

Corso di Laurea Magistrale in Scienza dei Materiali



Università Ca' Foscari di Venezia

Tesi di laurea

Deposizione e caratterizzazione di rivestimenti metallici della superlega Waspaloy, ottenuti mediante la tecnica Cold Spray, applicati nel settore Aeronautico.

Relatore: dott. Benedetti Alvise
Correlatore: dott. Vezzù Simone

Laureando: Matijevic Ivica (matricola 808950)
ANNO ACCADEMICO: 2012/2013

- INDICE:

- SOMMARIO.....	1
1. - INTRODUZIONE.....	3
2. - PARTE GENERALE, I PROCESSI THERMAL SPRAY.....	6
2.1. - ARC – SPRAY.....	8
2.2. - PLASMA – SPRAY.....	8
2.3. - FLAME – SPRAY.....	9
2.4. - HVOF - SPRAY (HIGH VELOCITY OXY FUEL).....	10
3. - IL PROCESSO COLD SPRAY.....	10
3.1. - DESCRIZIONE DELL'IMPIANTO COLD SPRAY.....	14
3.2. - L'UGELLO.....	17
4. - PARAMETRI CHE GOVERNANO IL PROCESSO COLD SPRAY.....	22
4.1. - CARATTERISTICHE DEI RIVESTIMENTI.....	24
4.2. - MECCANISMO DI ADESIONE DELLE PARTICELLE.....	26
4.3. - LA VELOCITA' CRITICA.....	31
5. - LE LEGHE DI NICHEL E LE LORO APPLICAZIONI.....	33
5.1. - LE LEGHE DI NICHEL.....	33
5.2. - LA SUPERLEGA WASPALOY.....	36
6. - APPLICAZIONI DELLA SUPERLEGA WASPALOY.....	42
6.1- PROCESSI DI RIPARAZIONI MEDIANTE COLD SPRAY.....	43
6.2 - DESCRIZIONE DEL PROCESSO DI RIPARAZIONE.....	44
7. - PARTE SPERIMENTALE.....	49
7.1- LE POLVERI UTILIZZATE.....	50
7.2- POLVERE WASPALOY COMMERCIALE.....	52
7.3- DEPOSIZIONI DI MEDIANTE COLD SPRAY DELLA SUPERLEGA WASPALOY.....	56
7.4- LE PROBLEMATICHE RISCONTRATE.....	62
7.5- STACCIO DELLE POLVERI.....	63

7.6- PROGETTAZIONE DELLA NUOVA PISTOLA COLD SPRAY.....	66
8. - CARATTERIZZAZIONE MORFOLOGICA , COMPOSIZIONALE, PROPRIETA' MECCANICHE DEI RIVESTIMENTI.....	75
9. - CONCLUSIONI.....	78
10. - BIBLIOGRAFIA E RISORSE INFORMATICHE.....	79

- SOMMARIO:

Il presente elaborato tratta la deposizione e caratterizzazione di rivestimenti in superlega a base di Nichel chiamata “*Waspaloy*”, in matrice sempre di superlega *Waspaloy* tramite una innovativa tipologia di “*Thermal Spray*” il “*Cold Gas Dynamic Spray*”.

Le attività di deposizione e caratterizzazione sono state realizzate presso i laboratori di CIVEN (Coordinamento Interuniversitario Veneto per le Nanotecnologie).

La prima parte consiste in una introduzione principalmente teorica e di studio della letteratura, vengono elencate le attuali tecnologie di “*Thermal Spray*” disponibili nel mercato, i loro principi di funzionamento, le caratteristiche peculiari ed i loro campi di applicazione industriali.

Tale introduzione ha lo scopo di rendere note le principali analogie e differenze con la più recente tecnica “*Cold Spray*” considerata nel presente studio.

A seguito di questa premessa è approfondita la tecnologia “*Cold Spray*”, andando ad elencare: le considerazioni sui materiali di partenza e dell'impianto, le discussioni sui parametri di spruzzatura e le caratteristiche peculiari dei rivestimenti realizzati.

In seguito è riportata una descrizione delle proprietà fisiche e meccaniche dei materiali oggetto del presente studio, ovvero le superleghe metalliche a base di nichel, in particolare la superlega “*Waspaloy*”, con un occhio di riguardo verso l'applicabilità di questi materiali ed i relativi rivestimenti, ottenuti mediante deposizione via “*Cold Spray*”.

La seconda parte della tesi consiste nella descrizione dell'attività sperimentale, andando ad esporre il lavoro svolto in laboratorio, in particolare:

la caratterizzazione granulometrica e morfologica delle polveri di partenza, l'ottimizzazione del processo e la definizione di un protocollo adeguato di deposizione, la caratterizzazione morfologica e composizionale dei rivestimenti realizzati tramite analisi microscopiche LOM (*Light Optical Microscopy*) e SEM

(*Scanning Electron Microscope*), ed infine la determinazione di alcune proprietà meccaniche quali micro durezza e adesione.

Successivamente sono elencate le difficoltà riscontrate durante lo studio e la ottimizzazione del processo “*Cold Spray*” per l'utilizzo della superlega “*Waspaloy*”, la quale si trova ai limiti di applicabilità per questa tecnica.

Vengono inoltre proposte e spiegate alcune soluzioni per ovviare alcune delle problematiche che compromettevano la riuscita del processo.

Sono infine discussi i risultati e confrontati con le caratteristiche dei materiali di riferimento attualmente utilizzati industrialmente e valutate preliminarmente le potenziali prospettive di applicazione di questi materiali in diversi ambiti industriali.

1. - INTRODUZIONE:

Le varie tecniche oggi conosciute ed utilizzate per ottenere dei rivestimenti superficiali nascono con il bisogno di avere prodotti con prestazioni ottimizzate in base alla specifica applicazione. Questo scopo viene raggiunto grazie all'utilizzo sinergico di materiali di diversa natura, ottenendo sensibili miglioramenti qualitativi e la riduzione dei costi di produzione e di mantenimento. Le principali funzionalità nell'ambito del settore meccanico che i rivestimenti sono chiamati a compiere sono: la resistenza alla corrosione, la resistenza all'usura e l'erosione, la resistenza ad elevate temperature, le elevate proprietà di dissipazione termica superficiale, ed elevata durezza per applicazioni nel taglio. [1]

Per gli scopi sopra elencati si utilizzano i così detti rivestimenti “spessi”, dove con questo termine si vuole indicare un intervallo di spessori dai 50 μm - 1 mm.

Essi sono ormai molto diffusi in numerosi settori industriali ed è grazie a loro che si ottiene una grande varietà di miglioramenti delle prestazioni, senza alterare in modo significativo lo stato iniziale del substrato e le proprietà dello stesso.

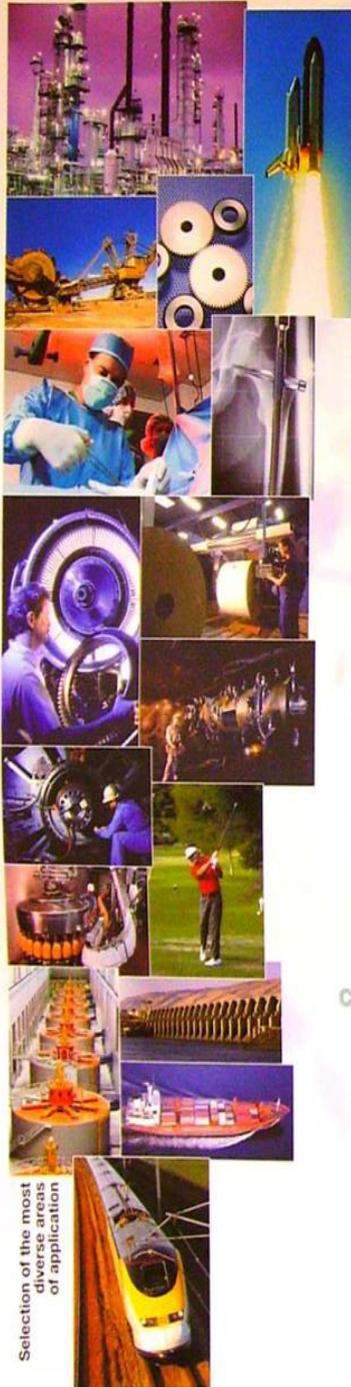
Questa famiglia di tecniche comprende numerosi processi grazie ai quali è possibile applicare rivestimenti con materiali di diversa natura dai metalli ai ceramici, compositi, ecc.

La tecnica principe per la deposizione di film spessi, metallici e compositi, è sicuramente lo spray termico o “*Thermal Spray*” noto e diffuso a livello industriale oramai da circa un centinaio di anni. I primi impianti risalgono ai primi anni del secolo scorso dove il metallo da depositare era ottenuto a partire dalla fusione in continuo di un filo “*Wire - Arc - Spray*” o una barra “*Rod - Arc - Spray*” direttamente collegate all'ugello di spruzzatura. [2]

Ad oggi le tecniche termiche rappresentano la quasi totalità delle tecniche di *Spray* e si differenziano principalmente per la modalità di riscaldamento ed ottenimento dello *Spray* stesso. Le varie tecnologie nonché le loro differenze sono riportate nello schema di figura 1 (a) e (b).

