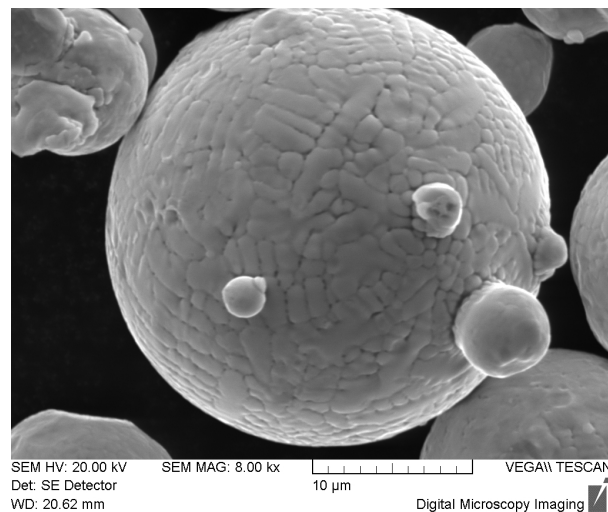


Figura 3.10. *Polveri Wasp1, SE detector, SEM.*

Dalla micrografia di Figura 3.9a è possibile innanzitutto apprezzare l'elevata sfericità delle polveri Wasp1 e l'assenza di difettosità macroscopiche. L'immagine è stata ottenuta rivelando i soli elettroni retrodiffusi per cui risulta evidente anche la notevole omogeneità composizionale della lega: l'unica fase visibile è la fase γ , matrice di nichel fcc contenente gli altri elementi in soluzione solida. La sfericità e l'omogeneità di composizione sono caratteristiche peculiari delle polveri ottenute tramite atomizzazione.

La micrografia di Figura 3.9b, ottenuta agli elettroni secondari, mostra due particelle con morfologia irregolare. Questo tipo di difetto è comune ed è originato dallo scontro

delle particelle, quando sono ancora allo stato liquido, e dalla loro successiva rapida solidificazione durante l'atomizzazione. Inoltre questo processo, quando effettuato in gas inerte, non causa alcuna ossidazione superficiale com'è possibile vedere dalla stessa micrografia. Ad ingrandimento superiore, si può notare la fine microstruttura dendritica delle polveri in Figura 3.10, dovuta all'elevatissima velocità di raffreddamento cui è sottoposta la vena di metallo liquido frantumata dal getto di gas inerte. Anche dalla Figura 3.11 risulta evidente la struttura di solidificazione dendritica delle polveri.

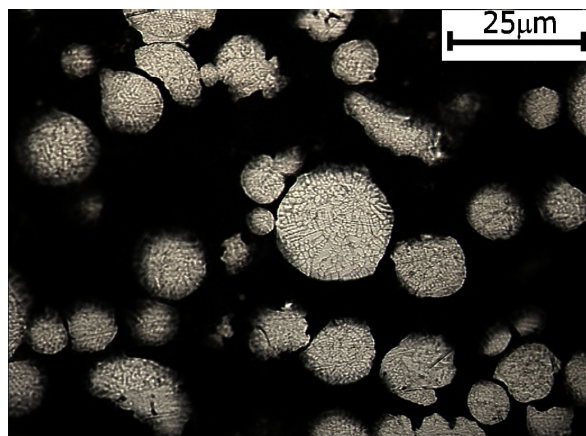


Figura 3.11. *Polveri Wasp1, attacco acido per 20 s, LOM.*

3.3.3 Microdurezza

Più duttile è una particella di polvere, maggiore è la sua capacità di deformarsi sotto pressione. È evidente, quindi, come al diminuire delle proprietà meccaniche, ed in particolare della durezza, non solo venga facilitato l'*adiabatic shear instability* all'impatto con il substrato, ma anche aumenti la possibilità che la particella si adatti alla forma di quelle che la circondano, colmando le microcavità esistenti tra particelle durante l'accrescimento del rivestimento. Questa compattazione riguarda soprattutto le polveri più vicine al substrato, mentre non interessa le ultime che aderiscono, ovvero gli strati superficiali. I materiali fragili sono spesso anche molto duri, ma per essi il fenomeno dell'impaccamento sotto pressione presenta un'eccezione nel meccanismo in quanto procede per effetto della rottura delle particelle e della successiva redistribuzione di quelle più minute secondo un impilaggio più efficiente.

I risultati della prova di microdurezza Vickers effettuata sulle polveri Wasp1 sono visibili in Tabella 3.5.

Tabella 3.5. *Microdurezza Vickers delle polveri Wasp1.*

Carico ind. (gf)	Tempo ind. (s)	HV (kgf/mm ²)	Dev. st. (kgf/mm ²)
15	10	363	29
25	10	328	23

Tenendo conto della variabilità della composizione e dei trattamenti termici di solubilizzazione e invecchiamento, per una superlega commerciale Waspaloy i valori di durezza Vickers sono compresi nell'intervallo $300 \div 400$ HV. Le polveri Wasp1 manifestano una durezza che entra nell'intervallo citato pur non avendo subito alcun trattamento termico e non possedendo, quindi, alcuna fase precipitata indurente. Ciò è confermato anche dall'osservazione al microscopio ottico ed elettronico nel § 3.3.2 a pagina 72.

Il valore di durezza riscontrato è quindi superiore alle aspettative considerando che l'unica fase costituente le polveri è la fase γ , indurita per soluzione solida dai numerosi elementi alliganti. La struttura a grani molto fini, derivante dal rapido raffreddamento durante il processo di atomizzazione, probabilmente influisce nel valore di durezza ottenuto. Tuttavia, bisogna anche considerare che le misure di durezza su polveri sono solitamente soggette ad una notevole dispersione a causa della loro scarsa stabilità meccanica durante l'indentazione.

3.4 Substrato

Il meccanismo di adesione nel processo Cold Spray coinvolge non solo le polveri che andranno a costituire il rivestimento, bensì anche il materiale che si vuole rivestire, cioè il substrato. L'impatto ad alta velocità delle particelle metalliche, accelerate dal *gas carrier*, non solo causa l'ingente e repentina deformazione plastica delle stesse, ma anche una loro penetrazione nel substrato, che quindi viene anch'esso deformato. Se la velocità d'impatto è maggiore della velocità critica, caratteristica della coppia di materiali polveri/substrato, allora si ha l'adesione grazie al verificarsi di instabilità (*adiabatic shear instability*) che promuovono la formazione di *jets*, sintomo di un intimo legame instauratosi tra i due materiali. L'interfaccia è spesso caratterizzata anche da nano/micro vortici che danno vita a legami di tipo meccanico.

Le caratteristiche del substrato, quindi, sono tanto importanti quanto quelle delle polveri utilizzate, benché solo queste ultime rappresentino il vero parametro variabile su cui intervenire per ottimizzare il processo di deposizione. Nel caso specifico, infatti, il componente da riparare è una costante che non può essere modificata, perché costruito in modo tale da soddisfare già i requisiti necessari alla specifica applicazione cui è destinato. Conoscere la microstruttura del materiale da rivestire o riparare e misurarne le sue proprietà meccaniche, quale ad esempio la durezza, è di fondamentale importanza per poter correttamente interpretare i risultati della deposizione.

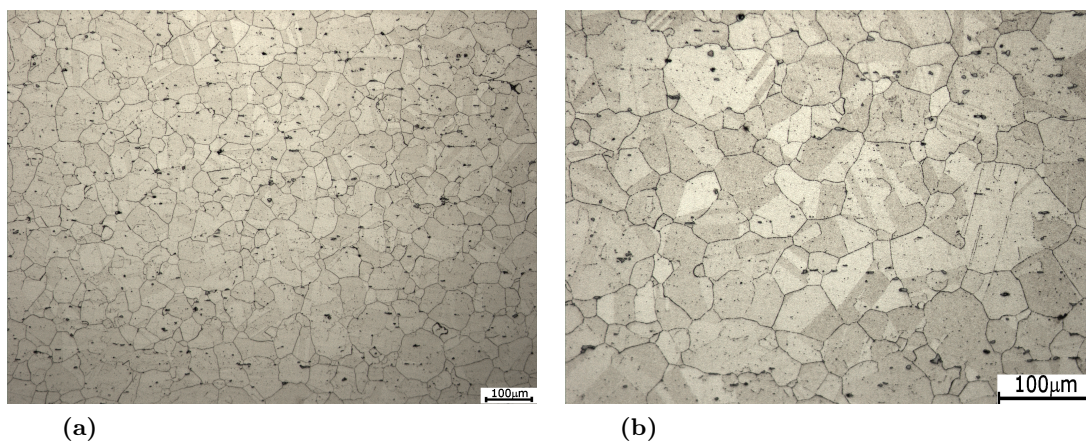
Di seguito viene presentata l'analisi metallografica della superlega Waspaloy, il substrato utilizzato in questo lavoro sperimentale per le prove di deposizione. Inoltre vengono esposti i risultati delle prove di microdurezza Vickers effettuate sulla lega. La composizione della lega Waspaloy è presentata in Tabella 3.6, mentre la Tabella 3.7 mostra le temperature ed i tempi dei trattamenti termici effettuati uno dopo l'altro su di essa.

Tabella 3.6. *Limite di composizione del substrato in superlega Waspaloy.*

Elemento	Ni	Cr	Fe	Co	Mo
%wt	52.7 ÷ 62.9	18 ÷ 21	0 ÷ 22	12 ÷ 15	3.5 ÷ 5.0
Elemento	Ti	Al	Si	Mn	Zr
%wt	2.60 ÷ 3.25	1 ÷ 2	0 ÷ 0.75	0 ÷ 0.5	0.02 ÷ 0.12
Elemento	C	Cu	S	B	
%wt	0.02 ÷ 0.10	0 ÷ 0.1	0 ÷ 0.02	0.003 ÷ 0.008	

Tabella 3.7. *Sequenza dei trattamenti termici effettuati dal produttore sulla superlega Waspaloy.*

Trattamento termico	Temperatura (°C)	Tempo (h)
Solubilizzazione	996	2
Stabilizzazione	843	4
Precipitazione	760	16

**Figura 3.12.** *Substrato Waspaloy, attacco acido per 60 s, LOM.*

3.4.1 Microstruttura

La Figura 3.12 mostra il campione in Waspaloy utilizzato per le deposizioni Cold Spray. L'attacco acido rende riconoscibile la grana equiassica fine ed omogenea e le diverse fasi presenti. Molti dei grani sono geminati, ovvero cristalli separati da un bordo ad elevato angolo di disallineamento, ma a più bassa energia interfacciale. Due cristalli geminati, avendo diverse orientazioni, presentano un bordo di separazione è meno evidente.

Per confronto con il marker si può dedurre che la distribuzione dimensionale dei grani cristallini sia compresa tra 30 e 70 μm circa. Queste dimensioni sono abbastanza ridotte e rappresentano una scelta comune per superleghe base nichel destinate alla produzione dei dischi della turbina a gas, sui quali vengono poi fissate le palette monocristalline, perché si predilige l'elevata resistenza statica (carico di rottura e carico di snervamento) e la resistenza a fatica oligociclica. I pericoli rappresentati dal creep e dalla propagazione

di cricche a caldo sono sicuramente di minor importanza per questi componenti dove la massima temperatura in esercizio difficilmente supera i 700 °C lungo il bordo esterno del disco. È risaputo che la resistenza statica di un metallo è inversamente proporzionale alla dimensione della sua grana cristallina, mentre la resistenza al creep è correlata ad essa da una proporzionalità diretta.

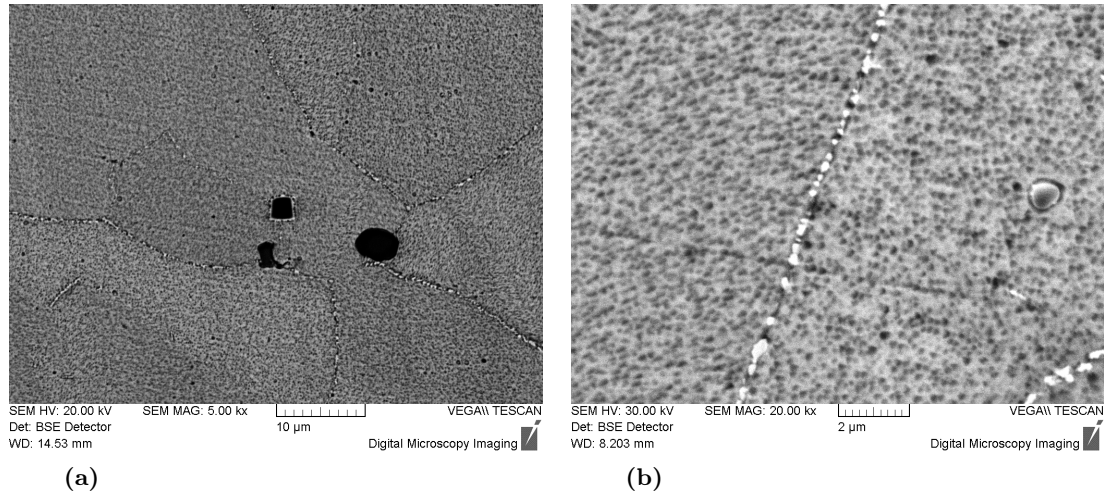


Figura 3.13. *Substrato Waspaloy, BSE detector, SEM*

L'ottenimento di una grana cristallina fine come quella qui osservata è ovviamente il risultato delle operazioni di deformazione plastica a caldo e a freddo, ma anche del successivo trattamento termico di solubilizzazione effettuato ad una temperatura inferiore a quella di solvus della fase γ' . Solitamente questa temperatura è compresa tra 1050 °C e 1200 °C ma il suo valore esatto dipende dalla precisa composizione chimica della fase. Dalla Tabella 3.7 si ricava che il trattamento è avvenuto a 996 °C per un tempo di 2 h, condizioni queste che non hanno sicuramente comportato la completa scomparsa della fase γ' . In particolare ci si riferisce alla fase γ' primaria, ovvero quella che precipita in seguito alla prima solidificazione della lega e che permane in essa con morfologia piuttosto grossolana. Durante un trattamento di solubilizzazione sub-solvus, tali cristalli di γ' primaria limitano fortemente il *coarsening* della fase γ permettendo di ottenere così una grana cristallina di dimensione contenuta.

Nella micrografia di Figura 3.13a si possono vedere tre precipitati γ' primari. All'interno di ogni grano è presente una notevole quantità di altri precipitati γ' molto più piccoli di quelli primari ovvero la fase γ' secondaria e la più piccola γ' terziaria, entrambe nucleate durante il raffreddamento che segue il trattamento di solubilizzazione. Il successivo trattamento di precipitazione porta la dimensione finale dei precipitati di γ' terziaria a 15–50 nm, mentre la γ' secondaria rimane dimensionalmente costante a 70–120 nm. Sono soprattutto questi precipitati, appena visibili al microscopio elettronico a scansione, i responsabili delle elevate caratteristiche meccaniche delle superleghe a base nichel.

La micrografia di Figura 3.13b evidenzia, lungo il bordo che separa due grani della fase

γ , alcuni piccoli carburi e boruri di colore chiaro che garantiscono a queste leghe anche un'ottima resistenza a creep. Tra i vari tipi possibili, i carburi che più frequentemente precipitano al bordograno hanno formula $M_{23}C_6$, dove con M s'intende Cr con maggior probabilità, ma anche Mo e Ti. I boruri sono del tipo M_3B_2 .

3.4.2 Microdurezza

Tabella 3.8. *Microdurezza Vickers del substrato in superlega Waspaloy.*

Carico ind. (gf)	Tempo ind. (s)	HV (kgf/mm ²)	Dev. st. (kgf/mm ²)
15	10	461	19
25	10	476	20
100	10	482	12

I valori di durezza Vickers per il substrato Waspaloy sono presentati in Tabella 3.8. Essi sono mediamente superiori a quelli delle polveri Wasp1 di un 35 % circa, e questo soprattutto perché, come osservato precedentemente, solo il substrato presenta la fase indurente γ' precipitata in seguito al trattamento termico di invecchiamento.