Thermal Spraying Processes changing in time

approx. 1910



Selection of the most diverse areas of application

Flame Spraying with Wire or Rod

C_2H_2 C_3H_8 C_3H_6 CO_2 H_2 O_2

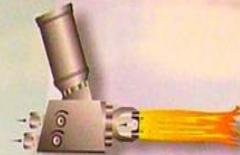
Thermal energy: max. 3160 °C
Kinetic energy: up to 200 m/sec.
Deposition rate: 6 to 8 kg/h



Flame Spraying with Powder

C_2H_2 C_3H_8 C_3H_6 CO_2 H_2 O_2

Thermal energy: max. 3160 °C
Kinetic energy: up to 50 m/sec.
Deposition rate: 1 to 6 kg/h



Arc Spraying

Ar N_2

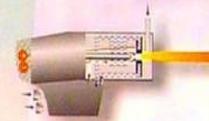
Thermal energy: approx. 4000 °C
Kinetic energy: approx. 150 m/sec.
Deposition rate: 8 to 20 kg/h



Plasma Spraying

Ar He N_2 H_2

Thermal energy: up to 20.000 K
Kinetic energy: up to 450 m/sec.
Deposition rate: 4 to 8 kg/h



Detonation Spraying

C_2H_2 O_2

Thermal energy: > 3160 °C
Kinetic energy: approx. 600 m/sec.
Deposition rate: 3 to 6 kg/h



Flame Spraying with Plastics

C_2H_2 C_3H_8 O_2

Thermal energy: max. 3160 °C
Kinetic energy: up to 30 m/sec.
Deposition rate: 2 to 4 kg/h



High Velocity Oxy-Fuel Flame Spraying

C_2H_2 C_2H_4 C_3H_8 C_3H_6 CO_2 H_2 O_2

Thermal energy: max. 3160 °C
Kinetic energy: up to 550 m/sec.
Deposition rate: 2 to 8 kg/h



Laser Spraying

Ar He N_2 O_2

Thermal energy: >10,000 °C
Kinetic energy: > 1 m/sec.
Deposition rate: 1 to 2 kg/h



Cold Spraying

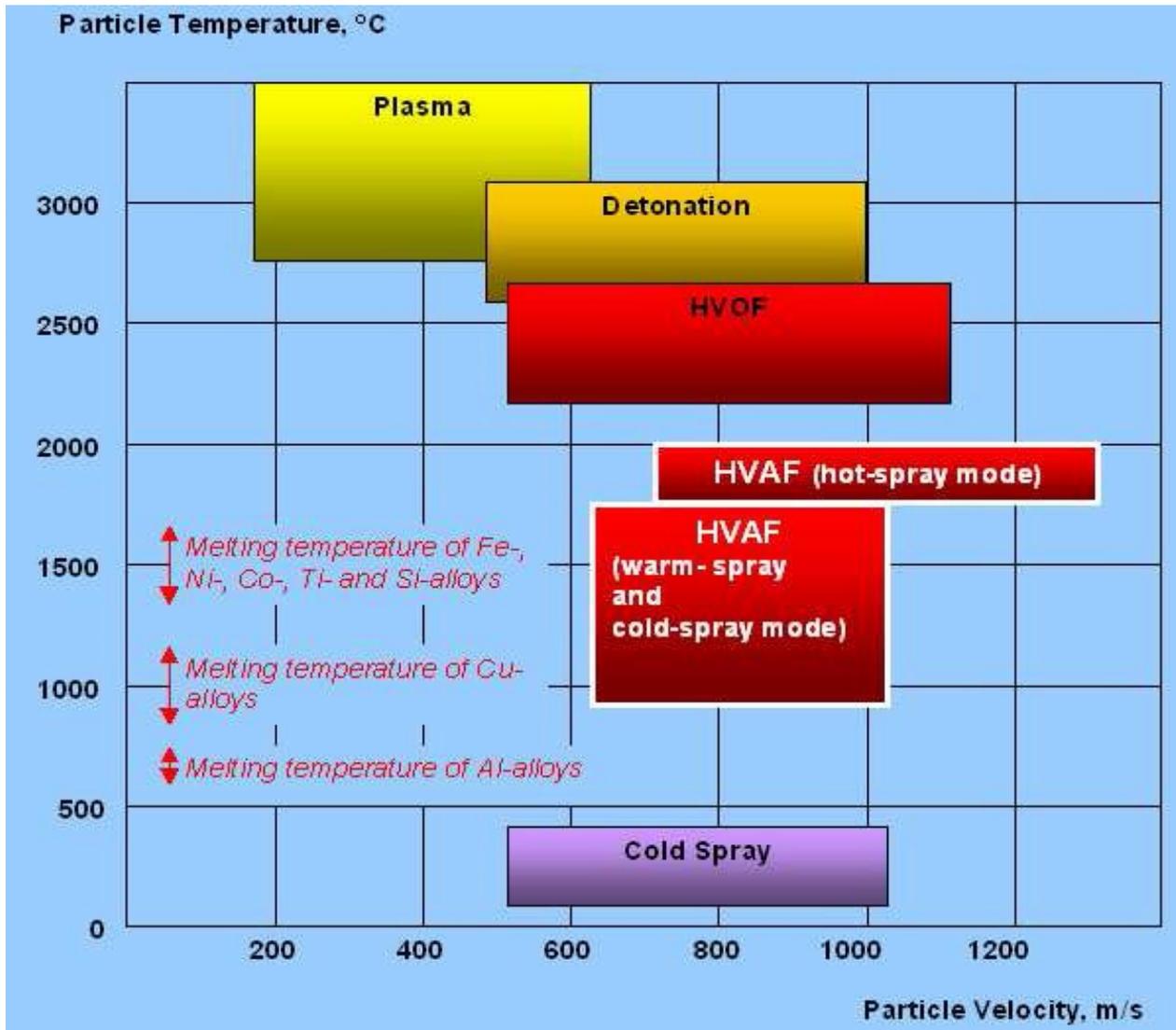
Ar He N_2

Thermal energy: max. 500 °C
Kinetic energy: 550 to 1000 m/sec.
Deposition rate: 6 to 8 kg/h



Today

- Figura 1.(a). Schema dei vari processi di deposizione.



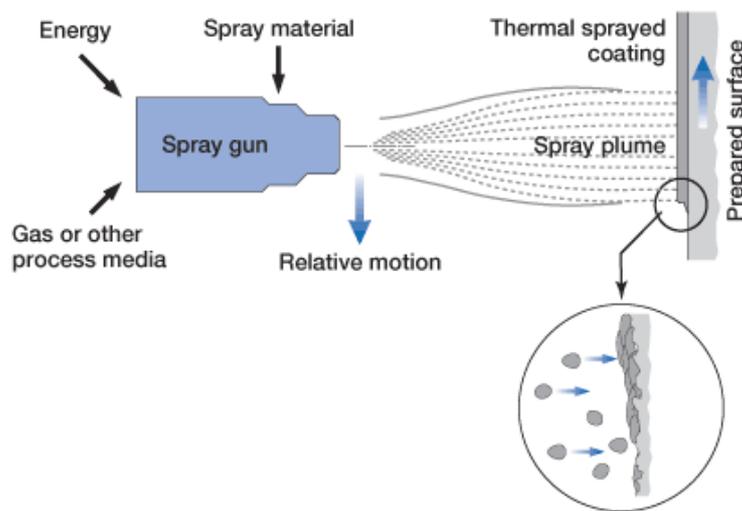
- Figura 1.(b). velocità e temperature nei processi di Thermal Spray [2]

2. - PARTE GENERALE, I PROCESSI THERMAL SPRAY:

I processi “*Thermal Spray*” consistono nella deposizione di particelle fuse o semi fuse su dei substrati opportunamente preparati. In generale, durante i processi di spruzzatura, le particelle, di diametro tipicamente compreso tra 1 - 100 μm , vengono accelerate ad elevata velocità e proiettate sul substrato da un flusso di gas con velocità subsonica o supersonica.

Al momento dell’impatto ogni goccia, spalmandosi sul substrato, solidifica rapidamente formando una lamella, comunemente chiamata “*Splat*”.

La figura 2. illustra in modo schematico un generico processo “*Thermal Spray*”.

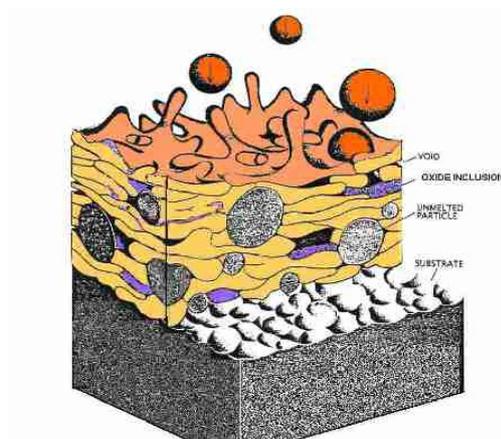


- Figura 2. Schema del processo “*Thermal Spray*”.

Generalmente è l'energia termica quella che fornisce l'accelerazione necessaria e porta a fusione le particelle, la quale viene generata da processi di tipo elettrico ad esempio: “*Plasma Spray*” o “*Arc Spray*”, oppure da processi chimici come nel caso della tecnica “*Flame Spray*”. I processi di spruzzatura termica danno depositi con un ampio range di spessori con elevate velocità di deposizione, a differenza invece di altre tecniche di deposizione quali ad esempio “*Electroplating*”, “*Chemical Vapor Deposition (CVD)*” o “*Physical Vapor Deposition (PVD)*”.

I materiali generalmente utilizzati sono metalli, leghe metalliche, ceramici, polimeri e materiali compositi. Gli spessori dei depositi vanno in funzione del processo di spruzzatura e delle caratteristiche della materia prima utilizzata, sia essa in forma di polvere o di filo, comunque variano da circa 20 μm a diversi mm.

Le grandi velocità di raffreddamento, dell'ordine di 10^4 - 10^8 K/s, fanno sì che una singola “*splat*” solidifichi prima che una successiva particella vada ad impattare il substrato nello stesso punto. La successione casuale dell'adesione delle particelle al substrato porta alla formazione della tipica microstruttura lamellare dei rivestimenti ottenuti attraverso processi “*Thermal Spray*”, figura 3.



- Figura 3. Schema dell'adesione tra le particelle nel processo *Thermal Spray*.

Le caratteristiche principali dei depositi ottenuti con il “*Thermal Spray*” sono: presenza di porosità, inclusioni di ossidi, tensioni residue interne.

Diversi tipi di tecnologie fanno parte di questa famiglia di processi.

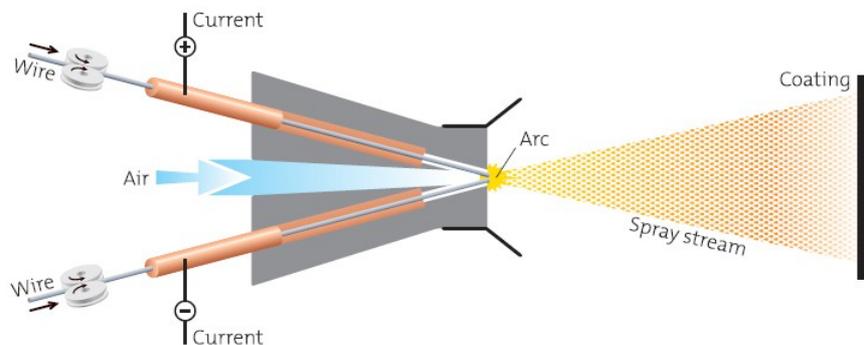
Alcune tra le più comuni sono:

- *Arc-spray*
- *Plasma-spray*
- *Flame-spray*
- *HVOF spray (High Velocity Oxy Fuel)*

2.1. ARC - SPRAY:

Questa tecnologia consiste in due fili metallici i quali avanzando vengono portati a fusione sfruttando l'energia termica prodotta da un arco elettrico fatto scoccare tra le loro estremità. Un successivo getto di aria compressa o di gas inerte atomizza e proietta le particelle fuse sul substrato.

Questo processo è ampiamente utilizzato a livello commerciale per rivestimenti anticorrosione a base di zinco o alluminio su ponti, scafi navali e serbatoi metallici.



- Figura 4. Schema del processo Arc Spray.

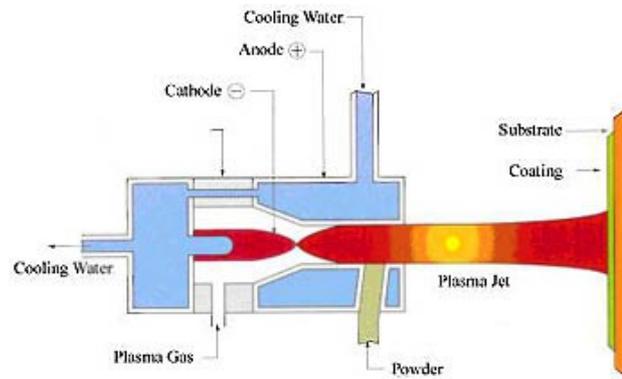
2.2. - PLASMA SPRAY:

Questa tecnologia, illustrata nella figura 5. Fonde le particelle, a partire dalle polveri, e le proietta sul substrato. Sfruttando, per fonderle, un gas parzialmente ionizzato, conosciuto con il nome di plasma.

Il plasma si ottiene facendo passare un gas inerte, argon o azoto, tra due elettrodi di cui uno, l'anodo, svolge anche la funzione di ugello. Un arco di corrente ad elevata intensità viene fatto passare tra i due elettrodi, ionizzando parzialmente il gas e formando un getto di plasma conduttivo ad elevata temperatura, dell'ordine di 15000K. Successivamente vengono immesse nel flusso le polveri del materiale da

depositare. Esse fondono e vengono proiettate sul substrato.

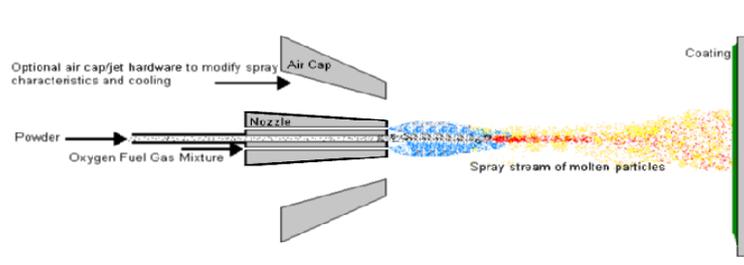
Viste le altissime temperature, possono venire fusi anche i metalli più refrattari e i ceramici. Il “*Plasma - Spray*” è dunque uno dei più versatili processi di spruzzatura, capace di depositare un ampissimo range di materiali.



- Figura 5. Schema del processo “*Plasma Spray*”.

2.3 - FLAME SPRAY:

Questa tecnologia, illustrata in figura 6, fonde i materiali da depositare sfruttando l'energia termica prodotta dalla combustione di un gas altamente infiammabile, solitamente acetilene o propano. Il materiale a forma di filo, viene fuso introducendola all'interno della fiamma. Un getto di aria compressa atomizza la parte di filo che si sta fondendo e proietta le particelle fuse sul substrato.

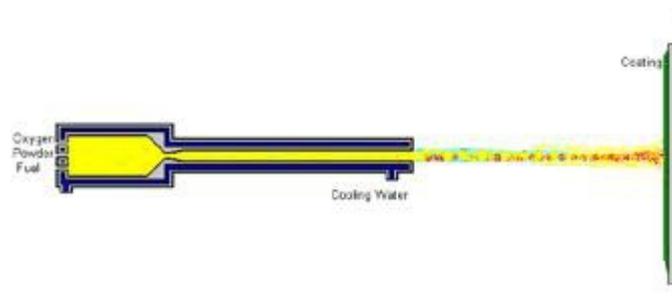


- Figura 6. Schema del processo “*Flame Spray*”.

2.4. - HVOF SPRAY (High Velocity Oxy Fuel):

Questa tecnologia, illustrata nella figura 7, utilizza il calore prodotto all'interno della camera di combustione, dentro la quale vengono fatti fluire un gas oppure un liquido combustibile e l'ossigeno. Il combustibile può essere idrogeno, metano, propano, acetilene, cherosene, ecc.

La camera di combustione si trova ad una elevata pressione, ed il risultante flusso di gas caldo attraversa successivamente un ugello convergente - divergente dove, espandendo nella parte divergente, con il conseguente raffreddamento, raggiunge velocità supersoniche. Le polveri del materiale da depositare vengono introdotte prima dell'ugello, oppure lungo la parte divergente dell'ugello stesso dove vengono fuse e proiettate sul substrato a velocità dell'ordine dei 500 - 1000 m/s.



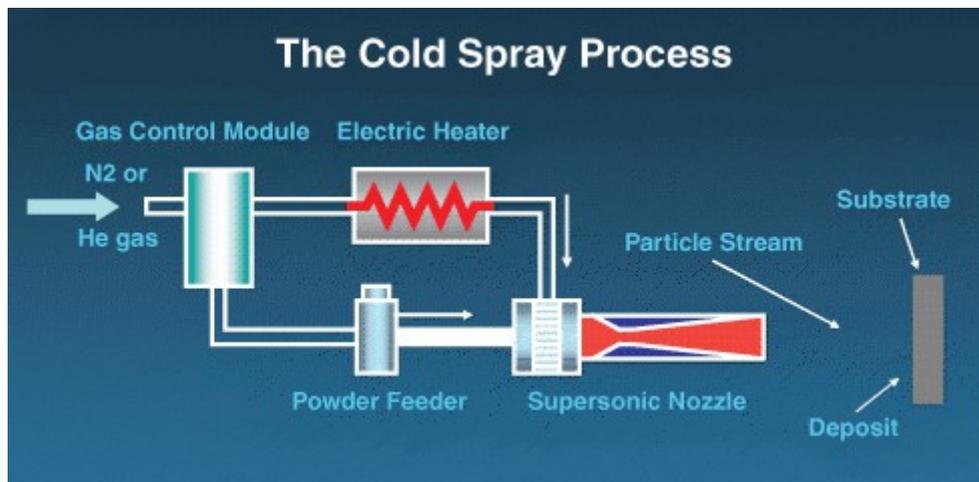
- Figura 7. Schema del processo HVOF.

3. - IL PROCESSO COLD SPRAY:

Il "*Cold Gas Dynamic Spray*" fu sviluppato a metà degli anni '80 presso l'Istituto di Meccanica Teorica ed Applicata dell'Accademia delle Scienze russa, nella città di Novosibirsk, dal dott. A. Papyrin ed i suoi collaboratori. [3]

Il processo della tecnica "*Cold Gas Dynamic Spray*" figura 8, chiamato anche semplicemente "*Cold Spray*", consiste nell'accelerazione di particelle micrometriche mediante un flusso di gas a velocità supersoniche 300 - 1200 m/s. Queste velocità si raggiungono grazie ad un particolare tipo di ugello chiamato De Laval, con geometria

interna di tipo convergente divergente. Il gas generalmente utilizzato è l'azoto o l'elio. Le particelle, tipicamente di granulometria compresa tra i 5 - 50 μm , vengono iniettate nel flusso di gas ad alta velocità, e quindi accelerate a velocità supersoniche proiettandole verso il substrato.



- Figura 8. Schema del processo "Cold Spray".

Nonostante il riscaldamento del flusso di gas principale, il processo di deposizione viene definito "Cold" cioè a freddo, visto il breve tempo di contatto tra particelle e gas caldo, dell'ordine dei nanosecondi, e il rapido raffreddamento di quest'ultimo durante l'espansione nella sezione divergente dell'ugello. Le particelle durante il processo restano abbondantemente al di sotto della propria temperatura di fusione ed in particolare, colpiscono il substrato a temperature generalmente inferiori ai 300 °C.

Infatti è l'energia cinetica fornita alle particelle dal processo a garantire la formazione del deposito. Al momento dell'impatto con il substrato, le particelle subiscono un'elevata deformazione plastica che causa un ancoraggio meccanico e quindi la crescita del deposito sul substrato.

Il meccanismo attraverso cui questo legame si crea non è ancora ben compreso.

La teoria prevalente sostiene che il legame, tra le particelle ed il substrato, viene promosso dalla forte pressione d'urto e dall'intimo contatto che si viene a creare al

momento dell'impatto, con la conseguente distruzione del sottile strato superficiale di ossido che le ricopre, dovuta dalla forte deformazione plastica.

Questa teoria è supportata da un numero di osservazioni sperimentali come, ad esempio: [4]

- Un ampio range di materiali duttili possono essere depositati con successo, mentre i materiali non duttili, come ad esempio i ceramici, necessitano di essere spruzzati su di una matrice in materiale duttile per riuscire ad ottenere deposizioni significative.
- Le particelle devono eccedere una velocità minima, detta anche velocità critica, per poter essere depositate. Questo suggerisce che sia necessaria una sufficiente energia cinetica tale da permettere la deformazione plastica e la distruzione del film di ossido.
- L'energia termica delle particelle al momento dell'impatto è significativamente al di sotto di quella necessaria per fondere le particelle stesse, il che suggerisce che il meccanismo di deposizione avviene allo stato solido. Questo è confermato dalle micro - caratterizzazioni dei materiali spruzzati.

3.1. - DESCRIZIONE DELL'IMPIANTO COLD SPRAY:

Il principio di funzionamento di un impianto di deposizione “*Cold Spray*” è schematizzato in figura 8, mentre l'impianto è illustrato in figura 9.



- Figura 9. Impianto “*Cold Spray*”. [5]

Il gas di trasporto viene compresso e distribuito in linea ad elevata pressione e portata, solitamente almeno 35 bar e 80 m³/h. Il gas utilizzato principalmente nel processo è l'azoto che viene conservato in fase liquida in appositi serbatoi “*Tank*” e viene pressurizzato mantenendolo in fase liquida da specifici sistemi di tipo criogenico “*Pressure Booster*” successivamente è fatto evaporare e trasportato in fase gassosa al sistema di controllo. Il sistema di controllo “*Control Panel*”, figura 10, consente, da parte dell'operatore, l'impostazione dei diversi parametri di processo, ovvero i flussi, la pressione e la temperatura del gas di trasporto.



- Figura 10. Pennello di controllo "Cold Spray".

Dal pannello di controllo il gas viene diviso e mandato in due diverse direzioni. La prima, che coinvolge più del 90% del gas, viene riscaldata a temperature che vanno da 500-800°C da parte del "Gas Heater", illustrato in figura 11, e successivamente convogliata alla pistola "Cold Spray".



- Figura 11. "Gas Heater".

La resistenza, utilizzata per riscaldare il gas, che viene montata su questo componente può avere una potenza che va da 17 fino a 47 kW.

La seconda parte del gas, mantenuta a temperatura ambiente, viene fatta passare attraverso il serbatoio di polveri “*Powder Feeder*”, illustrato in figura 12, e ha la funzione di trascinare separatamente il flusso di polveri all’ugello.



- Figura 12. Il “Feeder”, ed il contenitore delle polveri.