Capitolo 4

Ottimizzazione processo Cold Spray

Il seguente Capitolo affronta lo studio della realizzabilità di rivestimenti in Waspaloy tramite la tecnica Cold Spray. Ad ogni paragrafo corrisponde una delle fasi in cui è stato suddiviso il lavoro sperimentale:

1. Calibrazione dei parametri regolatori del flusso di polveri per ottenere rivestimenti di spessore omogeneo.
2. Identificazione delle problematiche concernenti la deposizione di polveri Waspaloy.
3. Studio dell'influenza dei principali parametri di processo sull'efficienza di deposizione (DE).
4. Caratterizzazione morfologica, microstrutturale e meccanica dei riporti ottenuti su substrati Waspaloy.

Per tutte le deposizioni è stato adoperato l'impianto Kinetiks[®]4000/47 in *controllo di portata*¹.

4.1 Regolazione del flusso polveri

La regolazione del flusso che trasporta le polveri dal feeder alla pistola è finalizzata all'ottenimento di rivestimenti di spessore omogeneo e di ottima finitura superficiale, ma incide anche su altre proprietà finali del rivestimento, sulla porosità e sulla microstruttura in generale. È quindi un'ottimizzazione necessaria in vista delle possibili applicazioni e utile per misurare correttamente gli spessori depositati in fase di studio sperimentale. Il flusso secondario è costituito da gas azoto a temperatura ambiente e dalle particelle del materiale da depositare. Le possibili regolazioni di questo flusso riguardano la portata di gas in m³/h e la velocità di rotazione, in giri al minuto (rpm), del disco forato del *feeder*, ovvero la velocità con cui vengono immesse le polveri nel gas. Se si aumentano gli rpm si ha di conseguenza un flusso più concentrato di polveri.

¹ Per una descrizione dettagliata dell'impianto si veda il § 3.2 a pagina 67.

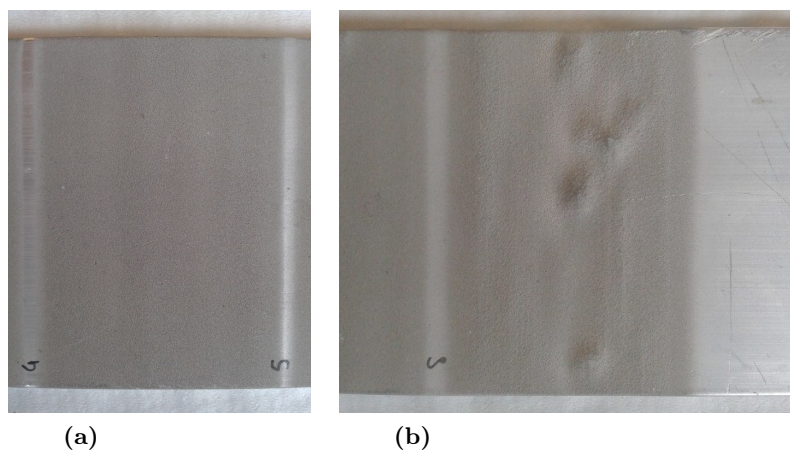


Figura 4.1. Confronto di omogeneità superficiale tra (a) il rivestimento B ottimizzato e (b) il rivestimento E.

Tabella 4.1. Deposizioni di Wasp1 ($-45+15 \mu\text{m}$) per la regolazione del flusso di polveri.

Polveri	Wasp1		
Substrato	alluminio		
Ugello	WC/Co		
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	500		
Portata (m^3/h)	80		
Distanza substrato (mm)	40		
Velocità passata (mm/s)	5		
Distanza passate (mm)	1		
Angolo deposizione ($^{\circ}$)	90		
Rivestimento	rpm	Portata feeder (m^3/h)	P (MPa)
A	2	2	3.38
B	2	3	3.42
C	3	3	3.42
D	3	4	3.48
E	2	4	3.48

Variando esclusivamente questi due parametri sono stati ottenuti cinque rivestimenti di polveri Wasp1 su substrato di alluminio. La Tabella 4.1 mostra, nella sua parte superiore, i parametri di processo mantenuti costanti per tutte le deposizioni: temperatura, portata del gas nella pistola, velocità di passata, etc. Nella parte inferiore figurano, invece, i parametri caratterizzanti i cinque rivestimenti depositati. I rivestimenti sono stati poi confrontati tramite l'osservazione della superficie ed una valutazione qualitativa dell'omogeneità.

I parametri adottati per il rivestimento B garantiscono la migliore qualità superficiale ed omogeneità dello spessore come si può vedere dal confronto di Figura 4.1 con il rivestimento E. Solo per il rivestimento B, infatti, la variazione di spessore è inferiore a ± 0.05 mm. La combinazione scelta per il flusso di polveri, 2 rpm e $3 \text{ m}^3/\text{h}$, è stata quindi adottata per tutti i rivestimenti da qui in poi analizzati in questo lavoro.

4.2 Criticità riscontrate

Le deposizioni di polveri Wasp1 su substrato di alluminio, realizzate nelle condizioni di Tabella 4.1, hanno permesso di evidenziare una prima importante criticità che ostacola l'applicazione futura di questi rivestimenti: l'otturazione dell'ugello di de Laval, fenomeno denominato *clogging*. Il *clogging* deriva dall'adesione delle polveri alle pareti interne dell'ugello fino alla completa otturazione dello stesso. Il fenomeno è stato verificato con ugello in WC/Co a circa 20 mm di distanza dall'estremità di uscita. Inizialmente il fenomeno non impedisce la deposizione di Wasp1 sul substrato, ma provoca una fluttuazione della pressione del gas nella pistola. Dopo circa 15 minuti di deposizione, ovvero dopo un tempo necessario alla realizzazione di circa tre rivestimenti, il *clogging* causa l'erosione dei rivestimenti successivi: è probabile che aggregati di particelle formati sulle pareti interne dell'ugello si stacchino frequentemente da esso e, trasportate dal flusso di gas, urtino il rivestimento. Tali aggregati non raggiungono la velocità critica di adesione, per cui impattando formano crateri sulla superficie del rivestimento (Figura 4.2). Quando ciò accade la deposizione deve essere sospesa per il rischio che l'ugello si otturi completamente con conseguente aumento della pressione nella pistola e danni gravi alla strumentazione.

La procedura di pulizia dell'ugello, per ripristinarne la funzionalità, consiste nell'utilizzarlo con l'impianto Cold Spray per spruzzare polvere ceramica, ad esempio ossido di alluminio. Le particelle ceramiche, infatti, abradono il materiale aderente alla parte interna dell'ugello. Durante la pulizia è importante variare entro ampi intervalli tutti i parametri di processo, in particolare temperatura e flusso di polveri, per ottenere differenti condizioni di flusso. In questo modo si ha la certezza che le collisioni delle particelle ceramiche con la superficie interna dell'ugello siano estese a tutta la zona interessata dal deposito indesiderato. L'ugello risulterà così completamente pulito al termine del trattamento. Nel caso del *clogging* di polveri Wasp1 è stata necessaria un'ulteriore pulizia manuale dell'ugello con lime abrasive perché l'otturazione ha manifestato elevata durezza e tenacità. La pulizia totale è durata 5 ore. È quindi chiaro che il *clogging* rappresenta un grande problema tecnologico per la riparazione Cold Spray di superleghe a base nichel.



Figura 4.2. Rivestimenti di Wasp1 su substrato di alluminio. Sono evidenti i crateri sulla superficie causati dalla collisione di aggregati formati durante il clogging dell'ugello.

In secondo luogo lo spessore di questi rivestimenti non supera i 3 mm, nonostante la ridotta velocità di passata (5 mm/s). La seconda criticità riscontrata, quindi, riguarda l'efficienza di deposizione (DE), molto bassa se confrontata con la deposizione Cold Spray di altri metalli.

La Figura 4.3 mostra la sezione trasversale alla direzione di passata del rivestimento B. Emergono chiaramente i difetti di delaminazione, cricatura e porosità, riscontrati in tutti i depositi ottenuti nella fase di regolazione del flusso di polveri. La delaminazione è avvenuta tra un primo strato di particelle che hanno aderito al substrato ed il rivestimento sovrastante, come si vede nella Figura 4.4. A causarla sono state la flessione meccanica del substrato durante la deposizione ed una resistenza del rivestimento a coesione inferiore a quella di adesione con il substrato. Il flusso di gas e particelle uscente dall'ugello ad alta velocità, infatti, colpisce violentemente il substrato sollecitandolo a flessione e a taglio se questo non è saldamente vincolato ad un supporto. Il getto di gas e particelle mette quindi in tensione il rivestimento in formazione portandolo eventualmente alla rottura. La cricca ovviamente si propaga ove la resistenza è inferiore e ciò prova che il legame interparticellare in questo caso sia più debole di quello instauratosi tra particelle e substrato. D'altronde dalla Figura 4.4 si può notare come le particelle, impattando un substrato di bassa durezza ed elevata duttilità come l'alluminio, lo abbiano ampiamente deformato, penetrandovi all'interno. L'ingente deformazione all'interfaccia particella/substrato rende più probabile l'*adiabatic shear instability*, meccanismo ricercato nel Cold Spray perché indispensabile per avere adesione.

La situazione è molto diversa quando le particelle non impattano più contro l'alluminio, ma contro il primo strato di Wasp1 depositato. Le polveri Wasp1 sono molto più dure dell'alluminio (in media 346 HV contro 167 HV dell'alluminio) e le Wasp1 che hanno aderito al substrato presentano una durezza ancor maggiore per via dell'incrudimento

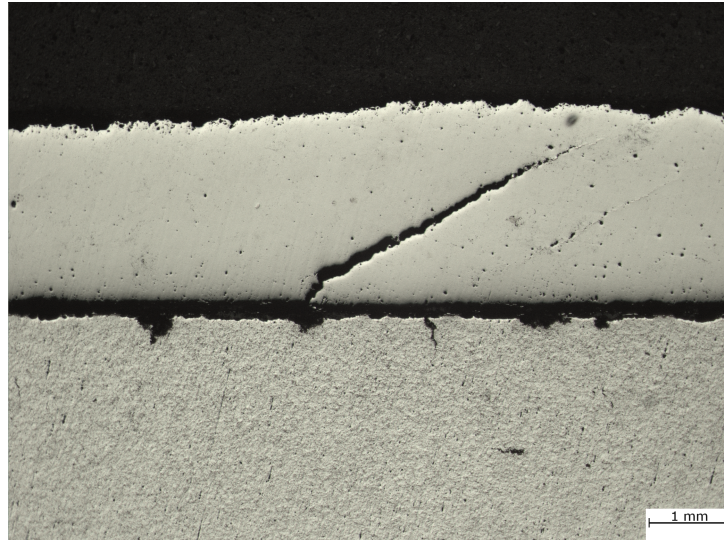


Figura 4.3. *Wasp1 su alluminio, rivestimento B, LOM.*

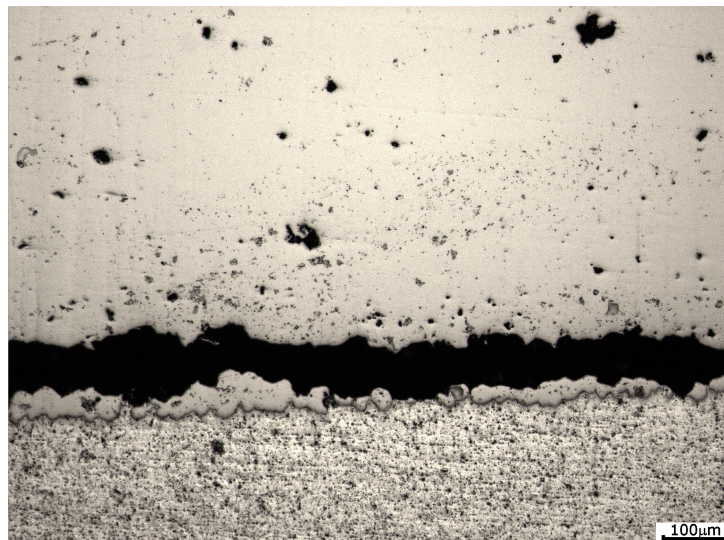


Figura 4.4. *Wasp1 su alluminio, rivestimento B, LOM.*

derivante dalla deformazione subita all'impatto. Nella seconda fase della crescita del deposito perciò, particelle dure colpiscono un substrato altrettanto duro ed il risultato è una minore deformazione di entrambi. Il legame, allora, tra il primo ed i successivi strati sarà più debole e difatti è proprio qui che si evidenzia la frattura. Anche la cricca che taglia il rivestimento B lungo lo spessore, ben visibile in Figura 4.3, è molto probabilmente dovuta al tensionamento meccanico del substrato durante la spruzzatura e anch'essa è indice di bassa resistenza a coesione del rivestimento Wasp1.

Le tensioni termiche che si generano al raffreddamento delle particelle dopo l'impatto non sono responsabili delle cricche riscontrate in questi rivestimenti. Non c'è fusione delle particelle e perciò non c'è tensionamento da ritiro di solidificazione. La temperatura d'impatto delle particelle è molto più bassa della temperatura del gas perché il tempo destinato allo scambio termico tra i due costituenti del flusso è molto breve. All'interfaccia rivesti-

mento/substrato la diversità tra i coefficienti di dilatazione di Waspaloy ($1.26 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) ed alluminio ($2.31 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) causa l'insorgere di tensioni termiche assolutamente trascurabili dato che la delaminazione non è avvenuta in questa zona. Inoltre nei rivestimenti Cold Spray prevalgono sempre le tensioni residue generate dall'impatto ad alta velocità delle particelle allo stato solido. Questo stato tensionale è compressivo e favorisce l'adesione e la coesione del deposito garantendo il raggiungimento di spessori elevati senza delaminazioni.

Dalla Figura 4.4 si nota la diffusa porosità del rivestimento. Ciò suggerisce che le condizioni ottimali di deposizione per le polveri Wasp1 siano ancora lontane ed in particolare che la temperatura di processo sia troppo bassa. Aumentarla significa accelerare e scaldare di più le particelle con l'effetto d'incrementarne la deformazione plastica all'impatto. In questo modo la particella può adattare meglio la sua forma alle particelle circostanti, colmando i pori presenti all'interfaccia. La porosità riduce la resistenza a coesione del deposito, perché i pori fungono da concentratori dello sforzo, e riduce anche la resistenza a corrosione, perché aumenta la permeabilità agli agenti corrosivi.

Riassumendo, le criticità riscontrate nella deposizione di polveri Waspaloy su substrato di alluminio tramite il processo Cold Spray sono:

Otturazione dell'ugello in WC/Co. Questo problema tecnologico deve essere risolto perché limita fortemente l'applicazione e lo studio stesso dei rivestimenti Waspaloy ottenibili con il processo Cold Spray.

Efficienza di deposizione molto bassa. Nonostante la ridotta velocità di passata (5 mm/s) lo spessore dei rivestimenti non supera i 3 mm.

Coesione scarsa del rivestimento, suscettibile a cricche e delaminazioni. Il legame interparticellare è debole a causa dell'insufficiente deformazione plastica che le particelle subiscono impattando le une sulle altre. È quindi probabile che anche l'adesione di queste polveri su di un substrato Waspaloy sia debole.

Porosità elevata e diffusa. La densità del rivestimento dipende da quanto le polveri si compattano le une sulle altre sfruttando la deformazione plastica della collisione e l'ulteriore deformazione causata dall'impatto delle particelle successive. Se le particelle non si deformano a sufficienza allora rimangono dei pori come nel caso osservato.

Per il problema di otturazione dell'ugello vengono proposte le seguenti soluzioni:

- Utilizzo di polveri Wasp1 premiscelate con ossido di allumina. Il ceramico, grazie alla sua azione abrasiva, impedisce alle particelle metalliche di aderire alla superficie interna dell'ugello.
- Sostituzione dell'ugello in WC/Co con l'ugello in SiC munito di sistema di raffreddamento ad aria o ad acqua (in fase di progettazione). Un ugello costituito interamente di materiale ceramico ha minor affinità chimica con le particelle metalliche. Il raffreddamento sfavorisce ulteriormente l'adesione tra polveri ed ugello.

- Sostituzione della precamera standard con una di maggiori dimensioni. Viene così incrementato il tempo di scambio termico tra gas e polveri. La temperatura di processo può quindi essere ridotta mantenendo invariate DE e qualità del coating. Così facendo si abbassa la temperatura dell'ugello, rendendo meno probabile il *clogging*.

Tra queste alternative si è scelto di utilizzare la deposizione di polveri Wasp1 premiscelate con ossido di alluminio, già sperimentata con successo da altri ricercatori [36, 35], e di confrontarla con la deposizione di polveri Wasp1 setacciate, tramite l'innovativo ugello in SiC raffreddato con aria compressa. In questo caso la setacciatura delle polveri è stata effettuata per eliminare le particelle più piccole, più sensibili alla *bow shock*, ed aumentare così l'efficienza di deposizione. Le opzioni adottate e confrontate in questo lavoro sono quindi in definitiva:

1. Polveri premiscelate 70 wt% Wasp1 ($-45+15 \mu\text{m}$) + 30 wt% Al_2O_3 ($-22+6 \mu\text{m}$) depositate con ugello in WC/Co.
2. Polveri setacciate Wasp1 ($-45+20 \mu\text{m}$) depositate con ugello in SiC raffreddato con aria compressa.

4.3 Efficienza di deposizione

Ottimizzare la deposizione di un materiale tramite il processo Cold Spray significa innanzitutto calibrare i parametri di processo per raggiungere il limite di saturazione dell'efficienza di deposizione (DE). Nel processo Cold Spray, una volta stabilita la coppia di materiali che costituiscono le polveri da depositare ed il substrato, la DE dipende principalmente dai parametri temperatura, pressione, distanza ugello/substrato e angolo di deposizione. Dal punto di vista applicativo lo spessore del rivestimento dipende, oltre che dalla DE, anche dalla velocità di passata.

Uno alla volta i parametri sono stati variati discretamente entro gli intervalli limite dell'impianto Kinetiks[®]4000/47, mantenendo costanti gli altri. Per ogni valore del parametro variabile si è effettuata una deposizione, misurando poi lo spessore del rivestimento ottenuto. In questo modo si è ricavato come quel singolo parametro influenzi la variazione di spessore del rivestimento. Ovviamente lo spessore del rivestimento non è la DE. Invece la massa totale di polvere spruzzata sulla superficie rapportata all'incremento di peso che subisce il substrato dopo la deposizione, porterebbe all'esatto calcolo della DE secondo l'equazione 2.1. Tuttavia, in questa fase dello studio, ci si limita alla verifica dello spessore del rivestimento, valore efficace per un confronto in relativo tra i diversi test. La procedura descritta è stata eseguita per tutti i parametri, ad eccezione dell'angolo di deposizione, mantenuto sempre costante a 90° rispetto alla superficie del substrato per garantire la massima DE. I parametri adoperati per il flusso di polveri sono quelli ottimizzati nel §4.1, cioè 2 rpm per il disco del *feeder* e $3 \text{ m}^3/\text{h}$ per la portata di gas.

Tabella 4.2. Deposizioni di 70 wt% Wasp1 ($-45+15 \mu\text{m}$) + 30 wt% Al_2O_3 ($-22+6 \mu\text{m}$) ottenute variando la temperatura di processo.

Polveri	70 wt% Wasp1 + 30 wt% Al_2O_3 ($-22+6 \mu\text{m}$)		
Substrato	Waspaloy sabbiato con Al_2O_3 16 mesh		
Ugello	WC/Co		
Distanza substrato (mm)	20		
Velocità passata (mm/s)	20		
Distanza passate (mm)	1		
Angolo deposizione ($^\circ$)	90		
ID	T ($^\circ\text{C}$)	P (MPa)	Portata (m^3/h)
8	400	3.35	85
1	500	3.35	80
9	600	3.37	75
10	700	3.37	68
11	800	3.34	67

4.3.1 Temperatura

Nel Cold Spray scaldare il gas vettore ha il principale effetto di aumentare la velocità con cui le sue molecole escono dall'ugello di de Laval. Tanto più si aumenta la temperatura del gas, quindi, tanto più veloci saranno anche le particelle quando arriveranno in prossimità del substrato. Cresce pertanto anche la probabilità che la particella abbia velocità d'impatto superiore alla velocità critica e possa quindi aderire. Il secondo beneficio ottenuto con l'incremento della temperatura del gas è il calo del limite elastico e l'aumento della duttilità del materiale costituente le polveri che si traducono nell'abbassamento della velocità critica di adesione. Ci si aspetta perciò un aumento della DE con la temperatura di processo.

I parametri utilizzati per le deposizioni delle due tipologie di polveri sono presentati nelle Tabelle 4.2 e 4.3. Ancora una volta si ricorda che le polveri premiscelate con allumina sono depositate con l'ugello in WC/Co, mentre per le polveri setacciate è stato utilizzato il nuovo ugello in SiC munito di sistema di raffreddamento. Entrambi gli ugelli presentano lo stesso profilo interno, quindi hanno prestazioni, in prima approssimazione, del tutto equivalenti. La temperatura di 800 $^\circ\text{C}$ rappresenta il limite invalicabile per l'impianto in dotazione.

Nelle deposizioni a 700 $^\circ\text{C}$ ed 800 $^\circ\text{C}$ della miscela di polveri Wasp1 ed allumina, l'elevata velocità raggiunta dalle particelle è addirittura testimoniata dall'illuminazione che il getto di deposizione produce sul substrato. Questa "luce" è prodotta prevalentemente dalle collisioni ad altissima velocità delle particelle di allumina. Infatti, nel caso della deposizione delle sole polveri metalliche con l'ugello in SiC, lo spot luminoso è a malapena visibile alla massima temperatura di processo.

Dopo le cinque deposizioni a diverse temperature è stata analizzata la cavità degli ugelli. Il risultato è che la miscela 70 wt% Wasp1 ($-45+15 \mu\text{m}$) + 30 wt% Al_2O_3 ($-22+6 \mu\text{m}$) non si deposita sulle pareti interne dell'ugello in WC/Co. Con questa soluzione

Tabella 4.3. Deposizioni di Wasp1 ($-45+20 \mu\text{m}$) con ugello in SiC ottenute variando la temperatura di processo.

Polveri	Wasp1 ($-45+20 \mu\text{m}$)		
Substrato	Waspaloy sabbiato con Al_2O_3 16 mesh		
Ugello	SiC raffreddato ad aria		
Distanza substrato (mm)	20		
Velocità passata (mm/s)	20		
Distanza passate (mm)	1		
Angolo deposizione ($^\circ$)	90		
ID	T ($^\circ\text{C}$)	P (MPa)	Portata (m^3/h)
1	400	3.27	92
2	500	3.37	95
3	600	3.35	91
4	700	3.37	88
5	800	3.34	84

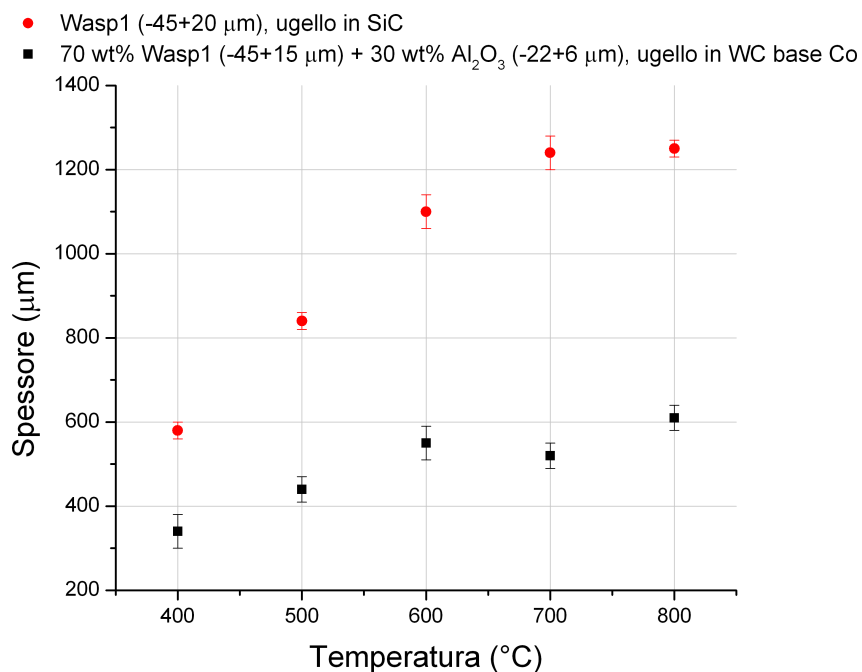


Figura 4.5. Spessore dei rivestimenti ottenuti in funzione della temperatura di processo.

tecnologica il problema dell'otturazione viene eliminato alla radice come previsto. L'ugello in SiC raffreddato, invece, presenta un'incamiciatura di Waspaloy sulla parete interna dopo lo stesso tempo di utilizzo ed in condizioni di lavoro analoghe all'ugello in WC/Co. Questo sottilissimo strato di superlega è presente soprattutto nella parte divergente vicino all'estremità. Il rivestimento interno, tuttavia, non è tenace e resistente come quello formatosi durante le deposizioni per la regolazione del flusso di polveri (§4.2) e si stacca dall'ugello facilmente utilizzando una lima abrasiva.

Il grafico di Figura 4.5 presenta lo spessore di ogni rivestimento in funzione della temperatura di processo a cui è stato realizzato. Come previsto, lo spessore dei rivestimenti cresce rapidamente passando da 400 fino a 600 °C per poi aumentare ancora, ma meno marcatamente, a 700 e 800 °C. Per quanto riguarda le polveri Wasp1 ($-45+20 \mu\text{m}$), il passaggio da 700 °C alla massima temperatura permette di guadagnare solamente lo 0,8 % di spessore del rivestimento contro l'11 % che differenzia i rivestimenti ottenuti a 600 e 700 °C. Questo fatto suggerisce che la capacità della temperatura di aumentare lo spessore dei rivestimenti diventi quasi irrilevante oltre gli 800 °C. Ciò potrebbe significare che è stato praticamente raggiunto il limite di saturazione della DE. Di sicuro, la deposizione di questo materiale a temperature superiori ai 700 °C è ingiustificata perché favorisce l'otturazione dell'ugello senza un corrispettivo guadagno di DE. In assenza di una soluzione definitiva al *clogging*, infatti, il tempo a disposizione per la deposizione viene ridotto considerevolmente perché ad elevate temperature il fenomeno di otturazione interviene più rapidamente. Esiste, tuttavia, la possibilità che sia proprio l'incipiente otturazione dell'ugello la causa stessa di questo limitato aumento dello spessore dei rivestimenti in funzione della temperatura: se alcune particelle aderiscono alle pareti interne dell'ugello e non al substrato, allora l'efficienza di deposizione cala di conseguenza.

Dal grafico si nota, inoltre, l'ampia differenza tra la DE delle polveri premiscelate con allumina e delle Wasp1 setacciate. Questa differenza di comportamento aumenta progressivamente con la temperatura tanto che ad 800 °C lo spessore depositato con la miscela 70 wt% Wasp1 ($-45+15 \mu\text{m}$) + 30 wt% Al_2O_3 ($-22+6 \mu\text{m}$) è circa il 50 % in meno di quello ottenuto con le polveri Wasp1 setacciate. Ciò non sorprende affatto se si considera che la miscela spruzzata è composta circa al 50 % in volume di allumina, materiale ceramico che non possiede meccanismi deformativi in grado di favorire la sua adesione allo stato solido, ma che presenta solo una probabilità di rimanere intrappolato nella matrice duttile costituita dalle particelle metalliche. Quando questo non si verifica, le particelle di allumina causano l'erosione del rivestimento, cioè una perdita di spessore, con un'entità dipendente dalla velocità d'impatto e quindi dalla temperatura di processo.

4.3.2 Pressione

Mentre aumentare la temperatura di processo non ha una forte ripercussione sui consumi energetici, e anzi migliora solitamente la DE e la microstruttura del rivestimento, l'aumento della pressione del gas vettore li incrementa drasticamente. L'ottimizzazione consiste,

Tabella 4.4. Deposizioni di 70 wt% Wasp1 ($-45+15 \mu\text{m}$) + 30 wt% Al_2O_3 ($-22+6 \mu\text{m}$) ottenute variando la pressione.

Polveri	70 wt% Wasp1+ 30 wt% Al_2O_3 ($-22+6 \mu\text{m}$)	
Substrato	Waspaloy sabbiato con Al_2O_3 16 mesh	
Ugello	WC/Co	
Temperatura (°C)	500	
Distanza substrato (mm)	20	
Velocità passata (mm/s)	20	
Distanza passate (mm)	1	
Angolo deposizione (°)	90	
ID	P (MPa)	Portata (m^3/h)
6	2.51	59
1	3.35	80
7	3.60	86
5	3.90	120

quindi, nell'individuare la pressione minima che garantisca tuttavia un'efficace accelerazione delle particelle senza causare una caduta di DE. Tuttavia, bisogna tenere conto del fatto che nel settore aeronautico, al quale è indirizzato questo studio di rivestimenti Cold Spray in superlega, il fattore economico viene sempre dopo la necessità di trovare una soluzione a problemi ingegneristici ai limiti delle capacità tecnologiche umane.

In Tabella 4.4 sono visibili i dettagli delle deposizioni effettuate con le polveri Wasp1 premiscelate con allumina, mantenendo costante la temperatura a 500 °C ed impostando la pressione tra 2.51 e 3.90 MPa, in prossimità del limite sostenibile dalla macchina di 4 MPa. Di norma notevoli incrementi della pressione del gas vettore al di sopra di 2 MPa danno deboli incrementi di DE e ancor meno rilevante è l'effetto sulla qualità del rivestimento (porosità e proprietà meccaniche di adesione e coesione). Quanto appena enunciato trova pieno riscontro nel grafico di Figura 4.6. Qui lo spessore misurato di ogni rivestimento è posto in funzione della pressione del gas vettore alla quale è avvenuta la deposizione. Aumentare la pressione di circa il 60 % fa crescere il rivestimento di un 20 % guadagnando in tutto nemmeno 100 μm di spessore da 2.51 a 3.90 MPa. Un equivalente incremento percentuale di temperatura garantisce una crescita doppia con le stesse polveri. La DE non subisce cambiamenti tra 2.51 e 3.35 MPa, quindi è al di sopra di 3.35 MPa che si può considerare ottimizzata la pressione di deposizione di Wasp1 su substrato Waspaloy.