Grazie a questo componente si riesce a controllare la quantità di polvere che viene utilizzata nel processo. Il meccanismo consiste in un disco rotante forato posto sul fondo del contenitore nel quale vengono caricate le polveri. Esso ruotando a velocità opportunamente impostata, dal pannello di controllo, fa passare determinate quantità di polvere in funzione della velocità di rotazione e quantità di gas che attraversa questo componente. I fori, presenti sul “*Feeder*”, si trovano sul perimetro esterno del disco e possono essere di diverse geometrie in funzione del tipo di polveri che vengono utilizzate nel processo.

Le due parti del gas si incontrano all'interno della pistola “*Cold Spray*”, illustrata in figura 13, ovvero all'interno della precamera, la quale si trova subito prima dell'ugello.



- Figura. 13: La pistola Cold Spray.

Qui il primo flusso di gas (il 90% del totale) con un portata di circa $80 \text{ m}^3/\text{h}$, la pressione di 35 bar e a qualche centinaio di gradi centigradi di temperatura, viene mescolato con un flusso di polveri, provenienti dal “Feeder” con una portata di 6 - 8 Kg/h, trascinate dalla rimanente parte del gas (il 10% del totale) a $5 - 10 \text{ m}^3/\text{h}$ ed a temperatura ambiente. Le polveri, una volta mescolate al gas riscaldato, all'interno della pistola, vengono accelerate all'interno dell'ugello de Laval e proiettate a velocità comprese tra 300 - 1200 m/s sul substrato. L'ugello e tutta la pistola sono installati su di un braccio meccanico robotizzato, illustrato in figura 14, il quale consente la deposizione come in tradizionali impianti di verniciatura o “*Spray Coating*”. Il braccio robotizzato viene governato da un computer grazie al quale si possono programmare diversi percorsi da far eseguire alla pistola, in funzione della geometria del substrato.



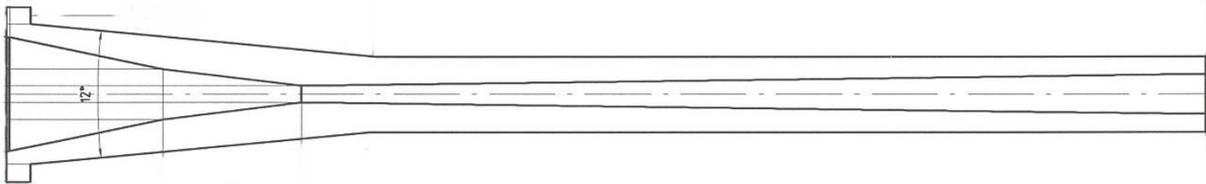
- Figura. 14. Braccio meccanico robotizzato.

Con lo stesso è possibile regolare l'inclinazione nonché la distanza dal substrato ed in funzione della velocità dei movimenti del robot e del numero di passate che gli si impongono di fare si possono ottenere dei rivestimenti di diversi spessori e di diverse caratteristiche.

Le velocità e le efficienze di deposizione sono relativamente elevate, superando in alcuni casi anche l'80%, e gli spessori depositabili possono raggiungere decine di millimetri per alcune leghe. In virtù delle sue peculiarità la tecnica si sta diffondendo molto rapidamente come anche sottolineato dalla consistente letteratura prodotta negli ultimi anni [6].

3.2. L'UGELLO:

Una volta mescolatesi, le polveri ed il gas passano dalla precamera all'ugello, che è il componente principale dell'impianto. L'ugello utilizzato è di tipo “*De Laval*”, illustrato in figura 15, ed è caratterizzato da una particolare geometria interna [7].



- Figura. 15. Sezione ugello De Laval.

Schematicamente è costituito da un tubo che presenta una strozzatura centrale, simile ad una clessidra asimmetrica. Durante il suo funzionamento a regime il gas raggiunge velocità pari alla velocità del suono nella sezione di gola, ovvero nella sezione più stretta. Questo permette di accelerare un gas caldo fino a velocità supersoniche ed avviene convogliando il flusso di scarico in modo da trasformare la sua energia termica e di pressione in energia cinetica.

Il meccanismo consiste nel diverso comportamento di un flusso subsonico e di uno supersonico al variare della sezione del condotto. In regime subsonico, un fluido che percorre un condotto le cui sezioni vanno restringendosi, parte convergente, deve aumentare la propria velocità per riuscire a mantenere costante la portata in massa. L'ugello ha una geometria tale per la quale, in corrispondenza della sezione minore, la gola, il fluido raggiunga condizioni di saturazione, ovvero arrivi a Mach = 1. Passata la sezione minima, il flusso sonico prosegue verso le porzioni dell'ugello che vanno sempre più allargandosi, che è la parte divergente. Quindi il fluido comincia ad espandersi e ad aumentare la propria velocità fino al raggiungimento di un regime supersonico. A questo punto le onde sonore non possono più propagarsi all'indietro nel gas.

La dimostrazione matematica del concetto consiste nel considerare un flusso quasi unidimensionale isoentropico di un gas perfetto per il quale l'equazione di conservazione della massa vale:

$$\frac{d\rho}{\rho} + \frac{du}{u} + \frac{dA}{A} = 0$$

- Dove:

- ρ : densità del gas

- u : velocità del gas

- A : area della sezione del condotto

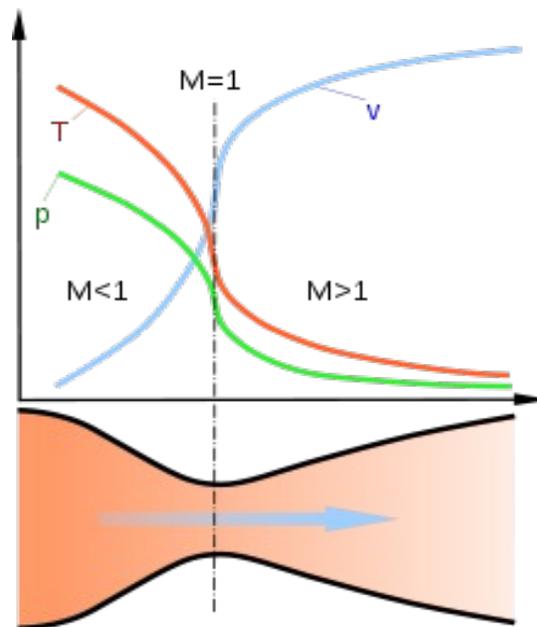
Esprimendo: $d\rho/\rho$ in funzione del numero di Mach: $M = u/a$

$$\frac{d\rho}{\rho} = -\frac{u^2}{a^2} \frac{du}{u} = -M^2 \frac{du}{u}$$

e sostituendo nell'equazione di conservazione della massa si ottiene:

$$\frac{du}{u} = \frac{1}{(M^2 - 1)} \frac{dA}{A}$$

Da questa equazione si nota come nel caso di flusso subsonico, $M < 1$, al crescere della sezione, $dA/A > 0$, la velocità diminuisce, mentre al diminuire della sezione, $dA/A < 0$, la velocità aumenta.



- Figura. 16. Andamento dei parametri: P: Pressione, V: Velocità, T: Temperatura, M: Mach

Se la portata e la pressione del fluido a sono sufficienti, si ottiene la condizione di saturazione, “Choking”, nella gola dell'ugello, altrimenti l'ugello si comporta semplicemente come un tubo Venturi, ed il fluido rimane nella condizione subsonica. Inoltre, la pressione del gas all'uscita dell'ugello non deve essere troppo bassa rispetto a quella ambiente, in tal caso l'ugello diventa sovra espanso. In tal caso una pressione esterna, anche se bassa rispetto alle solite pressioni coinvolte nel processo, può infiltrarsi nello strato limite subsonico, che riveste le pareti dell'ugello, e scollare il

flusso supersonico provocando forti turbolenze anche in grado di distruggere l'ugello stesso. Per evitare questo problema si interviene sui parametri del processo impostando opportunamente la temperatura, e di conseguenza la pressione del gas in uscita dalla pistola.

Il gas entra in un ugello viaggiando a velocità subsonica, quando poi passa nel tratto convergente viene forzato ad accelerare fino all'imboccatura della sezione di gola, dove l'area trasversale al moto del gas è la più piccola; qui, in condizioni normali di funzionamento, condizioni di saturazione, il gas raggiunge una velocità sonica.

Superata la sezione di gola si arriva al cono divergente, il gas continua ad espandersi mentre la sua velocità diventa supersonica.

Quindi la velocità lineare del gas di scarico in uscita può essere calcolata utilizzando la seguente equazione:

$$V_e = \sqrt{\frac{T R}{M} \cdot \frac{2 k}{k - 1} \cdot \left[1 - (P_e/P)^{(k-1)/k} \right]}$$

- Dove:

- V_e : velocità d'uscita del gas dall'ugello, in m/s.
- T : temperatura assoluta del gas all'ingresso, in K.
- R : costante dei gas.
- M : massa molecolare del gas, kg/kmol (detta anche peso molecolare)
- k : c_p/c_v (fattore di espansione isoentropica)
- P_e : pressione assoluta del gas di scarico all'uscita dell'ugello P_a
- P : pressione assoluta d'ingresso del gas, P_a

Il materiale dal quale è composto l'ugello varia in funzione delle polveri utilizzate, possono essere fatti con svariate leghe metalliche nonché ceramici oppure plastici.

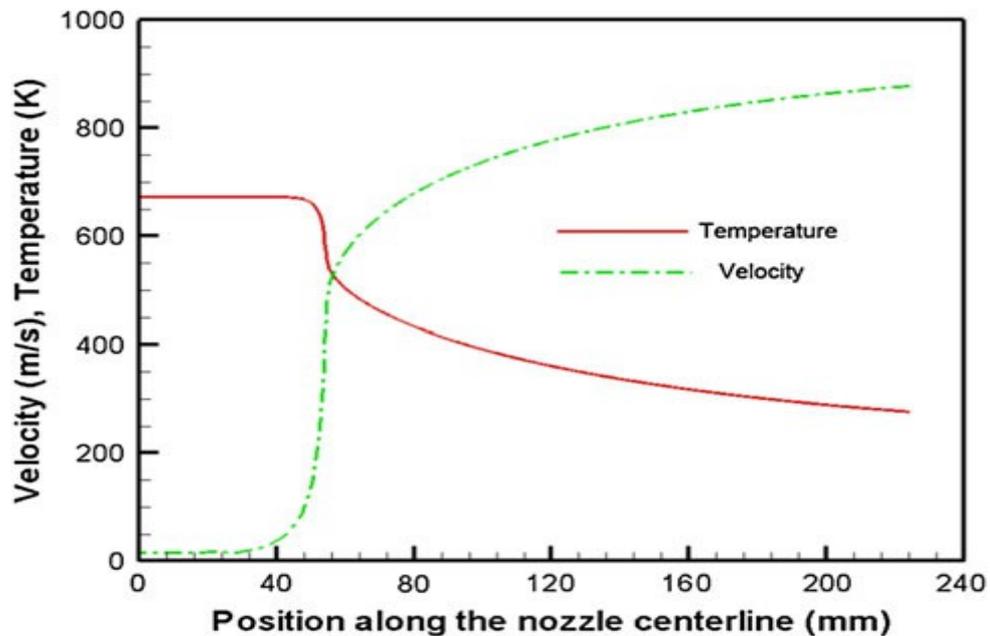
In figura 17 è presentata la variazione della temperatura lungo l'ugello. [8]



- Figura. 17. Alcuni esempi della variazione della temperatura lungo l'ugello.

Facilmente si osserva che la temperatura diminuisce gradualmente dalla superficie interna verso la superficie esterna, e presenta la temperatura più elevata nella sezione della gola.

La ragione principale di questo fenomeno può essere ben spiegato con l'ausilio della figura 18, la quale ci mostra la velocità del gas e lo sviluppo della temperatura lungo l'asse dell'ugello.



- Figura.18. Grafico che presenta l'andamento della temperatura e della velocità del flusso lungo l'ugello

Come si può chiaramente vedere, il gas subisce una forte accelerazione prima di entrare nella sezione della gola, all'interno della quale avviene il passaggio da una velocità relativamente bassa alla velocità del suono. Allo stesso tempo la temperatura del gas diminuisce considerevolmente [9]. Generalmente, la alta velocità del gas contribuisce all'aumento dell'intensità, e delle frequenze delle turbolenze, e quindi aumenta il conseguente trasferimento convettivo del calore, il quale causa il riscaldamento delle pareti dell'ugello. Confrontando la figura 17 ed il grafico 18 si può osservare che alla sezione della gola la velocità del gas è piuttosto elevata e sebbene la temperatura del gas non raggiunge il suo massimo valore, mantiene comunque ancora un livello relativamente elevato. Però il connubio di queste due condizioni, ovvero sia la temperatura elevata del gas che la sua alta velocità fanno raggiungere alla parete la sua temperatura massima.

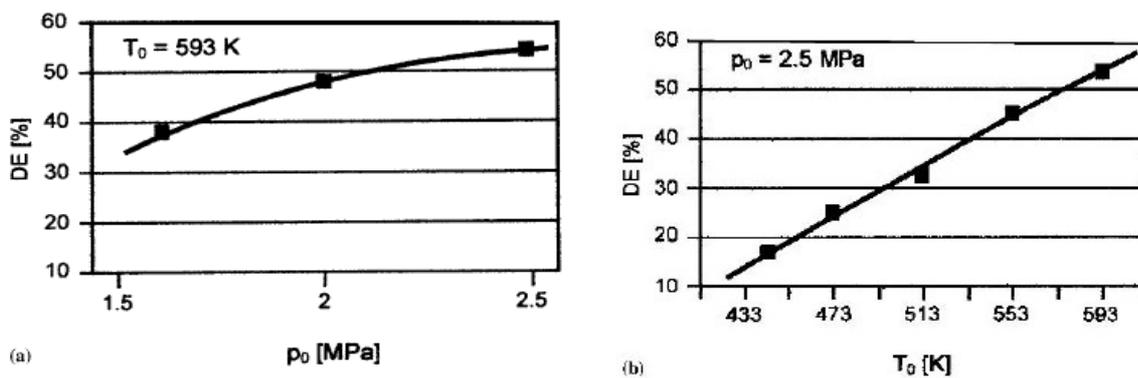
Andando a confrontare la temperatura all'interno ugelli differenti, si trova che la distribuzione della temperatura, all'interno della parete dell'ugello dipende inoltre, anche dal tipo di materiale del quale l'ugello è fatto. Usando un ugello di un opportuno materiale si può andare a ridurre la perdita di calore in modo efficace a causa della sua bassa conducibilità termica, o viceversa con un altro materiale con caratteristiche opposte. La scelta del tipo di ugello va comunque fatta in funzione del tipo di polveri nonché dal tipo di substrato sul quale devono essere depositate, per riuscire ad ottenere delle condizioni ottimali ed avere un rivestimento migliore.

4. - PARAMETRI CHE GOVERNANO IL PROCESSO COLD SPRAY:

Scelto il materiale da utilizzare, lo scopo della tecnica sulla ricerca di alte efficienze di deposizione (DE) ed una bassa porosità del riporto, il che è ottenibile tramite un'attenta calibrazione dei seguenti due parametri:

- La temperatura del gas portante: che influisce sulla velocità del flusso ovvero la velocità alla quale le polveri vengono spruzzate.
- La distribuzione dimensionale delle particelle.

La variazione della pressione del gas, invece, causa solo modesti cambiamenti, come si può osservare in figura 19.



- Figura. 19. Grafico (a): Efficienza di deposizione in funzione della pressione del gas.
Grafico (b): Efficienza di deposizione in funzione della temperatura del gas.

Nonostante il meccanismo di adesione non sia ancora del tutto chiaro, la pratica sperimentale insegna che la possibilità di depositare un materiale con il “Cold Spray” risiede nella capacità di causarne un'ingente deformazione plastica all'impatto con il substrato.

Agire sulla temperatura del gas permette anche di intervenire sulla temperatura delle particelle, modificando di fatto il loro comportamento meccanico al momento dell'impatto modificandone la duttilità con il conseguente miglioramento dell'adesione. [10]

La teoria che descrive al meglio il legame tra le particelle spruzzate ed il substrato è chiamata "*Adiabatic Shear Instability*" che si verifica all'interfaccia particella - substrato. Questo fenomeno avviene solamente oltre una certa velocità, chiamata velocità critica.

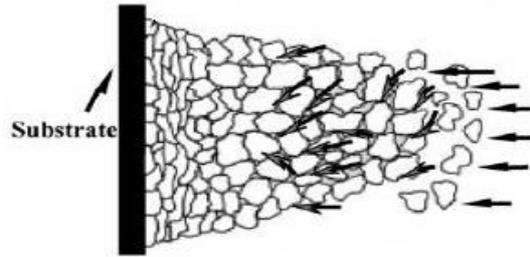
Quando una particella sferica, che viaggiando alla velocità critica impatta sul substrato, dal punto di contatto comincia a propagarsi sfericamente un fortissimo campo di pressione sia nella particella che nel substrato. La conseguenza fondamentale di questo campo di pressione, consiste nello spostamento laterale della particella rispetto all'asse della traiettoria, che implica una sua rotazione ed il derivante generarsi di uno sforzo di taglio localizzato. Lo sforzo di taglio in condizioni critiche comporta un addolcimento termico localizzato dei materiali. Questo fenomeno non è l'unico che avviene all'interfaccia e non basta per descrivere completamente la adesione tra le particelle ed il substrato.

Altre ipotesi implicano l'adesione meccanica, senza la significativa deformazione di uno dei due componenti, particella o substrato, questo sempre grazie ad elevate temperature localizzate.

4.1 - CARATTERISTICHE DEI RIVESTIMENTI:

Ciò che principalmente caratterizza i rivestimenti ottenuti da processi di tipo "*Cold Spray*" è un ridotto livello di porosità interna ed una limitata ossidazione.

La bassa porosità è dovuta principalmente alla presenza di un effetto di martellamento meccanico, denominato "*Peening*", da parte delle particelle solide che, impattando ad alta velocità il sottostante strato precedentemente depositato, tendono a deformato e a chiuderne eventuali piccoli pori presenti, questo fenomeno è illustrato in figura 20. [11]



- Figura 20. Il fenomeno di peening.

Le basse temperature del processo, e l'utilizzo dei gas di trasporto inerti (l'azoto e l'elio) sono invece le cause della bassa ossidazione delle particelle, infatti rendono praticamente assenti reazioni tra il metallo e l'ossigeno presente nell'ambiente.

Il contenuto di ossigeno all'interno dei rivestimenti risulta quindi comparabile con quello delle polveri di partenza. Queste due caratteristiche rendono questa tecnica ideale per la deposizione di materiali sensibili all'ossidazione, quali il rame, titanio e alluminio, senza che ci sia una degradazione significativa.

La riduzione della porosità e del contenuto di ossidi risulta molto importante in quanto la loro presenza influenza le caratteristiche meccaniche, elettriche e termiche del rivestimento.

Il "Peening" favorisce la presenza di stress residui di tipo compressivo, essendo le particelle ad una temperatura comunque al di sotto di quella della loro fusione.

Questi, a differenza degli stress tensili, migliorano le proprietà meccaniche, rendendo più difficile l'apertura di cricche o la delaminazione del rivestimento. La mancanza di delaminazione permette inoltre di poter effettuare rivestimenti di spessore molto elevato superiore a 1mm.

L'ulteriore vantaggio è dato dal fatto che a questo processo possono seguire eventuali trattamenti termici.

Subito dopo la deposizione, così come avviene in gran parte dei tradizionali processi "Thermal Spray", il rivestimento presenta una bassa duttilità, nel caso specifico del "Cold Spray" essa è dovuta all'incrudimento conseguente alla deformazione plastica

delle particelle. Per aumentare la duttilità del rivestimento, si può ricorrere ad un semplice trattamento di ricottura, il quale può anche riportare le proprietà meccaniche, termiche ed elettriche a valori molto simili a quelli del materiale di partenza.

Un altro aspetto interessante della tecnica “*Cold Spray*” riguarda la microstruttura del materiale depositato la quale viene preservata. La stessa cosa vale anche per il substrato essendo esso interessato da un basso input termico, mantiene quasi de tutto inalterate le sue proprietà di partenza. Infatti le basse temperature limitano l'accrescimento dei grani ed impediscono le trasformazioni di fase. Queste caratteristiche rendono il “*Cold Spray*” un processo adatto alla deposizione di polveri nano strutturate. [12]

Il processo “*Cold Spray*” però, presenta anche alcune limitazioni dovute soprattutto alla modalità di crescita del deposito. Il fatto che questa tecnologia si basi sulla deformabilità e quindi sulla duttilità a bassa temperatura delle particelle, generalmente costituite da materiali metallici, ne pregiudica l'utilizzo ad alcune categorie di materiali, come ad esempio i ceramici.

Infatti a causa della loro indeformabilità, l'utilizzo dei ceramici richiede necessariamente le temperature elevate, ovvero la fusione parziale del materiale da depositare oppure del substrato nel caso si spruzzi del materiale ceramico.

Il processo “*Cold Spray*” è quindi limitato al deposito di metalli duttili, quali ad esempio alluminio, rame, acciaio, e le leghe di nichel. Anche se non esclude l'utilizzo di materiali ceramici o altri metalli e leghe più dure.