4.3.3 Distanza ugello/substrato

Esiste una distanza ottimale alla quale conviene depositare un materiale tramite il processo Cold Spray. Infatti, l'andamento della DE in funzione della distanza ugello/substrato presenta un massimo in corrispondenza del quale migliorano anche le proprietà del rivestimento depositato. Questa distanza, dipendente anche dalle proprietà della polvere e dal gas utilizzato oltre che dal design dell'ugello, è solitamente intermedia tra due estremi negativi. Quando l'ugello è troppo vicino la *bow shock* fa sentire la sua influenza rallentando

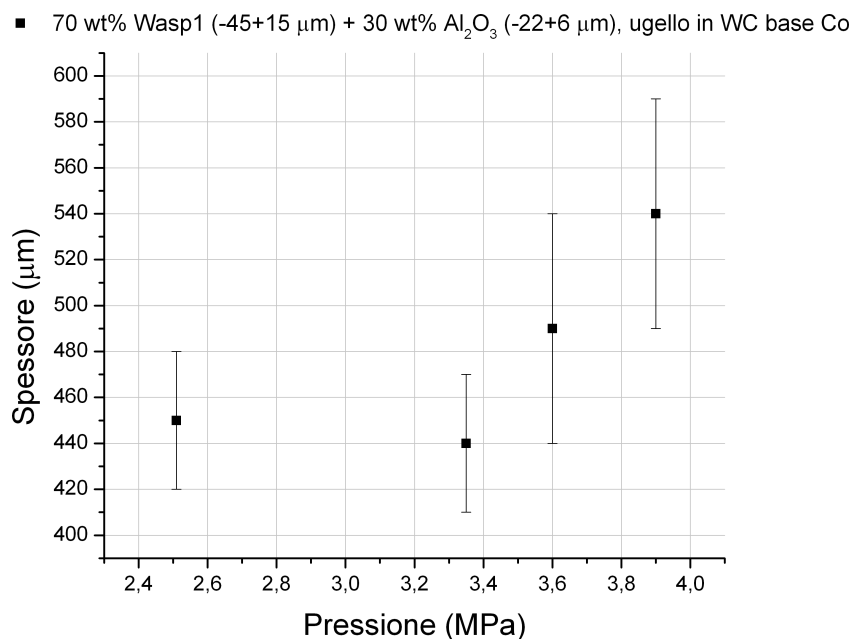


Figura 4.6. Spessore dei rivestimenti ottenuti in funzione della pressione.

il gas, la velocità d'impatto delle particelle e deviandone la traiettoria. Il risultato è che una frazione delle polveri non ha una velocità d'impatto sufficiente a garantirne l'adesione al substrato. Se l'ugello viene allontanato troppo dalla superficie da rivestire sparisce la *bow shock*, ma il gas rallenta al di sotto della velocità delle particelle le quali vengono di conseguenza rallentate. Inoltre, aumenta la divergenza del fascio di deposizione.

Le polveri Wasp1 premiscelate con allumina sono state depositate posizionando l'ugello a 10, 20, 40 e 60 mm dal substrato con il fine di trovare la distanza ugello/substrato che massimizza la DE. I parametri di processo sono riportati in Tabella 4.5. Gli spessori dei rivestimenti sono presentati nel grafico di Figura 4.7. Si può certamente affermare che l'efficienza di deposizione diminuisce rapidamente a distanze maggiori di 20 mm, tanto che lo spessore dei rivestimenti cala del 9 e dell'11 % rispettivamente a 40 e 60 mm.

L'andamento atteso per lo spessore dei rivestimenti in funzione della distanza ugello/substrato, descritto nel §2.4.4 e presentato in Figura 4.7 nella pagina successiva, non è quello che si ricava con i dati in possesso. Certamente quattro valori sono pochi per una completa interpretazione del fenomeno, ma si può dire che, nell'intervallo di distanze ugello/substrato esplorato, la *bow shock* non sembra ridurre la velocità d'impatto delle particelle. Infatti, anziché una riduzione di spessore, si constata un progressivo aumento dello spessore depositato quando l'ugello dista 20 mm e successivamente 10 mm dalla superficie del substrato. Una possibilità è che la *bow shock* subentri a distanze ancor più ravvicinate di quelle testate.

In aggiunta, il guadagno di spessore a 20 e 10 mm si può giustificare ricordando che a ridotta distanza il gas scalda maggiormente il substrato favorendo l'adesione. Tuttavia, una distanza di 10 mm in sede di applicazione rende quasi impossibile rivestire superfici geometricamente complesse mantenendo costante sia la stessa distanza sia la perpendi-

Tabella 4.5. Deposizioni di 70 wt% Wasp1 ($-45+15 \mu\text{m}$) + 30 wt% Al_2O_3 ($-22+6 \mu\text{m}$) ottenute variando la distanza ugello/substrato.

Polveri	70 wt% Wasp1+ 30 wt% Al_2O_3 ($-22+6 \mu\text{m}$)
Substrato	Waspaloy sabbiato con Al_2O_3 16 mesh
Ugello	WC/Co
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	500
Pressione (MPa)	3.35
Portata (m^3/h)	80
Velocità passata (mm/s)	20
Distanza passate (mm)	1
Angolo deposizione ($^{\circ}$)	90
ID	Distanza ugello/substrato (mm)
4	10
1	20
2	40
3	60

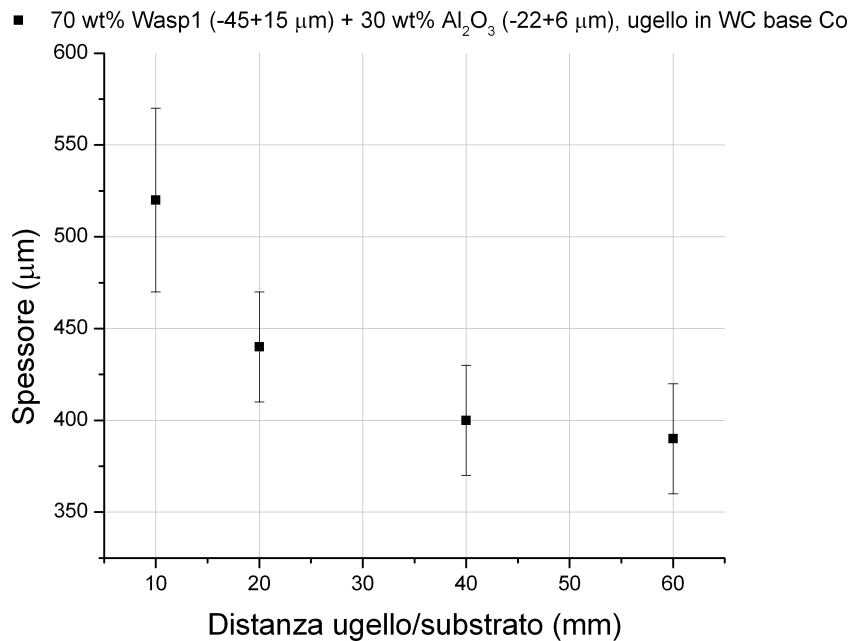


Figura 4.7. Spessore dei rivestimenti in funzione della distanza ugello/substrato.

colarità tra direzione del fascio e superficie del substrato. Considerando anche questo importante vincolo tecnologico in vista dell'applicazione di questi rivestimenti, 20 mm risulta essere il miglior compromesso.

4.3.4 Velocità di passata

Entrambe le polveri sono state depositate a diverse velocità di movimentazione della pistola del Kinetiks[®]4000/47 per mezzo del robot a sei assi, mantenendo sempre la perpendicolarità tra la direzione del getto di particelle e la superficie di Waspaloy da rivestire. Le Tabelle 4.6 e 4.7, rispettivamente per le polveri Wasp1 premiscelate con allumina e per le polveri Wasp1 setacciate, riassumono la serie di deposizioni ed il settaggio dell'impianto scelto per ognuna di queste. Gli spessori misurati sono presentati tutti nel grafico di Figura 4.8 in funzione della velocità di passata. Ciò, tuttavia, non vuole essere un confronto di DE tra le due tipologie di polveri depositate. Infatti, con le polveri Wasp1 ($-45+20$ μm) sono stati depositati rivestimenti in media tre volte più spessi di quelli ottenuti con polveri premiscelate, grazie non solo alla composizione della polvere, ma anche a 200 °C in più di temperatura di processo. I parametri scelti per la deposizione delle polveri Wasp1 ($-45+20$ μm) possono definirsi già ottimizzati in termini di DE per quanto esposto nei precedenti paragrafi.

Le deposizioni a diverse velocità di passata sono servite anche come valido test per valutare l'efficacia delle soluzioni adottate contro l'otturazione dell'ugello. La cavità dell'ugello è stata controllata solo dopo la conclusione della serie di deposizioni. L'ugello in WC/Co, con il quale sono state spruzzate le polveri premiscelate, non ha presentato alcun tipo di deposito sulla sua superficie interna. La completa pulizia è stata garantita, ancora una volta, dall'erosione per mezzo delle particelle ceramiche. L'ugello in SiC, al contrario, è stato rivestito internamente di uno strato di Wasp1 più spesso e resistente di quello evidenziato dopo la serie di deposizioni in funzione della temperatura (vedi §4.3.1). La differenza è dovuta alla diversa temperatura di lavoro: progressivamente aumentata da 400 °C ad 800 °C nel primo caso di *clogging* con questo ugello, costante a 700 °C per tutte le deposizioni in quest'ultimo caso. Nonostante il raffreddamento ad aria compressa di cui dispone, è probabile che l'ugello in SiC abbia raggiunto temperature più elevate in quest'ultima serie di deposizioni. Come già detto in precedenza, infatti, l'aumento di temperatura dell'ugello promuove il *clogging*.

Tabella 4.6. Deposizioni di 70 wt% Wasp1 ($-45+15 \mu\text{m}$) + 30 wt% Al_2O_3 ($-22+6 \mu\text{m}$) ottenute variando la velocità di passata.

Polveri	70 wt% Wasp1+ 30 wt% Al_2O_3 ($-22+6 \mu\text{m}$)
Substrato	Waspaloy sabbiato con Al_2O_3 16 mesh
Ugello	WC/Co
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	500
Pressione (MPa)	3.37
Portata (m^3/h)	80
Distanza substrato (mm)	20
Distanza passate (mm)	1
ID	Velocità passata (mm/s)
15	5
14	10
1	20
13	30
12	50

Tabella 4.7. Deposizioni di Wasp1 ($-45+20 \mu\text{m}$) con ugello in SiC ottenute variando la velocità di passata.

Polveri	Wasp1 ($-45+20 \mu\text{m}$)
Substrato	Waspaloy sabbiato con Al_2O_3 16 mesh
Ugello	SiC raffreddato ad aria
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	700
Pressione (MPa)	3.36
Portata (m^3/h)	77.5
Distanza substrato (mm)	20
Distanza passate (mm)	1
Angolo deposizione ($^{\circ}$)	90
ID	Velocità passata (mm/s)
10	10
9	20
8	30
7	50
11	100

La completa rimozione di questo deposito è durata 2 ore in quanto ha richiesto anche la spruzzatura di allumina con l'impianto Cold Spray oltre alla pulizia manuale. L'ugello in SiC raffreddato ad aria, quindi, non può a questo punto considerarsi una soluzione definitiva al problema in vista di un'applicazione di questi rivestimenti nel campo delle riparazioni. Con ogni probabilità un sistema ad acqua risulterebbe più efficace nel ridurre l'incorrenza del *clogging*. Come rimedio provvisorio, al pari della premiscelazione con allumina, permette tuttavia lo studio di rivestimenti Cold Spray in superlega base nichel.

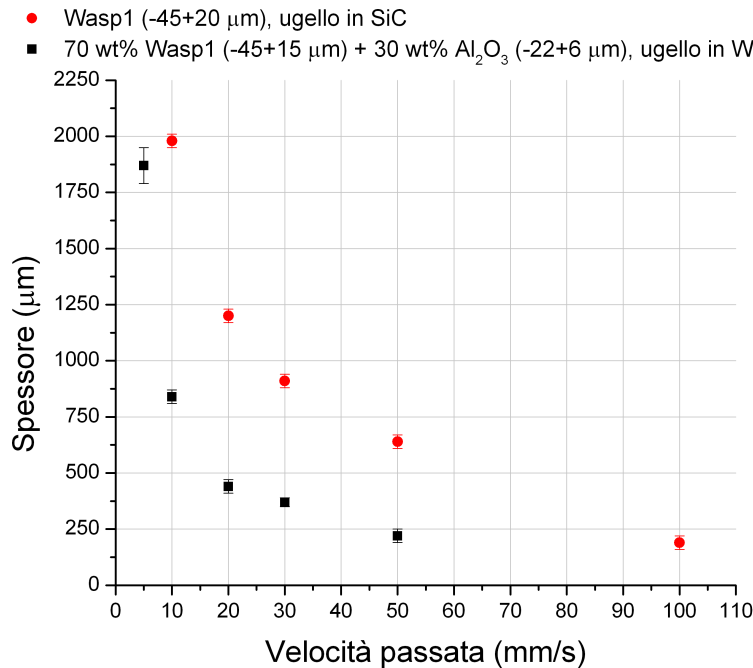


Figura 4.8. Spessore dei rivestimenti in funzione della velocità di passata.

4.4 Caratterizzazione dei rivestimenti

Nel paragrafo precedente è stato verificato che l'aumento dei principali parametri di processo, ovvero la temperatura e la pressione, consente d'incrementare progressivamente la DE. È però necessario indagare l'effetto di queste variabili anche sulla microstruttura del rivestimento e non solo sulla quantità di materiale depositato. Lo scopo è ridurre la porosità ed estendere l'interconnessione ed il legame tra le particelle (coesione) e tra substrato e rivestimento (adesione). Ancora una volta, ciò è possibile favorendo la deformazione plastica delle particelle.

L'aumento di temperatura del gas vettore permette d'ottenere il duplice benefico effetto di aumentare la velocità d'impatto delle particelle e di renderle più duttili. Per questo motivo l'attenzione viene focalizzata esclusivamente sul parametro temperatura e sugli effetti che questo ha sulla microstruttura dei riporti in Waspaloy. L'analisi è completata da una valutazione delle proprietà meccaniche dei rivestimenti, tramite prove di durezza e di adesione, e da un confronto con le proprietà delle polveri e del substrato.

4.4.1 Microstruttura

L'analisi si basa sul confronto dei rivestimenti ottenuti a diverse temperature di processo ed è strutturata come segue:

1. Rivestimenti di polveri 70 wt% Wasp1 ($-45+15 \mu\text{m}$) + 30 wt% Al_2O_3 ($-22+6 \mu\text{m}$) con ugello in WC/Co: confronto tra le microstrutture ottenute a 400 e 800 °C.
2. Rivestimenti di polveri Wasp1 ($-45+20 \mu\text{m}$) con ugello in SiC: confronto tra le microstrutture ottenute a 400 ed 800 °C.

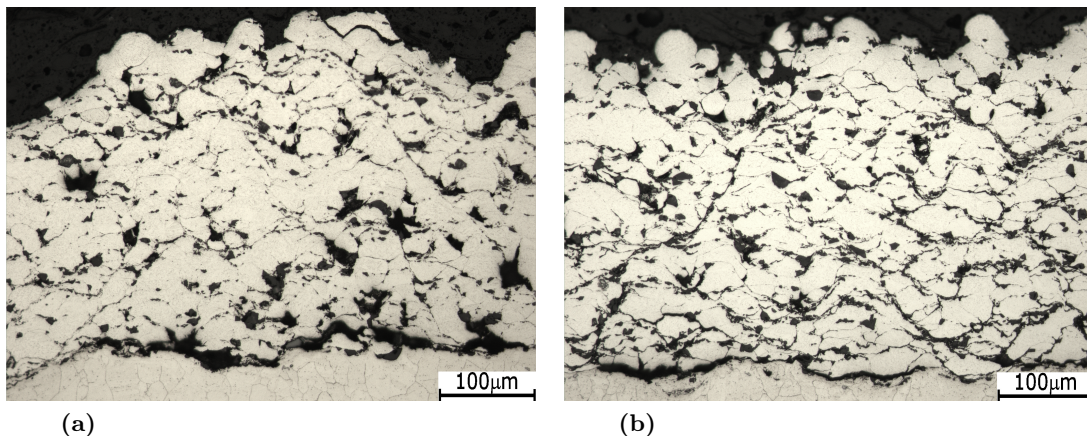


Figura 4.9. 70 wt% Wasp1 ($-45+15 \mu\text{m}$) + 30 wt% Al_2O_3 ($-22+6 \mu\text{m}$) su Waspaloy, rivestimenti ottenuti a (a) 400 °C e a (b) 800 °C, attacco acido per 10 s, LOM.

3. Confronto tra i rivestimenti di entrambi i tipi di polveri.

La Figura 4.9 presenta i primi due rivestimenti a confronto fornendone una visione completa, comprensiva dell'interfaccia con il substrato.