Infine, visto che lo spot di spruzzatura del “*Cold Spray*” ha tipicamente un diametro minore di 1 cm, è poco adatto al rivestimento di superfici molto estese. D'altro lato questa caratteristica, unita al fatto che lo spot di spruzzatura è ben definito, è un vantaggio per alcune applicazioni nelle quali può essere evitato il mascheramento delle zone che non devono essere interessate dal rivestimento.

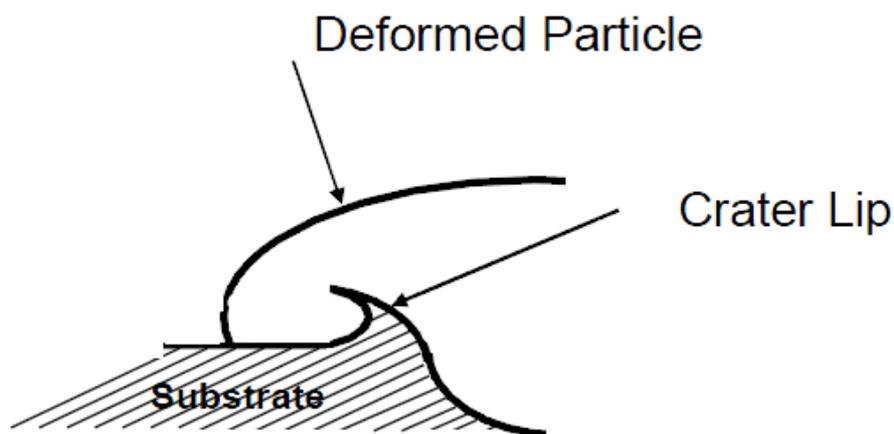
4.2. - MECCANISMO DI ADESIONE DELLE PARTICELLE:

L'adesione al substrato è un aspetto fondamentale quando si parla di rivestimenti superficiali. In verità, nel caso del “*Cold Spray*” non sono ancora del tutto noti i meccanismi di adesione al substrato, come è stato già accennato.

Tuttavia le ipotesi più accreditate sostengono che questi siano principalmente di tipo meccanico. Il rivestimento si forma solitamente grazie ad un'intensa deformazione plastica delle particelle al momento dell'impatto con il substrato, il tutto avviene comunque alla temperatura al di sotto di quella di fusione dei metalli. [13]

Un'elevata velocità d'impatto produce una penetrazione, più o meno significativa, del substrato da parte della particella, con un conseguente forte attrito localizzato ed un legame meccanico che salda la particella al substrato.

Una rappresentazione del legame dato dall'attrito meccanico, figura 21, mostra in maniera stilizzata ed alquanto esagerata la sezione trasversale del bordo di un cratere e la forma della particella deformata [14].

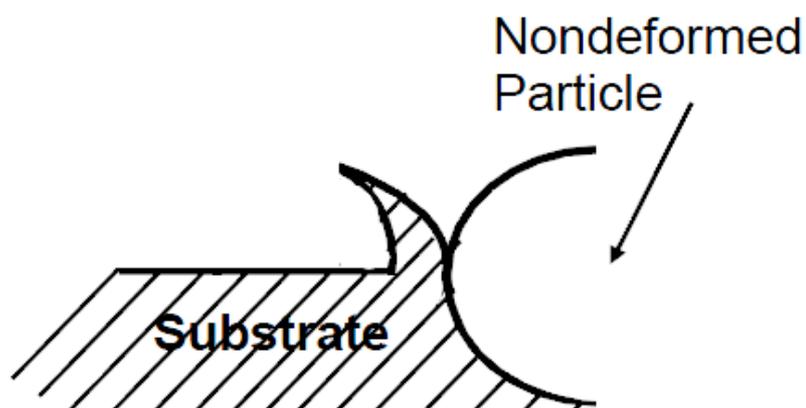


- Figura. 21. Sezione che illustra in maniera esagerata il fenomeno del legame meccanico tra la particella ed il substrato

Nella figura, si osserva la generazione di un cratere superficiale, con la conseguente formazione di un labbro dal materiale espulso.

Ad un certo punto del processo, la parte frontale della particella smette di penetrare il substrato, però la sua parte posteriore continua a deformarsi decelerando più lentamente di quella frontale, fino a fermarsi. Questa parte della particella va a coprire, in una certa misura, il labbro formato dal cratere. Il meccanismo di adesione illustrato in figura 21, si presta bene per due materiali che hanno caratteristiche meccaniche nonché la densità simili.

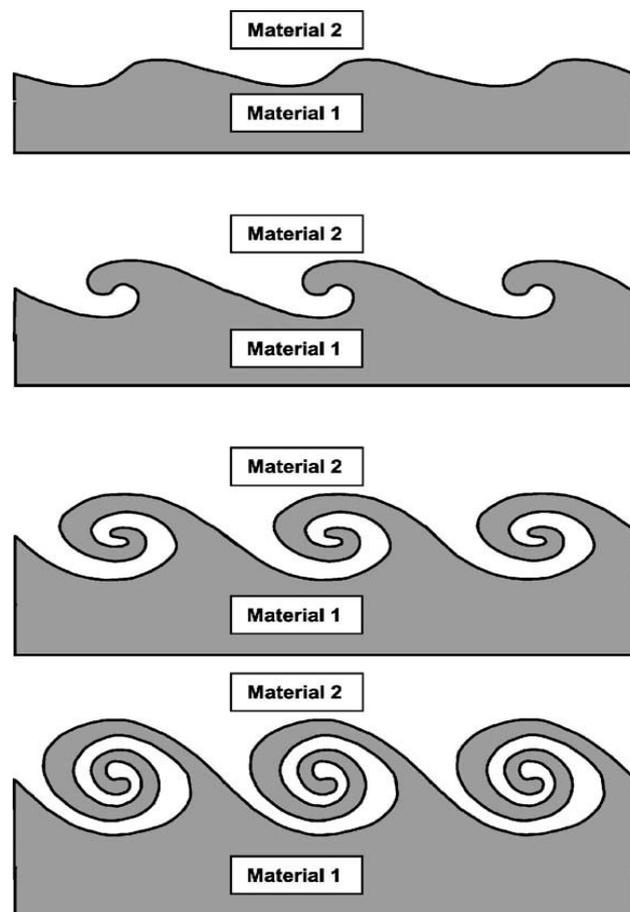
Consideriamo ora un materiale molto duro che va ad impattare un substrato morbido. In questo caso, il legame può verificarsi come risultato della penetrazione da parte della particella del substrato, la particella non subisce deformazione penetrando intatta il substrato. Il legame dovrebbe dipendere in parte dall'attrito generatosi dopo la penetrazione tra la particella ed il substrato e soprattutto dalla ricompressione elastica del materiale dal quale è composto il substrato. Una possibile rappresentazione di questo meccanismo di legame è mostrata in figura 22. Si noti che per l'effettiva costruzione di uno spesso strato di materiale depositato, la velocità d'impatto può variare dal valore necessario per l'adesione iniziale.



- Figura. 22. Meccanismo di legame per una particella non deformata.

Infine è rimane il caso in cui la resistenza delle particelle è molto inferiore a quella del substrato. In questa occasione un legame di tipo meccanico avviene molto difficilmente anche se la densità della particella è sufficientemente elevata da riuscire a formare un cratere durante l'impatto, comunque le forze che si instaurano non risultano sufficienti per formare un legame.

Un secondo meccanismo di legame, oltre a quello meccanico, è dato dall'instabilità che si crea all'interfaccia, "*Adiabatic Shear Instability*" mostrato in figura 23.



- Figura. 23. Schema dell'instabilità che si genera all'interfaccia, con la conseguente formazione dei vortici.

Il meccanismo di adesione ad oggi più accreditato riguarda l'instaurarsi di instabilità di "*Kelvin-Helmoltz*" ovvero instabilità all'interfaccia "*Shear Instability*" tra due fluidi di diversa densità che si muovono ad elevata velocità.

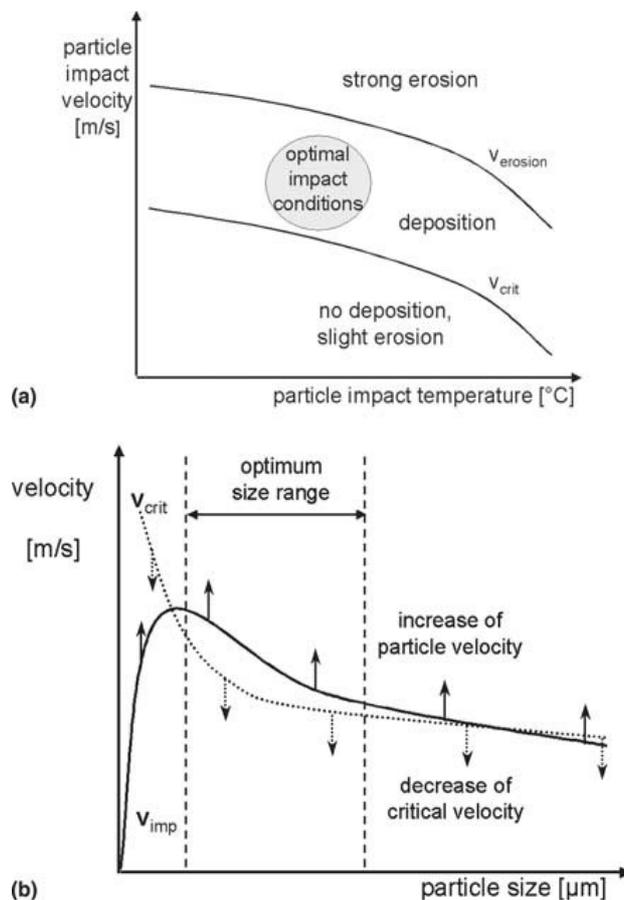
L'alta velocità e la forte energia cinetica producono lo scorrimento viscoso delle interfacce che generano processi vorticosi alla base di un forte ancoraggio meccanico come schematizzato in figura 23. [15]

La particella ed il substrato, durante l'impatto, si trovano in condizioni di temperatura e pressione molto elevati per tempi alquanto brevi. Le interazioni che si osservarono avvenivano comunque a livello nanometrico, a differenza di quelle meccaniche che sono nell'ordine dei micron. L'instabilità all'interfaccia e la conseguente formazione di vortici si verifica quando due fluidi, a contatto, si muovono a differenti velocità nella direzione parallela alla loro interfaccia.

L'instabilità può verificarsi anche se i due fluidi hanno la stessa densità. Quando all'interfaccia si verifica una perturbazione, un fluido comincia a ruotare attorno all'altro generando la conseguente forza centrifuga. Ciò, a sua volta, dà luogo ad un cambiamento di pressione che promuove l'amplificarsi della perturbazione interfacciale. Questa instabilità può successivamente portare alla formazione di vortici interfacciali, i quali a loro volta possono aumentare la forza complessiva del legame. E questo avviene grazie all'aumento dell'area di contatto disponibile per l'adesione e creando un interblocco meccanico tra i due materiali.