Si può osservare che all'interfaccia i rivestimenti presentano ampie zone delaminate e ciò prova che l'adesione con il substrato è estremamente debole sia depositando a 400 che ad 800 °C. L'allumina, come atteso, rimane intrappolata nel rivestimento. È questo il limite maggiore della premiscelazione di polveri metalliche con polveri ceramiche quando lo scopo è mantenere pulito l'ugello. Il riporto di una superlega, per le condizioni estreme a cui è sottoposta in esercizio questa classe di materiali, non può generalmente contenere inclusioni di diversa natura ed in nessuna concentrazione.

Nella Figura 4.10 gli stessi rivestimenti sono confrontati ad un maggior ingrandimento. Non si nota una differenza rilevante nel grado di deformazione delle particelle metalliche. In entrambi i casi la maggior parte si è appiattita lungo la direzione di impatto, soprattutto in prossimità del substrato. Poche conservano l'originale forma sferica. Se la deformazione rimane praticamente invariata passando da 400 ad 800 °C di temperatura è perché l'effetto pallinatura, ad opera dell'allumina aggiunta alla composizione, sovrasta l'effetto accelerante e rammollente dell'incremento di temperatura.

Teoricamente, infatti, le particelle di Wasp1 trasportate da gas azoto ad 800 °C impattano il substrato a maggior velocità rispetto alle stesse quando la temperatura di processo è dimezzata. Da questo ci si attende un livello di deformazione superiore. Tuttavia, le particelle di allumina urtano contro le particelle metalliche che hanno aderito, continuando il loro processo di deformazione e rendendo impossibile perciò verificare la precedente previsione; successivamente l'allumina può rimanere incorporata nel rivestimento, rimbalzare via o frantumarsi, ma il risultato è comunque una compattazione del rivestimento che non permette di evidenziare la differenza tra due deposizioni effettuate a diversa temperatura di processo.

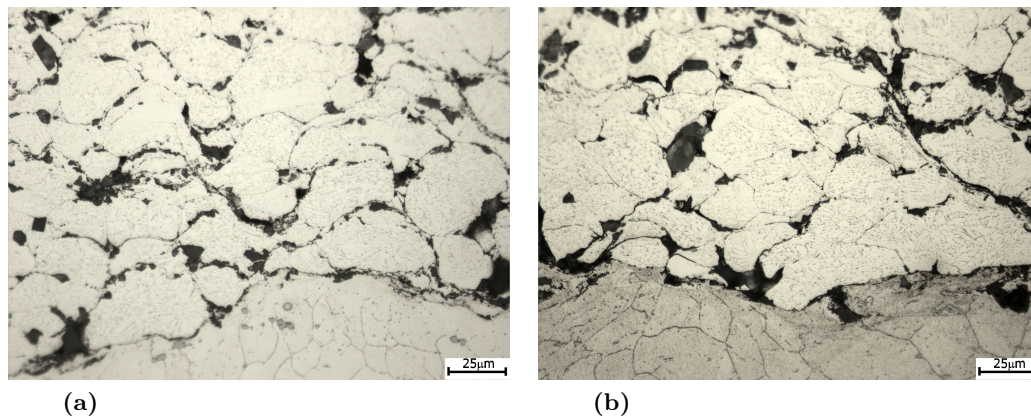


Figura 4.10. 70 wt% Wasp1 ($-45+15 \mu\text{m}$) + 30 wt% Al_2O_3 ($-22+6 \mu\text{m}$) su Waspaloy, rivestimenti ottenuti a (a) 400 °C e a (b) 800 °C, attacco acido per 10 s, LOM.

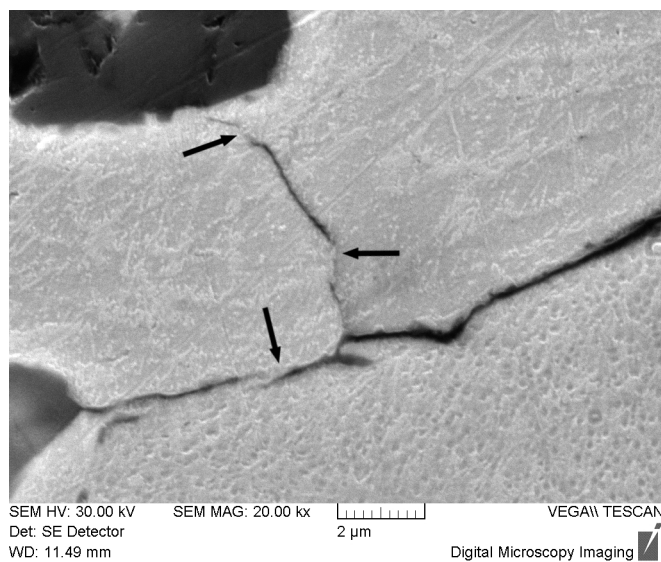


Figura 4.11. 70 wt% Wasp1 ($-45+15 \mu\text{m}$) + 30 wt% Al_2O_3 ($-22+6 \mu\text{m}$) su Waspaloy, rivestimento ottenuto a 400 °C, attacco acido per 10 s, SE detector, SEM.

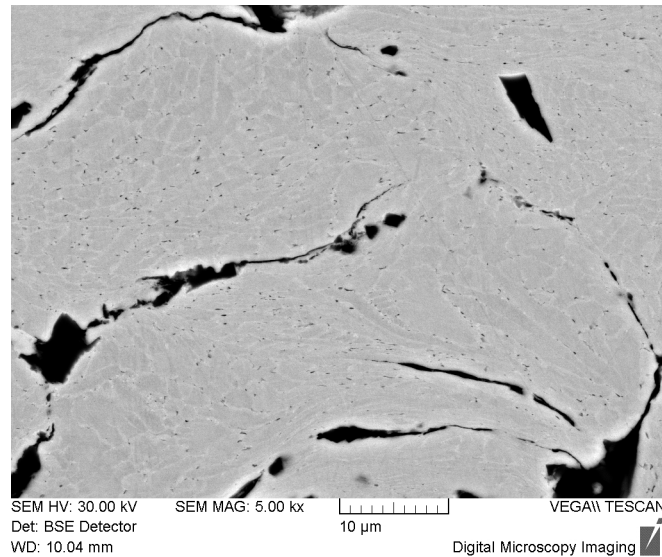


Figura 4.12. *70 wt% Wasp1 ($-45+15 \mu\text{m}$) + 30 wt% Al_2O_3 ($-22+6 \mu\text{m}$) su Waspaloy, rivestimento ottenuto a 800°C , attacco acido per 10 s, BSE detector, SEM.*

L'immagine agli elettroni secondari riportata in Figura 4.11 permette di osservare la qualità del legame instauratosi nel rivestimento depositato a 400°C . Due particelle di Wasp1 si trovano a contatto con il substrato in Waspaloy sottostante, ma i loro bordi sono nettamente visibili perché separati da una porosità diffusa, sintomo di uno scarso legame. Solo nei punti indicati in figura dalle frecce, i materiali sono così intimamente legati che non è possibile vedere alcuna interfaccia di separazione neppure dopo attacco acido. Analoghe considerazioni possono essere tratte dalla micrografia agli elettroni retrodiffusi del rivestimento ottenuto ad 800°C , in Figura 4.12. Le particelle di Wasp1 non hanno un'estesa superficie di contatto perché tra loro sono interposti pori e particelle di allumina. A seguito dell'impatto ad alta velocità, solo in poche e ridotte zone il mutuo mescolamento dei materiali è stato possibile e con esso il legame. In entrambe le immagini, grazie all'attacco acido, è inoltre possibile riconoscere la microstruttura interna ad ogni particella metallica. I grani di struttura dendritica fine derivante dal processo di produzione delle polveri, l'atomizzazione, risultano allungati nella direzione della deformazione subita.

I riporti di Wasp1 ($-45+20 \mu\text{m}$) su Waspaloy a 400 ed 800°C , depositati con l'ugello in SiC, sono presentati in Figura 4.13. A basso ingrandimento si nota la diffusa porosità in entrambi i rivestimenti. Per quanto riguarda il confronto con i rivestimenti di polveri premiscelate con allumina, bisogna dire che in assenza di particelle ceramiche non vi è alcun effetto pallinatura ed il risultato è che in questo caso l'aumento di temperatura del gas vettore è accompagnato soprattutto da un notevole incremento della DE e non anche da una compattazione del rivestimento. Da questo punto di vista, perciò, i rivestimenti ottenuti con polveri Wasp1 premiscelate con allumina risultano meno spessi, ma con pori più piccoli, difficili da identificare tramite la sola osservazione al microscopio ottico ed elettronico.

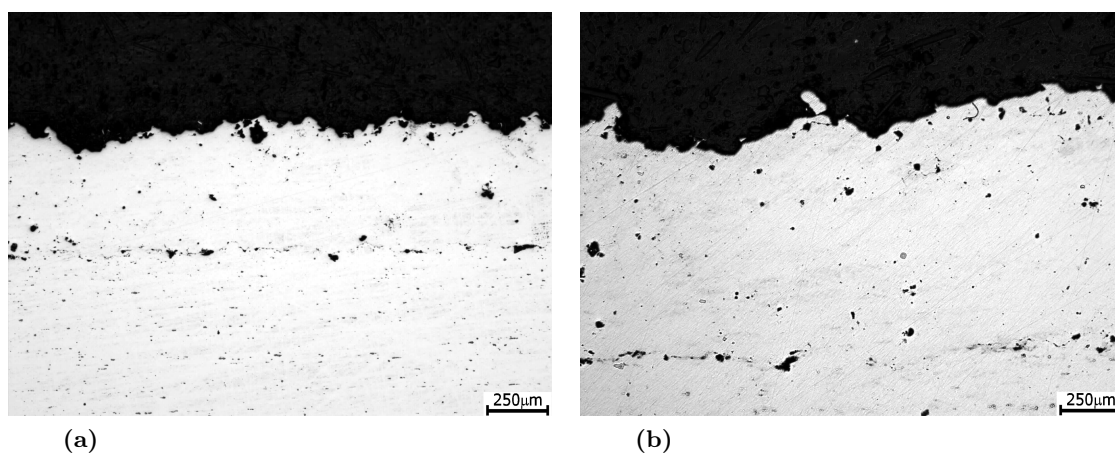


Figura 4.13. *Wasp1* ($-45+20 \mu\text{m}$) su *Waspaloy*, rivestimenti ottenuti a (a) $400 \text{ }^\circ\text{C}$ e a (b) $800 \text{ }^\circ\text{C}$, LOM.

Per confrontare i due rivestimenti di *Wasp1* ($-45+20 \mu\text{m}$) è necessario richiamare il ruolo giocato dalla temperatura nel Cold Spray. Come già discusso nel § 2.4.2 a pagina 46, l'aumento di temperatura ha come effetto primario l'incremento della velocità di volo delle particelle, mentre è secondario il riscaldamento del materiale spruzzato a meno di ricorrere a soluzioni tecnologiche alternative come ad esempio l'allungamento della pre-camera. Nel caso specifico le superleghe a base nichel hanno una temperatura di fusione molto elevata, quasi $1500 \text{ }^\circ\text{C}$, e una conducibilità termica bassa se paragonata a quella del rame e dell'alluminio, per cui è lecito supporre che il carico di snervamento delle polveri *Wasp1* non subisca un deterioramento nel breve periodo a contatto con il gas vettore. Si può ipotizzare, cioè, che tra le polveri depositate a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ e quelle depositate ad $800 \text{ }^\circ\text{C}$ esista soprattutto una differenza di velocità e non di proprietà meccaniche al momento dell'impatto. Questo ragionamento giustifica quanto si osserva dal confronto delle due micrografie in Figura 4.13: il rivestimento ottenuto a più alta temperatura è più spesso ma la sua microstruttura non risulta ottimizzata come evidente già a bassi ingrandimenti. Un numero maggiore di particelle supera la velocità critica di deposizione quando la temperatura del gas viene aumentata fino ad $800 \text{ }^\circ\text{C}$, e ciò garantisce una più alta DE, mentre la deformazione evidentemente non è sufficiente a garantire la chiusura dei pori presenti tra una particelle e l'altra.

Nelle micrografie di Figura 4.14 si individua facilmente l'interfaccia rivestimento/substrato nonostante i campioni non abbiano subito alcun attacco acido. Essa appare come una linea scura discontinua lì dove il primo strato di particelle ed il substrato non hanno aderito perfettamente. L'adesione è quindi debole, ma è evidente dal confronto con la Figura 4.9 a pagina 95 che la situazione dell'interfaccia è senza dubbio migliore di quella osservata nei rivestimenti di polveri premiscelate con allumina. Alcune particelle appaiono più chiare di altre a causa della differente composizione chimica. Si tratta di un effetto comune, generatosi molto probabilmente in fase di produzione delle polveri ed in particolare dovuto ad una non corretta omogeneizzazione della lega fusa prima della fase di atomizzazione. Al

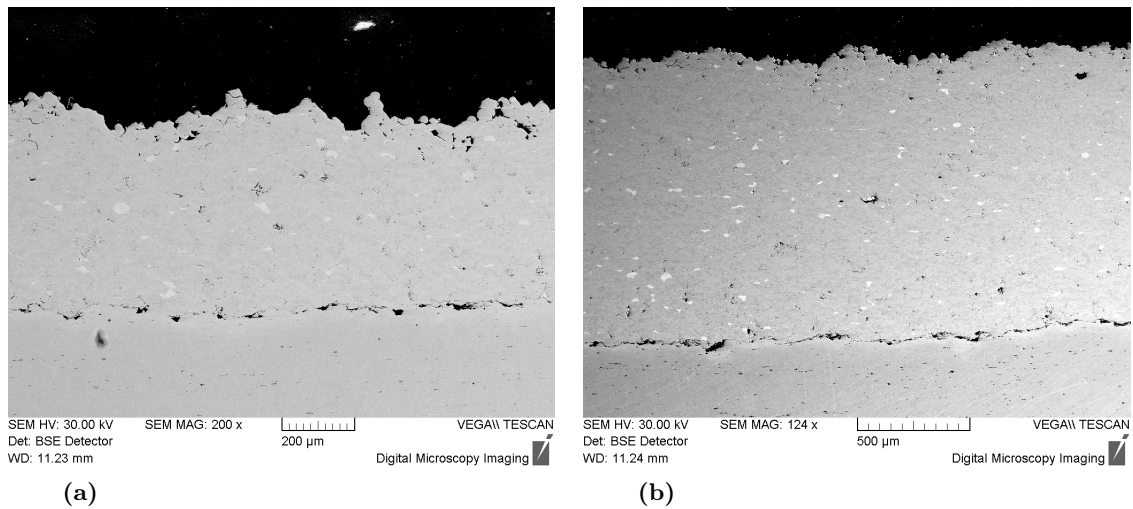


Figura 4.14. *Wasp1* ($-45+20\ \mu\text{m}$) su *Waspaloy*, rivestimenti ottenuti a (a) $400\ ^\circ\text{C}$ e a (b) $800\ ^\circ\text{C}$. BSE detector, SEM.

pari della porosità, la scarsa adesione di questi rivestimenti risulta essere il problema più evidente dall'osservazione al microscopio e meno attenuato dall'incremento di temperatura di processo.

L'immagine di Figura 4.15 rivela qualche debole legame interparticellare all'interno del rivestimento ottenuto a più bassa temperatura. Tutti i bordi particella riconoscibili, perché più scuri, rappresentano zone in cui la deformazione plastica non è stata sufficiente a determinare l'*adiabatic shear instability* e di conseguenza neppure un legame tra le particelle. In ogni caso le singole particelle sono difficilmente distinguibili in una massa che appare complessivamente molto coesa, molto più dei rivestimenti ottenuti con le polveri *Wasp1* premiscelate con ossido di alluminio alle stesse temperature di processo. L'osservazione al microscopio, perciò, suggerisce che la resistenza a coesione di questi rivestimenti sia buona o almeno superiore alla resistenza all'adesione.

La Figura 4.16a evidenzia una particella, all'interno del rivestimento ottenuto a $400\ ^\circ\text{C}$, che non ha aderito efficacemente a nessun'altra. È interessante notare che i grani dendritici della particella in questione si sviluppano a partire dalla sua superficie esterna fino a giungere e disgregarsi al centro. Questa è esattamente la stessa microstruttura osservata nel campione di polveri *Wasp1* prima della deposizione Cold Spray. La particella, dunque, non ha subito una deformazione rilevante in seguito all'impatto, conservando il suo stato originale, ed è stata poi fortuitamente intrappolata dalle particelle successive entrando a far parte del rivestimento.

La Figura 4.16b, al contrario, mostra una particella fortemente legata con altre per formare il rivestimento depositato ad $800\ ^\circ\text{C}$. Le sue dendriti sono ancora facilmente riconoscibili, ma in questo caso sono vistosamente allungate nella direzione della deformazione subita dalla particella durante l'urto anelastico. Il suo bordo si mescola con i bordi delle particelle circostanti e la microstruttura interna sembra essersi adattata a questa varia-

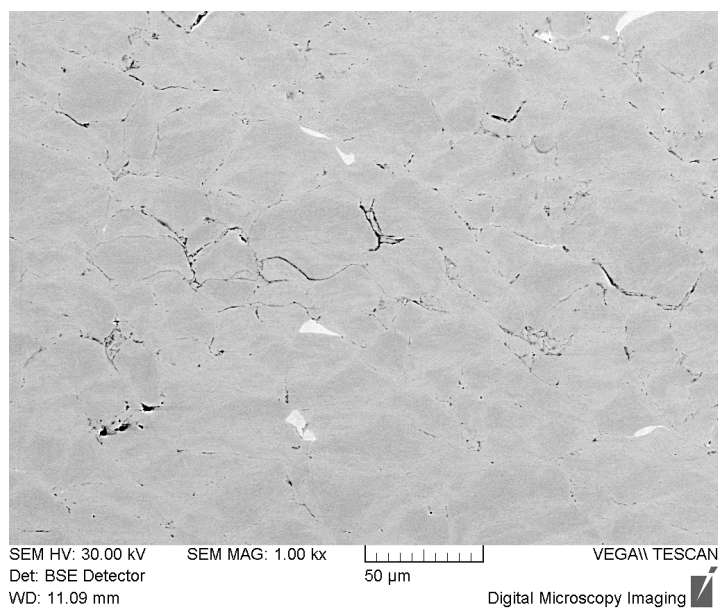


Figura 4.15. *Wasp1* ($-45+20\ \mu\text{m}$) su *Waspaloy*, rivestimento ottenuto a $400\ ^\circ\text{C}$, BSE detector, SEM.

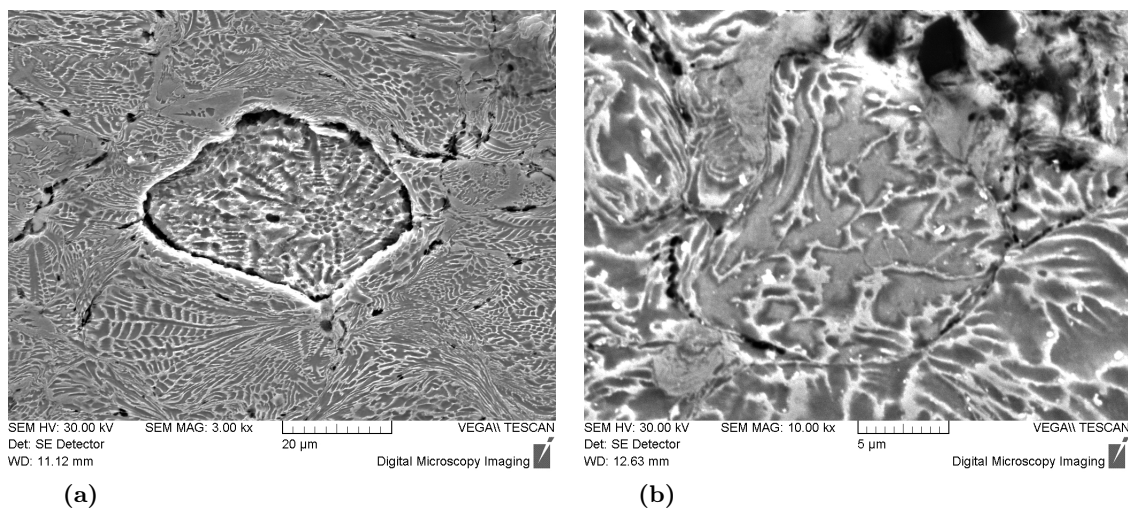


Figura 4.16. *Wasp1* ($-45+20\ \mu\text{m}$) su *Waspaloy*, rivestimenti ottenuti a (a) $400\ ^\circ\text{C}$ e a (b) $800\ ^\circ\text{C}$, attacco acido per 30 s, SE detector, SEM.

ne di forma. Entrambi gli aspetti testimoniano il forte legame all'interfaccia instauratosi tra questa particella e quelle attigue.

Questo confronto rappresenta un'ulteriore prova a sostegno del meccanismo recentemente accettato dalla comunità scientifica, quale principale responsabile della possibilità di creare rivestimenti metallici tramite il processo Cold Spray, ovvero l'*adiabatic shear instability*. Sebbene le prove dirette del fenomeno vero e proprio non siano state osservate in questo lavoro sperimentale, anche perché richiedono microscopi di precisione superiore a quelli utilizzati, emerge chiaramente che una particella che supera la propria velocità critica deforma plasticamente all'impatto con il substrato, o con il rivestimento in formazione, aderendo ad esso. Una particella di questo tipo, schiacciata sotto la pressione del flusso supersonico, presenta una microstruttura anisotropa, prodotto della rapida deformazione plastica all'impatto che ne ha favorito l'adesione. Il caso opposto è rappresentato da una particella che, non raggiungendo una velocità d'impatto sufficiente, non deforma al punto da attivare il meccanismo dell'*adiabatic shear instability* e, di conseguenza, non crea un legame con il substrato o con le altre particelle. La sua microstruttura risulta al limite inalterata, o quasi, rispetto alla condizione iniziale pre-impatto. Promuovere la deformazione plastica delle polveri è quindi la chiave per l'ottenimento e l'ottimizzazione dei rivestimenti Cold Spray.

4.4.2 Microdurezza

La durezza delle particelle metalliche costituenti un rivestimento Cold Spray è fortemente dipendente dal loro grado di incrudimento. Questo è determinato dalla deformazione plastica subita come conseguenza dell'impatto a freddo contro il substrato. Maggiori sono la velocità e l'energia cinetica d'impatto, maggiore è la deformazione plastica subita ed il grado di incrudimento raggiunto. Ci si aspetta perciò che all'aumentare della temperatura del gas vettore adoperato per accelerare le particelle Wasp1, aumenti parimenti la durezza del deposito ottenuto. A questo scopo è stata misurata la microdurezza Vickers delle particelle metalliche appartenenti ai rivestimenti di Wasp1 ($-45+20 \mu\text{m}$) e di 70 wt% Wasp1 ($-45+15 \mu\text{m}$) + 30 wt% Al_2O_3 ($-22+6 \mu\text{m}$), ottenuti alle temperature di processo di 400, 500, 600, 700 ed 800 °C. I risultati sono presentati nel grafico di Figura 4.17.

In linea con le aspettative, la durezza dei rivestimenti di Wasp1 ($-45+20 \mu\text{m}$) cresce con la velocità d'impatto impartita alle particelle e cioè con la temperatura di processo. Un netto aumento della durezza fino a 600 e poi a 650 HV si ha, però, soltanto in corrispondenza di 700 e 800 °C rispettivamente, mentre per temperature inferiori la durezza rimane costante a 580 HV. Questo fatto è perfettamente congruente con l'andamento ottenuto per lo spessore dei rivestimenti in funzione della temperatura di processo, presentato in Figura 4.5 a pagina 87. Quando la deposizione avviene a temperature maggiori di 700 °C ci si avvicina al limite di saturazione della DE e di conseguenza ogni ulteriore incremento di temperatura, cioè di velocità d'impatto delle particelle, aumenta non tanto il numero di particelle che aderiscono in seguito al superamento della velocità critica, quanto la de-

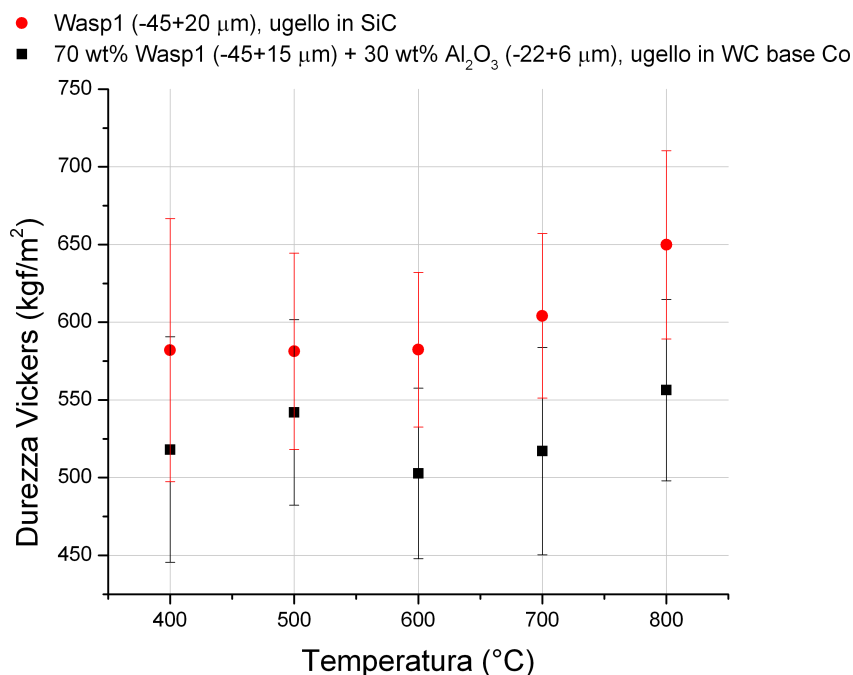


Figura 4.17. Microdurezza Vickers del rivestimento Cold Spray in funzione della temperatura di processo a cui è stato ottenuto.

formazione plastica che subiscono e con essa il grado di incrudimento, dal quale dipende la durezza. Ed infatti è proprio a 700 e ad 800 °C che si evidenzia un aumento di durezza dei rivestimenti con la temperatura di processo e contemporaneamente una stabilizzazione del loro spessore. Il confronto del grado di deformazione delle particelle nei rivestimenti a 400 ed 800 °C di Figura 4.16b, è un'ulteriore prova che conferma la correttezza di questi dati e della loro interpretazione.

Nonostante sia grande la dispersione che affligge tutti i dati presentati, si può riconoscere gli andamenti risultano chiari e cioè che i rivestimenti di Wasp1 ($-45+20\ \mu\text{m}$) hanno durezza maggiore dei rivestimenti di polveri Wasp1 premiscelate con allumina. Ciò è vero per tutte le temperature di deposizione. Questo dato sperimentale contrasta con il contributo atteso del *peening effect* ad opera delle particelle di allumina: a parità di parametri di processo, e quindi di velocità d'impatto delle polveri, gli urti delle particelle ceramiche aumentano la deformazione plastica ed il grado di incrudimento delle particelle metalliche e quindi anche la loro durezza. Ciò che abbassa la durezza dei rivestimenti di polveri premiscelate è molto probabilmente la porosità interparticellare, già sintomo di un debole legame. Contrariamente a quanto è stato possibile ricavare dalla microscopia ottica ed elettronica, quindi, questi rivestimenti sono dotati di pori molto piccoli, ma complessivamente più diffusi.

Più difficile stabilire se anche le particelle metalliche dei rivestimenti di 70 wt% Wasp1 ($-45+15\ \mu\text{m}$) + 30 wt% Al_2O_3 ($-22+6\ \mu\text{m}$) incrementino la loro durezza all'aumentare della temperatura di processo. Le collisioni delle particelle di allumina hanno in questo frangente un effetto mediatore della durezza perché contribuiscono fortemente ad incrudire

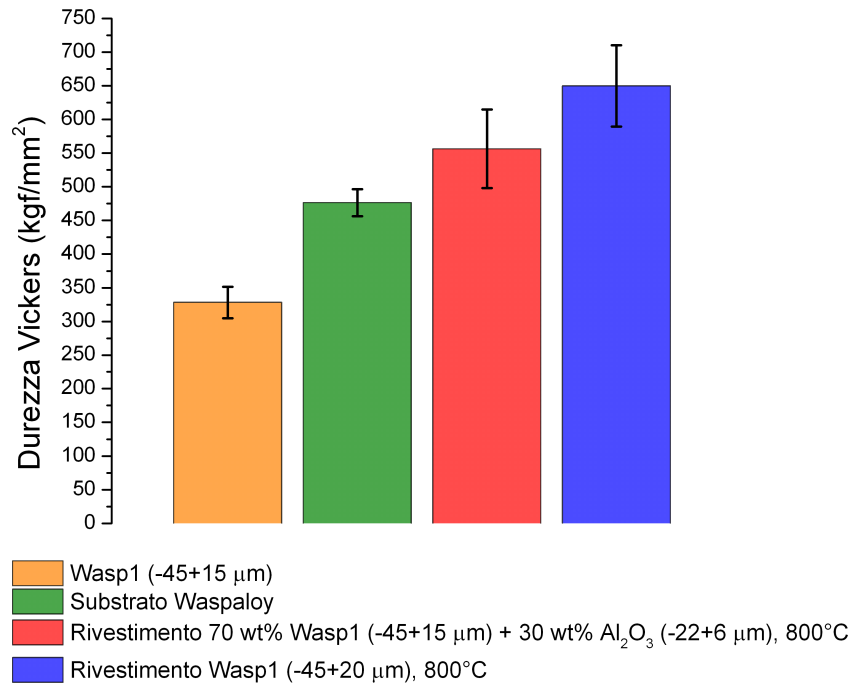


Figura 4.18. Confronto tra la microdurezza Vickers delle polveri Wasp1, del substrato Waspaloy e dei rivestimenti Wasp1 ($-45+20 \mu\text{m}$) e 70 wt% Wasp1 ($-45+15 \mu\text{m}$) + 30 wt% Al_2O_3 ($-22+6 \mu\text{m}$) ottenuti alla temperatura di processo di 800 °C.

le particelle metalliche a tutte le temperature. Per lo stesso motivo al microscopio ottico non è stato possibile trovare differenze nel grado di deformazione delle particelle metalliche tra i 400 e gli 800 °C.

Il grafico di Figura 4.18 confronta la microdurezza delle polveri Wasp1 e del substrato con quella dei rivestimenti qui analizzati. Le polveri Wasp1 subiscono un incremento di durezza massimo del 98 % dopo deposizione ad 800 °C. La durezza di questo rivestimento, pari a 650 HV, è superiore a quella del substrato del 37 %.

4.4.3 Adesione al substrato

L'adesione di un rivestimento metallico determina la sua funzionalità. Sia che il rivestimento serva come protezione contro specifici agenti corrosivi o erosivi, sia che, come in questo caso, debba costituire la riparazione di un componente, è assolutamente necessario che non si separi dal substrato durante l'esercizio. Obiettivo ideale del *repair* è quello di ripristinare lo spessore usurato di un componente, o di sigillarne le fratture, riottenendo esattamente il manufatto originale, con le stesse identiche proprietà. Nonostante la realtà pratica dimostri che questo risultato è difficile da ottenere, occorre che la tensione che causa il distacco del riporto dal substrato si avvicini il più possibile alla tensione di rottura del substrato stesso. In aggiunta, occorre che il rivestimento ed in particolare l'interfaccia rivestimento/substrato manifestino un comportamento duttile così da non divenire zone preferenziali per la propagazione di cricche che possono causare la rottura catastrofica del componente.