4.3. - LA VELOCITA' CRITICA:

È noto che la velocità del suono, raggiunta durante il processo, è in funzione della temperatura del gas. Pertanto, l'aumento della temperatura del gas nel processo “Cold Spray” aumenta la sua velocità nell'ugello. La velocità raggiunta delle particelle dipende principalmente dalla velocità del flusso di gas accelerato, ed in un secondo ordine dalla loro densità.



- Figura. 24. (a) Velocità critica al momento dell'impatto delle particelle, in funzione della loro temperatura, sovrapposta alla finestra di velocità ottimale per la deposizione
(b) L'ottimizzazione dei processi tramite una distribuzione ottimale delle dimensioni delle particelle e variando la velocità d'impatto.

Il primo diagramma, figura 24 (a), mostra l'andamento della velocità critica di deposizione (curva in basso) e di erosione (curva in alto) in funzione della temperatura alla quale avviene l'impatto delle particelle.

La temperatura di impatto è in funzione: della temperatura del gas, della geometria dell'ugello, del flusso e della dimensione stessa delle particelle. Essa può essere valutata sperimentalmente o prevista sulla base di modelli teorici. [16]

Innanzitutto è possibile osservare che, se la temperatura delle particelle all'impatto con il substrato è troppo bassa non si ottiene la deposizione di un rivestimento, indipendentemente dalla velocità delle particelle stesse. All'aumentare della temperatura, le velocità critiche di deposizione e di erosione diminuiscono progressivamente, in virtù di una maggiore plasticità delle particelle stesse. In particolare per velocità elevate il contributo di erosione, dovuto al martellamento del flusso di particelle, risulta predominante impedendo la stratificazione di un rivestimento e rendendo il processo di deposizione in tutto e per tutto, analogo ad un processo di sabbiatura con polveri metalliche. Risulta quindi evidente come si possa identificare una finestra di condizioni ottimali in termini di: velocità, temperatura e granulometria delle particelle al fine di ottimizzare i processi di deposizione mediante “*Cold Spray*”.

In figura 24 (b) invece è riportato l'andamento della velocità critica in funzione della dimensione delle particelle e della temperatura di processo. Il primo diagramma ha la evidenza che la granulometria ottimale delle particelle da utilizzare è compresa tra 10 e 45 μm , nel caso di dimensioni inferiori ai 10 μm le particelle non hanno un peso sufficiente per subire la sufficiente inerzia ed essere accelerate dal gas. Mentre per le dimensioni superiori ai 45 μm invece si incrementa l'effetto di erosione delle particelle stesse che comporta un incremento della porosità dei rivestimenti e una riduzione dell'efficienza di processo “*Deposition Efficiency*”.

5 - LE LEGHE DI NICHEL E LE LORO APPLICAZIONI:

Il nichel è un metallo bianco argenteo, appartiene al gruppo del ferro, è duro, malleabile e duttile. [17]

Il nichel è uno dei cinque elementi ferromagnetici. Si accompagna molto spesso con il cobalto: entrambi si possono trovare nel ferro meteorico. È assai apprezzato per le proprietà che conferisce alle leghe metalliche di cui fa parte.

Lo stato di ossidazione più comune del nichel è +2, ma sono stati osservati anche complessi di nichel in stati di ossidazione 0, +1 e +3.

5.1 - LE LEGHE DI NICHEL:

Le leghe di nichel attualmente in commercio sono di varia natura; esse spaziano tra le leghe a fase singola e le superleghe ottenute per indurimento, per precipitazione o per dispersione di ossidi. Più recentemente si sono prodotti anche compositi e composti intermetallici, il tutto è elencato nella tabella 1. Le più complesse sono le superleghe, esse sono ampiamente usate per componenti che lavorano ad elevate temperature. Il loro utilizzo si estende a condizioni impensabili per dei sistemi di leghe comuni, infatti si trovano a costituire più del 50% dei componenti dei motori dei più avanzati aerei oggi in commercio.

TIPI DI LEGHE	NOME COMMERCIALE
Leghe in soluzione solida	IN 600, Hastelloy Hastelloy X
Superleghe con γ	Waspaloy Mar M-299 + Hf, In 100 Udimet 700 PWA 1480
Superleghe con γ'	IN 718 IN 901
Leghe indurite per dispersione	TD-Ni MA754 MA 6000
Leghe per solidificazione direzionale	Ni-Cr-Al-TaC (Nitac) Ni-Al-Mo Ni-Co-Al-NbC (Cotac 744)
Compositi	Ni-Cr-Al-Y-W 713-W-ThO ₂
Intermetallici	Ni ₃ Al+B, NiAl Ni ₃ Si

- Tabella 1. Tipi di leghe di Nichel.

Nelle leghe con cromo e/o alluminio, il nichel ha la capacità di rafforzare il materiale grazie ai processi di stabilità interna introdotta nella fase della matrice fcc, e di stabilità superficiale. Per descriverne adeguatamente il comportamento è prima necessario considerare la composizione e la microstruttura delle varie classi di leghe del nichel.

Le composizioni, rappresentate nella tabella 1, sono fundamentalmente raggruppate in due categorie:

- La prima comprende quelle a base Ni-Fe, dove il Nichel è il principale elemento in soluzione.
- La seconda a base nichel, dove è presente almeno per il 50%. In questa categoria le più complesse sono le superleghe, nelle quali si riscontrano una dozzina di elementi; quali il silicio, fosforo, zolfo, ossigeno ed azoto, specie non desiderate e che devono essere tenute sotto controllo attraverso un'adeguata conduzione della fusione. Anche altri elementi quali selenio e piombo devono essere tenuti entro limiti ristretti, essenzialmente in tracce.

La maggior parte delle superleghe a base nichel contiene dal 10% al 20% in peso di cromo, fino al 8% tra alluminio e titanio, dal 5 al 10% di cobalto, e una piccola quantità di boro, zirconio e carbonio.

Altri elementi che normalmente sono aggiunti sono molibdeno, niobio, tungsteno, tantalio e niobio, i quali giocano un doppio ruolo di rafforzatori del soluto e formatori di carburi.

Cromo e l'alluminio inoltre sono necessari per indurre la passivazione superficiale, attraverso la formazione rispettivamente di Cr_2O_3 e di Al_2O_3 .

La funzione dei vari elementi è riassunta in tabella 2, qui vengono elencati i loro contributi alla matrice di partenza nonché le caratteristiche che apporta la loro presenza nella lega. Altre leghe, sviluppate primariamente per essere usate a basse temperature, spesso in ambienti corrosivi per via dei alogenuri di idrogeno, sono realizzate con il cromo, il molibdeno, il ferro oppure il tungsteno in soluzione.

Tipicamente queste ultime sono le cosiddette Hastelloy e IN600 elencate in Tabella 1.

ELEMENTO	INDURIMENTO DELLA MATRICE	AUMENTO FRAZIONE γ'	ALTRI EFFETTI
Cr	Moderato	Moderato	Migliora la resistenza a corrosione; promuove fase TCP
Mo	Alto	Moderato	Aumenta la densità
W	Alto	Moderato	Promuove le fasi TCP, s e m (Mo,W)
Ta	Alto	Grande	.
Nb	Alto	Grande	Promuove fasi γ' e δ
Ti	Moderato	Molto grande	Aumenta la resistenza all'ossidazione
Al	Moderato	Molto grande	.
Fe	.	Grande	Diminuisce la resistenza all'ossidazione; promuove fasi TCP
Co	Minimo	Moderato in alcune leghe	Aumenta la frazione di solido
Re	Moderato	.	Aumenta misfit
C	Moderato	.	.
B, Zr	Moderato	.	Inibisce coarsening dei carburi; aumenta la resistenza al Creep e la duttilità

- Tabella 2. Vari elementi di leghe di Nichel.

5.2 - LA SUPERLEGA WASPALOY:

Questo è il tipo di lega di nichel che è stata utilizzata nello studio di questa tesi, ne diamo prima una descrizione qualitativa, per poi passare, nei capitoli successivi, alla descrizione della sua applicazione mediante la tecnica “*Cold Spray*”.

La Waspaloy è ottenuta dall'indurimento per invecchiamento austenitico di una superlega di nichel, essa è tipicamente usata in applicazioni ad alta temperatura, fino a 1800°C, in particolare nelle condizioni critiche rotanti, come ad esempio turbine ed eliche nel settore aeronautico. [18]

La sua composizione nominale è:

Nichel 58%, Cromo 19%, Cobalto 13%, Molibdeno 4%, Titanio 3%, Alluminio 1.4%

Altre caratteristiche tipiche della lega Waspaloy includono una buona resistenza alla corrosione, e questo la rende adatta per il servizio in ambienti estremi. [19]

Waspaloy ha una forza utile fino alle temperature di 760-870 °C, e una buona resistenza all'ossidazione in atmosfere di motori a turbina a gas fino a 870 °C. La forza di rottura per deformazione a temperature 620-650 °C è superiore a quella delle altre leghe simili. Breve resistenza alla trazione di tempo caldo è inferiore a RA718 a temperature fino a 730 °C. [20]

Waspaloy solitamente trova la sua applicazione in ambienti estremi. E' comune nelle pale delle turbine a gas, sigilli, anelli, alberi e dischi di turbine.

La resistenza ad alte temperature elevate è ottenuta grazie al: molibdeno, cromo e cobalto, che rafforzano la soluzione, mentre l'alluminio ed il titanio la temprano.

La lega Waspaloy è ottenibile con le seguenti tecniche:

- Fusione sotto vuoto dei vari componenti con la seguente raffinazione ad arco sempre sotto vuoto (VIM / VAR)
- Per fusione sempre sotto vuoto e la seguente raffinazione "elettroslag" (VIM / ESR). [21]

La lega Waspaloy può essere lavorata a caldo nell'intervallo di temperature 980 - 1170 °C. Queste temperature danno una notevole lavorabilità al materiale evitando un veloce indurimento, le screpolature si possono formare solo al di sotto dei 980 °C.

La lega può essere lavorata anche a freddo per mezzo di: idroformatura, filatura, e piegatura ecc.

E' molto più tenace di tanti acciai inossidabili a temperatura ambiente.

Ed è normalmente necessario un intermedio di ricottura poiché la lega indurisce molto rapidamente.