Tabella 4.8. Deposizioni di Wasp1 ($-45+20 \mu\text{m}$) su tre provini a bottone in Waspaloy.

Polveri	Wasp1 ($-45+20 \mu\text{m}$)
Substrato	Waspaloy sabbiato con Al_2O_3 16 mesh
Ugello	SiC raffreddato ad aria
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	700
Pressione (MPa)	3.35
Portata (m^3/h)	74
Distanza substrato (mm)	20
Velocità di passata (mm/s)	50
Angolo deposizione ($^{\circ}$)	90

Lo scopo di questo paragrafo è presentare il livello di ottimizzazione raggiunto nella deposizione di polveri Wasp1 ($-45+20 \mu\text{m}$) su substrati Waspaloy tramite il processo Cold Spray, valutandone la forza di adesione e confrontando i risultati con le proprietà meccaniche della superlega massiva. L'adesione dei rivestimenti di polveri premiscelate 70 wt% Wasp1 ($-45+15 \mu\text{m}$) + 30 wt% Al_2O_3 ($-22+6 \mu\text{m}$) è stata invece valutata qualitativamente, osservando al microscopio ottico l'interfaccia rivestimento/substrato dopo averla sottoposta ad indentazione Vickers. L'analisi al microscopio di questi rivestimenti nel §4.4.1, infatti, suggerisce che la loro adesione sia troppo debole per essere misurata con la prova di trazione, dato che in molte zone essi risultano già delaminati in partenza.

I riporti di Wasp1 ($-45+20 \mu\text{m}$) sui provini a bottone in Waspaloy sono stati ottenuti alle condizioni di processo di Tabella 4.8, ovvero con i parametri ottimizzati tenendo conto delle analisi effettuate sul flusso di polveri, sull'efficienza di deposizione, sulla microstruttura e sulla microdurezza. La Tabella 4.9 presenta i risultati delle tre prove di trazione. In tutti e tre i casi la rottura si è verificata all'interfaccia rivestimento/substrato e ciò conferma le precedenti osservazioni al microscopio ottico ed elettronico, che avevano individuato questa zona come quella caratterizzata da un più debole legame metallurgico. Inoltre, l'osservazione della superficie di frattura dei tre provini a bottone rivela la natura fragile della rottura. Anche questo fatto trova riscontro con quanto evidenziato precedentemente, in particolare con le misure di microdurezza Vickers: le polveri Wasp1 possono addirittura raddoppiare la loro durezza in seguito alla deformazione plastica all'impatto con il substrato, cioè a causa del grado di incrudimento raggiunto. La conseguenza dell'incrudimento per deformazione plastica nei materiali metallici è l'aumento del carico di snervamento e la riduzione della duttilità a rottura, nonché della tenacità. A questo si aggiunge la presenza di microcricche e microporosità presenti all'interfaccia in questione che fungono da zone di innesco per la cricca che porta a rottura i provini.

La resistenza ultima a trazione di una superlega Waspaloy varia tra 1100 e 1220 MPa tenendo conto della possibile variazione di composizione e dei trattamenti termici di solubilizzazione ed invecchiamento a cui è sottoposta. La resistenza all'adesione dei rivestimenti di Wasp1 ($-45+20 \mu\text{m}$), depositati a $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$ di temperatura e 3.35 MPa di pressione del gas vettore, è mediamente solo il 2 % del carico di rottura della superlega massiva

Tabella 4.9. Prove di trazione su bottoni in Waspaloy con rivestimento Cold Spray di polveri Wasp1 ($-45+20 \mu\text{m}$), per la determinazione della resistenza all'adesione.

Prova	Localizzazione cedimento	Tensione di rottura (MPa)
1	Interfaccia rivestimento/substrato	26.3
2	Interfaccia rivestimento/substrato	27.6
3	Interfaccia rivestimento/substrato	16.4

corrispondente. Indicativamente valori ottimali per la resistenza all'adesione di rivestimenti depositati tramite tecniche Cold Spray sono compresi nell'intervallo 50–100 MPa, in condizioni *as-sprayed*.

Tuttavia, il risultato ottenuto è da considerarsi fondamentale per l'accettabilità del rivestimento e dimostra la possibilità concreta di depositare questo materiale. La forza di adesione richiesta, infatti, dipende dalle particolari condizioni di utilizzo. Un esempio è rappresentato dai rivestimenti Cold Spray in titanio destinati alle protesi, per i quali la resistenza all'adesione minima richiesta è di circa 20 MPa. In questo caso i rivestimenti in Waspaloy ottenuti risulterebbero quindi idonei all'applicazione, mentre non lo sarebbero affatto nel caso di applicazioni aerospaziali, per le quali il limite richiesto è, invece, di circa 50 MPa. La possibilità di utilizzare il Cold Spray per riparazioni aeronautiche dipende perciò dai limiti imposti dalle normative. A questo proposito i requisiti di un riporto in superlega base nichel, ad esempio per ripristinare il *casing* in Waspaloy della turbina, comprenderebbero anche la resistenza alla fatica termica e la resistenza all'erosione, quest'ultima tradotta in un vincolo sulla durezza minima del rivestimento. Non è inoltre da sottovalutare la resistenza all'ossidazione ad elevate temperature: se l'interfaccia rivestimento/substrato presenta una porosità diffusa ed interconnessa diventa molto probabile, in questa zona, la formazione di ossidi con il conseguente distacco del riporto durante l'esercizio.

Può essere funzionale un successivo trattamento termico di ricottura del rivestimento per promuovere la diffusione atomica e con essa il rafforzamento dell'adesione al substrato e del legame interparticellare. Si ottiene così anche una compattazione del rivestimento grazie alla riduzione della porosità. Questo è vero solo se si evita l'ossidazione effettuando i trattamenti termici in vuoto o in atmosfera inerte. Nel caso specifico, i rivestimenti Cold Spray in superlega devono subire l'opportuno trattamento di solubilizzazione seguito da invecchiamento per sviluppare la fase indurente γ' , maggior responsabile dell'elevata resistenza meccanica di queste leghe anche ad elevata temperatura. Le polveri Wasp1, sia prima che dopo la deposizione, presentano solo la fase γ , soluzione solida di nichel e degli altri elementi alliganti, per cui non possono manifestare proprietà meccaniche confrontabili con le superleghe massive. I trattamenti termici, posteriori alla deposizione, promuovono anche i fenomeni di ricristallizzazione e di distensione, grazie ai quali si riducono le tensioni residue del rivestimento e si ha un addolcimento del materiale ovvero una riduzione della sua durezza ed un aumento della sua duttilità e tenacità.

La Figura 4.19 presenta due esempi di impronte lasciate dall'indentatore Vickers in

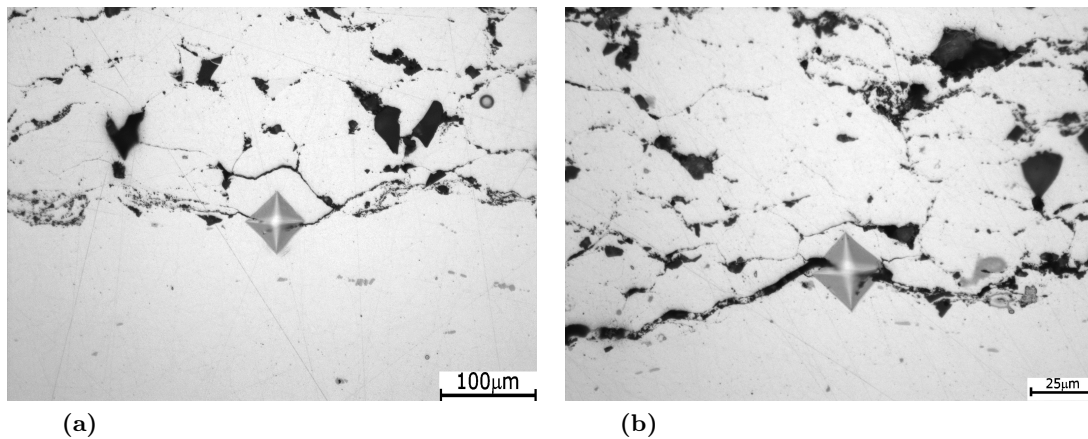


Figura 4.19. *Indentazioni Vickers all'interfaccia rivestimento/substrato. Rivestimento 70 wt% Wasp1 ($-45+15 \mu\text{m}$) + 30 wt% Al_2O_3 ($-22+6 \mu\text{m}$) ottenuto alla temperatura di 800 °C, LOM.*

prossimità dell'interfaccia rivestimento/substrato propria del deposito di 70 wt% Wasp1 ($-45+15 \mu\text{m}$) + 30 wt% Al_2O_3 ($-22+6 \mu\text{m}$) ottenuto alla temperatura di 800 °C. In entrambi i casi si può vedere che l'indentazione ha prodotto una cricca che si è propagata proprio all'interfaccia di separazione tra il rivestimento ed il substrato. In particolare in Figura 4.19a, la cricca si è propagata pure al bordo della prima particella aderente, mentre in Figura 4.19b la cricca ha causato la delaminazione del rivestimento. I rivestimenti di polveri Wasp1 premiscelate con ossido di alluminio, quindi, sono meno aderenti e coesi di quelli ottenuti con polveri Wasp1 senza aggiunta di materiale ceramico.

Conclusioni

Gli obiettivi del seguente lavoro di Tesi sono stati quelli di individuare le criticità associate alla deposizione Cold Spray della superlega Waspaloy su substrato dello stesso materiale e di ottenere una sua prima ottimizzazione in vista di una possibile applicazione di questi rivestimenti nel settore delle riparazioni aeronautiche. La caratterizzazione dei rivestimenti in superlega Waspaloy, con l'analisi della microstruttura, le prove di microdurezza Vickers e di resistenza all'adesione, rappresenta l'ulteriore contributo fornito da questo lavoro, che amplia così la sfera di materiali applicati alla tecnica Cold Spray. Il primo di questi obiettivi è stato raggiunto tramite la deposizione di polveri Wasp1 ($-45+15\ \mu\text{m}$) su substrato di alluminio: oltre ad aver rilevato la bassa efficienza di deposizione di queste polveri, la scarsa coesione e la diffusa porosità dei rivestimenti ottenuti, è stata riscontrata l'otturazione dell'ugello in WC/Co. Per risolvere questo problema, che ha finora fortemente limitato lo studio dei rivestimenti Cold Spray in superlega base nichel, sono state proposte e confrontate due soluzioni, di cui una supportata dalla ricerca bibliografica, e l'altra del tutto innovativa:

1. Utilizzo di polveri premiscelate 70 wt% Wasp1 ($-45+15\ \mu\text{m}$) + 30 wt% Al_2O_3 ($-22+6\ \mu\text{m}$).
2. Deposizione di polveri Wasp1 ($-45+20\ \mu\text{m}$) con ugello in SiC raffreddato con aria compressa.

Le polveri premiscelate hanno dimostrato di poter prevenire completamente l'evenienza del *clogging*, ma per contro hanno permesso di ottenere solo rivestimenti composti in parte già delaminati. La scarsa adesione dei rivestimenti di polveri premiscelate con allumina, ottenuti alla massima temperatura di processo, è stata confermata tramite indentazioni Vickers all'interfaccia rivestimento/substrato con carico di 200 gf: in tutti i casi le indentazioni hanno causato la propagazione di cricche all'interfaccia, rivelando il debole legame instauratosi. L'ugello in SiC, raffreddato con aria compressa, ha chiaramente esteso i tempi disponibili per la deposizione delle polveri Waspaloy, rallentando il fenomeno dell'otturazione. Tuttavia, non si presta ad essere una soluzione definitiva al problema nella prospettiva di un'applicazione industriale di questi rivestimenti, ma solo una valida alternativa all'ugello in WC/Co per il loro studio sperimentale. A questo proposito, un sistema di raffreddamento a liquido potrebbe dare risultati migliori.

Per conseguire il secondo obiettivo della Tesi, i principali parametri di processo dell'impianto Cold Spray Kinetiks[®]4000/47 sono stati variati, uno per volta singolarmente, ricavando l'influenza di ciascuno di questi sullo spessore dei rivestimenti di polveri premiscelate con allumina e di polveri Wasp1 ($-45+20\ \mu\text{m}$) depositati con i relativi ugelli. Il getto di deposizione è stato mantenuto sempre perpendicolare al substrato da rivestire garantendo così la massima efficienza rispetto al parametro dell'angolo di deposizione. Per la stessa ragione tutti i substrati sono stati sottoposti ad una sabbiatura preliminare. Inoltre, i parametri regolatori del feeder di polveri sono stati preventivamente calibrati in modo da ottenere rivestimenti caratterizzati da una ridotta rigosità superficiale che limitasse la dispersione delle misure di spessore.

La temperatura del gas vettore risulta essere il parametro determinante in quanto influenza sia la velocità che la temperatura d'impatto delle particelle. Nel passaggio da 400 ad 800 °C lo spessore dei rivestimenti di polveri Wasp1 ($-45+20\ \mu\text{m}$) più che raddoppia, mentre meno drastico è l'aumento di efficienza delle polveri premiscelate a causa del loro ridotto contenuto di materiale metallico. A 700 ed 800 °C comincia il plateau nell'andamento dello spessore dei rivestimenti Wasp1 ($-45+20\ \mu\text{m}$), segno dell'avvicinamento al limite di saturazione della DE. Ciò è confermato sia dalle prove di microdurezza Vickers, sia dall'analisi della microstruttura al SEM: in corrispondenza di questo tratto si registra un repentino aumento della microdurezza dei rivestimenti da 580 a 650 HV, correlata all'incrudimento delle particelle, e si osserva un aumento del grado di deformazione delle polveri ed un maggior mescolamento delle interfacce. La letteratura conferma, infatti, che evidenti miglioramenti nelle proprietà meccaniche dei rivestimenti Cold Spray si ottengono solo al raggiungimento, ed in seguito al superamento, del limite di saturazione dell'efficienza di deposizione.

Per quanto riguarda la pressione del gas, test effettuati tra 2.5 e 3.9 MPa a 500 °C, con le polveri premiscelate, indicano che valori superiori a 3.35 MPa comportano un aumento dell'efficienza di deposizione. Inoltre ridurre progressivamente la distanza ugello/substrato da 60 a 10 mm provoca un aumento di spessore. A causa dell'elevata densità della superlega e di conseguenza dell'inerzia delle polveri utilizzate, si può affermare che la *bow shock* intervenga a distanze ancor più ravvicinate facendo a quel punto calare l'efficienza di deposizione. Una distanza di deposizione pari a 20 mm risulta un ottimo compromesso per consentire il rivestimento di superfici anche di una certa complessità.

Le condizioni di deposizione scelte per rivestire i provini a bottone in Waspaloy con polveri Wasp1 ($-45+20\ \mu\text{m}$) sono il risultato dell'ottimizzazione raggiunta in questo lavoro, supportata dai dati e dalle analisi precedenti, nei limiti delle potenzialità dell'impianto in dotazione e del problema dell'otturazione dell'ugello. La resistenza all'adesione dei rivestimenti ottimizzati risulta superiore a 20 MPa, dato, questo, che apre possibili applicazioni per questi rivestimenti. La possibilità, invece, di utilizzare il processo Cold Spray per riparare componenti in superlega policristallina, come i dischi ed il *casing* dei motori a turbina, è subordinata allo studio del comportamento a fatica, termica e meccanica, dei rivestimenti in Waspaloy, della loro resistenza ad erosione e ad ossidazione a caldo, oltre

che alla definizione di normative specifiche che impongano precisi limiti di accettabilità dei riporti.

La forza di adesione può essere migliorata tramite un successivo trattamento termico di ricottura in grado di promuovere la diffusione atomica all'interfaccia ed i fenomeni di ricristallizzazione e riassetamento. Questo trattamento ha anche l'effetto di compattare il rivestimento riducendo la porosità. In questo caso specifico, si richiede poi un'ottimizzazione ulteriore del trattamento termico post-deposizione per far precipitare la corretta frazione volumetrica di composto intermetallico γ' , maggior responsabile delle elevate proprietà meccaniche delle superleghe base nichel.

Un'ulteriore ottimizzazione della deposizione di superlega Waspaloy richiede il superamento del limite di saturazione dell'efficienza di deposizione per abbassare il livello di porosità di questi rivestimenti, soprattutto all'interfaccia rivestimento/substrato. Ciò è possibile solo tramite un incremento della temperatura di processo oltre gli 800 °C che aumenterebbe notevolmente la velocità d'impatto delle particelle. Inoltre, un allungamento della precamera installata nella pistola Cold Spray incrementa la temperatura delle polveri e di conseguenza favorisce la loro deformazione plastica all'impatto. La conferma della correttezza di queste indicazioni proviene dalla recente deposizione di superlega IN-718 con il potente impianto Cold Spray di nuova generazione Plasma Giken PCS-1000 [68]. Grazie ai suoi 1000 °C e 5 MPa con gas azoto, è stato possibile raggiungere una velocità media per le particelle di 787 m/s, permettendo così di depositare rivestimenti con spessori fino a 6 mm e aventi porosità del 2.7 ± 0.4 %.

Bibliografia

- [1] L. Ajdelsztajn, E. J. Lavernia, B. Jodoin, P. Richer, and E. Sansoucy. Cold gas dynamic spraying of iron-base amorphous alloy. *Journal of Thermal Spray Technology*, 15(4):495–500, December 2006.
- [2] A. P. Alkhimov, A. I. Gudilov, V. F. Kosarev, and N. I. Nesterovich. Specific features of microparticle deformation upon impact on a rigid barrier. *Journal of Applied Mechanics and Technical Physics*, 41(1):188–192, January 2000.
- [3] A. P. Alkhimov, V. F. Kosarev, and S. V. Klinkov. The features of cold spray nozzle design. *Journal of Thermal Spray Technology*, 10(2):375–381, June 2001.
- [4] A. P. Alkhimov, A. N. Papyrin, V. F. Kosarev, N. I. Nesterovich, and M. M. Shushpanov. Gas-dynamic spraying method for applying a coating, April 1994.
- [5] J. Anderson. *Modern Compressible Flow: With Historical Perspective*. McGraw-Hill Science/Engineering/Math, 3 edition, July 2002.
- [6] H. Assadi, F. Gärtner, T. Stoltenhoff, and H. Kreye. Bonding mechanism in cold gas spraying. *Acta Materialia*, 51(15):4379–4394, September 2003.
- [7] K. Balani, T. Laha, A. Agarwal, J. Karthikeyan, and N. Munroe. Effect of carrier gases on microstructural and electrochemical behavior of cold-sprayed 1100 aluminum coating. *Surface and Coatings Technology*, 195(2-3):272–279, May 2005.
- [8] K. Binder, J. Gottschalk, M. Kollenda, F. Gärtner, and T. Klassen. Influence of impact angle and gas temperature on mechanical properties of titanium cold spray deposits. *Journal of Thermal Spray Technology*, 20(1):234–242, 2011.
- [9] C. V. Bishop and G. W. Loar. Practical pollution abatement methods for metal finishing. *Plating and surface finishing*, 80(2):37–39, 1993.
- [10] C. Borchers, F. Gärtner, T. Stoltenhoff, H. Assadi, and H. Kreye. Microstructural and macroscopic properties of cold sprayed copper coatings. *Journal of Applied Physics*, 93(12):10064–10070, June 2003.
- [11] R. W. Cahn, P. A. Siemers, J. E. Geiger, and P. Bardhan. The order-disorder transformation in Ni₃Al and Ni₃AlFe alloys-i. determination of the transition temperatures and their relation to ductility. *Acta Metallurgica*, 35(11):2737–2751, November 1987.

- [12] D. J. Carlson and R. F. Hoglund. Particle drag and heat transfer in rocket nozzles. *AIAA Journal*, 2(11):1980–1984, November 1964.
- [13] R. Cozar and A. Pineau. *Morphology of Gamma-Prime and Gamma-Double Prime Precipitates and Thermal Stability of Inconel 718 Type Alloys*. Defense Technical Information Center, January 1973.
- [14] N. A. Cumpsty. *Jet Propulsion: A Simple Guide to the Aerodynamic and Thermodynamic Design of Jet Engines*. Cambridge University Press, 1997.
- [15] J. R. Davis. *Handbook of Thermal Spray Technology*. ASM International, October 2004.
- [16] H. L. de Villiers Lovelock. Powder/Processing/Structure relationships in WC-Co thermal spray coatings: A review of the published literature. *Journal of Thermal Spray Technology*, 7(3):357–373, September 1998.
- [17] M. Durand-Charre. *The Microstructure of Super Alloys*. CRC PressINC, 1997.
- [18] R. C. Dykhuizen and M. F. Smith. Gas dynamic principles of cold spray. *Journal of Thermal Spray Technology*, 7(2):205–212, June 1998.
- [19] R. C. Dykhuizen, M. F. Smith, D. L. Gilmore, R. A. Neiser, X. Jiang, and S. Sampath. Impact of high velocity cold spray particles. *Journal of Thermal Spray Technology*, 8(4):559–564, December 1999.
- [20] T. J. Garosshen, T. D. Tillman, and G. P. McCarthy. Effects of b, c, and zr on the structure and properties of a P/M nickel base superalloy. *Metallurgical Transactions A*, 18(1):69–77, January 1987.
- [21] R. Ghelichi and M. Guagliano. Coating by the cold spray process: a state of the art. *Frattura ed integrità strutturale*, 0(8):30–44, 2009.
- [22] D. L. Gilmore, R. C. Dykhuizen, R. A. Neiser, M. F. Smith, and T. J. Roemer. Particle velocity and deposition efficiency in the cold spray process. *Journal of Thermal Spray Technology*, 8(4):576–582, December 1999.
- [23] K. A. Green. *Superalloys 2004: Proceedings of the Tenth International Symposium on Superalloys : Held September 19-23, 2004, Seven Springs Mountain Resort in Champion, Pennsylvania*. Tms, September 2004.
- [24] M. Grujicic, J. R. Saylor, D. E. Beasley, W. S. DeRosset, and D. Helfrich. Computational analysis of the interfacial bonding between feed-powder particles and the substrate in the cold-gas dynamic-spray process. *Applied Surface Science*, 219(3-4):211–227, 2003.

- [25] M. Grujicic, C. L. Zhao, W. S. DeRosset, and D. Helfrich. Adiabatic shear instability based mechanism for particles/substrate bonding in the cold-gas dynamic-spray process. *Materials and Design*, 25(8):681–688, December 2004.
- [26] M. Grujicic, C. L. Zhao, C. Tong, W. S. DeRosset, and D. Helfrich. Analysis of the impact velocity of powder particles in the cold-gas dynamic-spray process. *Materials Science and Engineering: A*, 368(1-2):222–230, 2004.
- [27] A. C. Hall, D. J. Cook, R. A. Neiser, T. J. Roemer, and D. A. Hirschfeld. The effect of a simple annealing heat treatment on the mechanical properties of cold-sprayed aluminum. *Journal of Thermal Spray Technology*, 15(2):233–238, June 2006.
- [28] T. Han, Z. Zhao, B. Gillispie, and J. R. Smith. Effects of spray conditions on coating formation by the kinetic spray process. *Journal of Thermal Spray Technology*, 14(3):373–383, September 2005.
- [29] P. G. Hill and C. R. Peterson. *Mechanics and thermodynamics of propulsion*. Addison-Wesley Pub. Co., 1965.
- [30] M. P. Jackson and R. C. Reed. Heat treatment of UDIMET 720Li: the effect of microstructure on properties. *Materials Science and Engineering: A*, 259(1):85–97, January 1999.
- [31] B. Jodoin and L. Ajdelsztajn. Effect of particle size, morphology, and hardness on cold gas dynamic sprayed aluminum alloy coatings. *Surface and Coatings Technology*, (6):3422–3429, December 2006.
- [32] B. H. Kear. *Dislocation Configurations in Plastically Deformed Polycrystalline Cu₃Au Alloys*. Defense Technical Information Center, 1961.
- [33] H.-J. Kim, C.-H. Lee, and S.-Y. Hwang. Fabrication of WC-Co coatings by cold spray deposition. *Surface and Coatings Technology*, 191(2-3):335–340, February 2005.
- [34] H.-J. Kim, C.-H. Lee, and S.-Y. Hwang. Superhard nano WC-12%Co coating by cold spray deposition. *Materials Science and Engineering: A*, 391(1-2):243–248, January 2005.
- [35] H. Koivuluoto and P. Vuoristo. Effect of ceramic particles on properties of cold-sprayed ni-20Cr+Al₂O₃ coatings. *Journal of Thermal Spray Technology*, 18(4):555–562, 2009.
- [36] H. Koivuluoto and P. Vuoristo. Structural analysis of cold-sprayed nickel-based metallic and metallic-ceramic coatings. *Journal of Thermal Spray Technology*, 19(5):975–989, 2010.

- [37] V. F. Kosarev, S. V. Klinkov, A. P. Alkhimov, and A. N. Papyrin. On some aspects of gas dynamics of the cold spray process. *Journal of Thermal Spray Technology*, 12(2):265–281, June 2003.
- [38] C.-J. Li, W.-Y. Li, and H. Liao. Examination of the critical velocity for deposition of particles in cold spraying. *Journal of Thermal Spray Technology*, 15(2):212–222, 2006.
- [39] C.-J. Li, W.-Y. Li, Y.-Y. Wang, G.-J. Yang, and H. Fukanuma. A theoretical model for prediction of deposition efficiency in cold spraying. *Thin Solid Films*, 489(1-2):79–85, October 2005.
- [40] C.-J. Li, H.-T. Wang, Q. Zhang, G.-J. Yang, W.-Y. Li, and H. L. Liao. Influence of spray materials and their surface oxidation on the critical velocity in cold spraying. *Journal of Thermal Spray Technology*, 19(1-2):95–101, November 2009.
- [41] G. Li, X.-F. Wang, and W.-Y. Li. Effect of different incidence angles on bonding performance in cold spraying. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 17(1):116–121, January 2007.
- [42] W.-Y. Li, C. Zhang, X. P. Guo, G. Zhang, H. L. Liao, C.-J. Li, and C. Coddet. Effect of standoff distance on coating deposition characteristics in cold spraying. *Materials and Design*, 29(2):297–304, 2008.
- [43] R. S. Lima and J. Karthikeyan. Microstructural characteristics of cold-sprayed nanostructured WC-Co coatings. *Thin Solid Films*, 416:129–135, 2002.
- [44] V. Luzin, K. Spencer, and M.-X. Zhang. Residual stress and thermo-mechanical properties of cold spray metal coatings. *Acta Materialia*, 59(3):1259–1270, February 2011.
- [45] B. R. Marple, M. Hyland, and Y.-C. Lau. *Thermal Spray 2006: Building on 100 Years of Success (Book and CD)*. ASM International, 2006.
- [46] R. McPherson. Formation of metastable phases in flame- and plasma-prepared alumina. *Journal of Materials Science*, 8(6):851–858, June 1973.
- [47] G. Moskal. Thermal barrier coatings: characteristics of microstructure and properties, generation and directions of development of bond. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 2009.
- [48] S. Ochial, Y. Oya, and T. Suzuki. Alloying behaviour of Ni₃Al, Ni₃Ga, Ni₃Si and Ni₃Ge. *Acta Metallurgica*, 32(2):289–298, February 1984.
- [49] N. P. Padture, M. Gell, and E. H. Jordan. Thermal barrier coatings for gas-turbine engine applications. *Science (New York, N.Y.)*, 296(5566):280–284, April 2002. PMID: 11951028.

- [50] A. Papyrin. *Cold Spray Technology*. Elsevier, 2007.
- [51] J. Pattison, S. Celotto, A. Khan, and W. O'Neill. Standoff distance and bow shock phenomena in the cold spray process. *Surface and Coatings Technology*, 202(8):1443–1454, January 2008.
- [52] B. Rashkova. Microstructural characterization of yttria-stabilized zirconia thermal barrier coatings grown on sapphire substrates. Technical report, 2003.
- [53] R. C. Reed. *The Superalloys: Fundamentals and Applications*. Cambridge University Press, 1 edition, July 2008.
- [54] R. Schafrik and R. Sprague. Saga of gas turbine materials: part IV; this is the last of a four-part series about the evolution of the materials and processes that have been crucial to making modern jet engines a reality. *Advanced Materials & Processes*, June 2004.
- [55] T. Schmidt, H. Assadi, F. Gärtner, H. Richter, T. Stoltenhoff, H. Kreye, and T. Klassen. From particle acceleration to impact and bonding in cold spraying. *Journal of Thermal Spray Technology*, 18(5):794–808, 2009.
- [56] T. Schmidt, F. Gäertner, and H. Kreye. New developments in cold spray based on higher gas and particle temperatures. *Journal of Thermal Spray Technology*, 15(4):488–494, 2006.
- [57] T. Schmidt, F. Gärtner, H. Assadi, and H. Kreye. Development of a generalized parameter window for cold spray deposition. *Acta Materialia*, 54(3):729–742, February 2006.
- [58] C. T. Sims, N. S. Stoloff, and W. C. Hagel. *Superalloys II*. Wiley, 1987.
- [59] A. K. Sinha. *Topologically close-packed structures of transition metal alloys*. Pergamon Press, Oxford; New York, 1972.
- [60] J. M Smith, H. C Van Ness, and M. M. Abbott. *Introduction to chemical engineering thermodynamics*. McGraw-Hill, Boston, 2005.
- [61] A. E. Staton-Bevan and R. D. Rawlings. The deformation behaviour of single crystal Ni₃(Al, ti). *Physica Status Solidi (a)*, 29(2):613–622, June 1975.
- [62] T. Stoltenhoff, H. Kreye, and H. J. Richter. An analysis of the cold spray process and its coatings. *Journal of Thermal Spray Technology*, 11(4):542–550, December 2002.
- [63] G. P. Sutton and D. M. Ross. *Rocket propulsion elements: an introduction to the engineering of rockets*. Wiley, 1976.
- [64] A. O. Tokarev. Structure of aluminum powder coatings prepared by cold gasdynamic spraying. *Metal Science and Heat Treatment*, 38(3):136–139, March 1996.

- [65] T. H. Van Steenkiste, J. R. Smith, and R. E. Teets. Aluminum coatings via kinetic spray with relatively large powder particles. *Surface and Coatings Technology*, 154(2-3):237–252, May 2002.
- [66] S. Walston and A. Cetel. Joint development of a fourth generation single crystal superalloy. *International Symposium on Superalloys*, 2005.
- [67] J. C. Williams and E. A. Starke Jr. Progress in structural materials for aerospace systems. *Acta Materialia*, 51(19):5775–5799, November 2003.
- [68] W. Wong, E. Irissou, P. Vo, M. Sone, F. Bernier, J.-G. Legoux, H. Fukanuma, and S. Yue. Cold spray forming of inconel 718. *Journal of Thermal Spray Technology*, October 2012.
- [69] T. W. Wright. *Shear Band Susceptibility: Work Hardening Materials*. Defense Technical Information Center, 1992.
- [70] T. W. Wright. Toward a defect invariant basis for susceptibility to adiabatic shear bands. *Mechanics of Materials*, 17(2-3):215–222, March 1994.
- [71] A. C. Yeh and S. Tin. Effects of ru on the high-temperature phase stability of ni-base single-crystal superalloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 37(9):2621–2631, September 2006.
- [72] M. J. Zucrow and J. D. Hoffman. *Gas dynamics*. Wiley, June 1977.