Passiamo alla descrizione più dettagliata della struttura della superlega:

Le fasi più importanti che sono presenti nelle lega Waspaloy sono:

- *Matrice Gamma γ* :

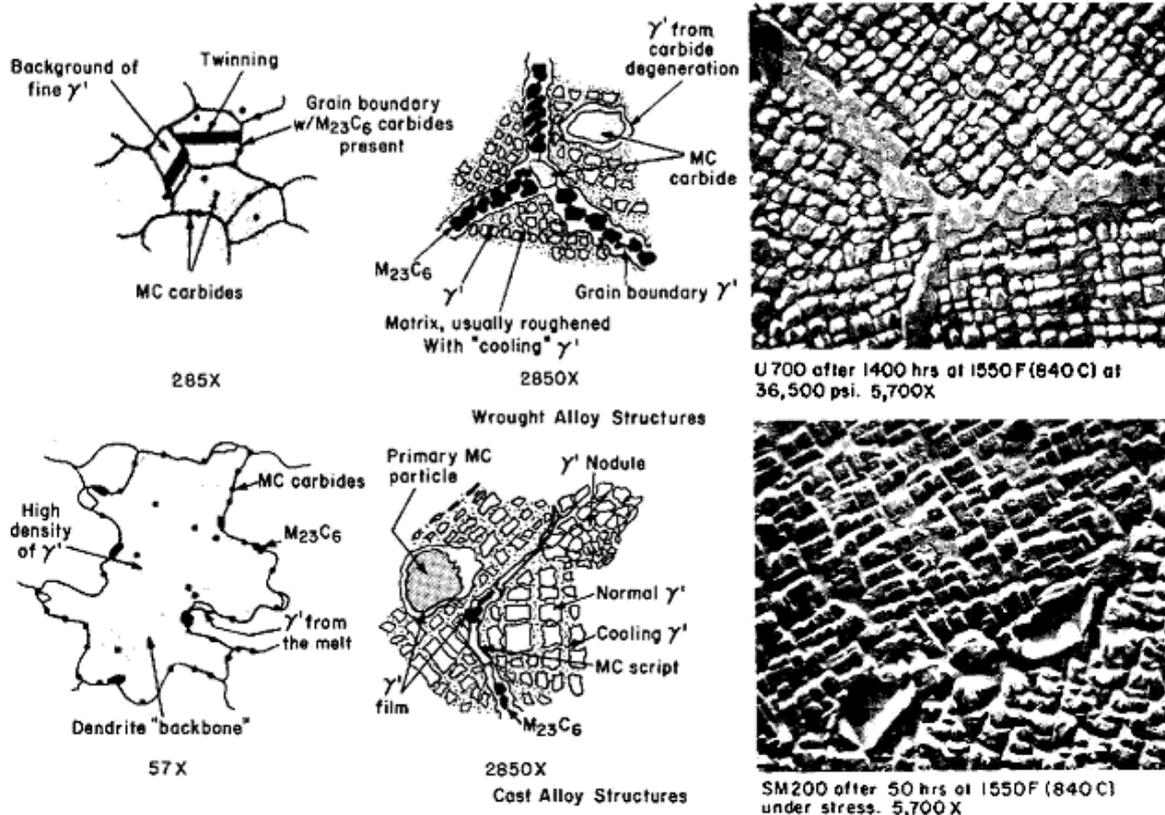
Si tratta di una matrice a struttura cristallina fcc che può contenere un'alta percentuale di elementi in soluzione solida come cobalto, ferro, cromo, molibdeno e tungsteno, comunque tutte le leghe a base nichel presentano questa fase.

Le conseguenze e le migliorie che comporta l'aggiunta dei elementi sopra elencati, sono le seguenti:

- Il nichel ha un'alta tolleranza ai soluti grazie alla presenza degli orbitali d disponibili, che evitano la perdita di stabilità della fase.
- L'aggiunta di cromo comporta la formazione di uno strato superficiale di Cr_2O_3 , che garantisce una bassa diffusione degli elementi metallici verso l'esterno, e dei gas tipo l'ossigeno, l'azoto oppure il zolfo verso l'interno.
- La tendenza a formare Al_2O_3 ad alta temperatura comporta un'eccezionale resistenza all'ossidazione.

Il nichel presenta un alto modulo elastico e una bassa diffusività, due fattori che comportano una diminuzione della resistenza a creep. L'aggiunta di elementi sopraelencati porta alla formazione della matrice γ , che è resistente alle più severe condizioni di temperatura ed allunga i tempi di utilizzo del componente.

Questo permette l'impiego dei componenti meccanici, costruiti nella lega in questione, anche a 85% della sua temperatura di fusione, oppure per tempi superiori alle 100.000 ore a temperature bassissime.



- Figura 25. Matrice γ nella superlega Waspaloy.

Nella figura 25. è rappresentato il comportamento che hanno gli elementi sopraelencati aggiunti nella superlega, essi hanno un raggio atomico che differisce dal quello del nichel di circa 1-13%.

L'indurimento può essere relazionata con le maggiori dimensioni del diametro atomico e le conseguenti espansioni del reticolo. Un altro effetto invece è l'abbassamento dell'energia di "stacking faults" dovuto all'allargamento di elementi che rendono più difficile il movimento delle dislocazioni in γ .

L'alluminio, usualmente considerato solo come indurente per precipitazione, svolge un'importante azione anche in soluzione solida.

Pure il: tungsteno, molibdeno ed il cromo contribuiscono in maniera efficace all'indurimento.

Allo stesso fenomeno, anche se in maniera più blanda contribuiscono pure il: ferro, titanio, cobalto ed il vanadio.

Tali effetti persistono alle alte temperature dove si intensifica l'azione del creep, il comportamento della matrice γ è dipendente dalla diffusione. Il molibdeno ed il tungsteno, in tali, condizioni sono gli elementi che diffondono più lentamente, perciò possono essere ritenuti gli indurenti più potenti.

- *Gamma primo γ' :*

Gamma primo è un'altra fase presente nella superlega, essa è fondamentalmente il composto intermetallico Ni_3Al , stabile solo in un intervallo ristretto di composizione. Tale fase è richiesta in applicazioni per alta temperatura e per la resistenza al creep. Essa precipita come particelle sferoidali nelle leghe semplici del Nichel e con una bassa frazione volumetrica rispetto alla matrice.

Mentre nel caso delle leghe ad alto contenuto di alluminio e titanio si trova direttamente sotto forma di precipitati essi sono aggiunti in quantità opportunamente controllate per far precipitare la fase γ' (Ni_3Al , Ti), come matrice gamma austenitica. Anche se in parte minima, pure altri elementi come niobio, tantalio e cromo si possono trovare nella fase γ' ,

Per comprendere completamente il ruolo vitale della fase γ' nelle superleghe a base nichel è necessario considerarne la struttura e le proprietà nei dettagli.

Gamma primo è un superreticolo, il suo tipo di struttura mostra un ordine a lungo raggio fino al suo punto di fusione di 1385°C , esiste in un ristretto range di composizione e si forma con diversi elementi in lega.

Molte delle leghe a base Nichel sono rafforzate con precipitati dei quali più del 60% è Al, ma può essere sostituito anche con titanio e/o niobio. Inoltre al posto del Nichel nel superreticolo si possono sostituire atomi di ferro o cobalto.

Ni₃Al si deforma per slip lungo diversi piani in funzione della temperatura e presenta tre tipi di impilaggio dei piani di atomi nello stesso grano cristallino, classificabili in:

- Difetti del superreticolo (intrinseci o estrinseci)
- Difetti da bordograno di fase
- Difetti complessi

I difetti presenti nella γ' giocano un ruolo importante nella deformazione del materiale e nella resistenza a creep. Sia i cristalli singoli sia i policristalli della γ' mostrano un sorprendente reversibile incremento dell'incrudimento tra i 196 - 800°C, con una forte dipendenza dalla percentuale dei soluti presenti.

Allo stesso modo di altri materiali organizzati a superreticolo, Ni₃Al esibisce un modesto picco di incrudimento che è spesso messo in relazione con il cambiamento del grado di ordine con la temperatura. In ogni caso, diversi altri superreticoli- Ni₃Si, Co₃Ti, Ni₃Ge e Ni₃Ga, dimostrano un incremento di deformazione per temperature comparabili a quelle del Ni₃Al. L'incrudimento in tutti questi superreticoli è completamente reversibile con il cambiamento di temperatura. L'intensità e la posizione del picco di incrudimento della γ' può cambiare con gli elementi in lega, in tal senso tantalio, niobio e titanio sono gli elementi effettivamente usati per indurire la γ' a temperatura ambiente. Il tungsteno ed il molibdeno induriscono invece sia a basse che ad alte temperature, mentre il cobalto non produce nessun effetto.

Le descrizioni riguardanti le varie fasi della superlega sopra esposte sono solamente delle ipotesi fatte su osservazioni sperimentali. Infatti la complessità delle reazioni, che avvengono ad alta temperatura all'interno dello stato solido di una superlega, impediscono comunque la definizione di opportune equazioni chimiche, con appropriate energie di attivazione, per identificare il sistema. Ciò è dovuto dal fatto che tutte le superleghe esposte ad alta temperatura sono strutture chimicamente dinamiche. Le fasi presenti sono costantemente reattive ed interattive. Quelle che si osservano, e delle quali si registrano le principali caratteristiche, sono solo strutture temporanee a temperatura ambiente.

6. - LE APPLICAZIONI DELLA LEGA WASPALOY:

Proprietà generali del materiale:

Waspaloy è tra le superleghe più difficili da lavorare a macchina, ed è inoltre difficilmente saldabile fuori da certe condizioni controllate, infatti può essere saldata solamente con argon-arco utilizzando un metallo di una composizione opportunamente abbinata.

Si devono, comunque, evitare le saldature in punti con elevate tensioni, visto che la lega dopo aver subito la saldatura perde in parte le sue caratteristiche di resistenza ad elevate temperature. Tutti i componenti saldati comunque vengono re-solubilizzati prima di essere messi in servizio.

Per quanto riguarda la lavorazione di questo materiale si riscontrano alcune difficoltà causate soprattutto dall'elevata resistenza all'usura, bassa conducibilità termica e tendenza all'indurimento durante la lavorazione. In particolare l'incrudimento si presenta ogni volta che si utilizza uno strumento da taglio. La superficie lavorata durante il taglio rimane leggermente più dura del resto del materiale originale. Ciò si traduce in intagli e scheggiature durante le passate di lavorazione successive [22].

A causa di tutte queste difficoltà nella lavorazione vengono preferiti dei utensili da taglio in metallo duro non rivestiti, generalmente con una struttura a micrograni.

Tutti questi fattori impongono che una corretta combinazione di tipo di utensile, la sua geometria, tipo di taglio ed il percorso che l'utensile deve fare sono essenziali per dei buoni risultati di lavorazione.

A causa della bassa conducibilità termica di questa lega, l'accumulo di calore è un problema. Pertanto l'applicazione di un opportuno liquido di raffreddamento è strettamente necessaria.

La superlega "*Waspaloy*" presenta una eccellente resistenza alla corrosione, la quale nel caso della sua applicazione nei motori a reazione, potrebbe essere indotta da prodotti di scarico durante la combustione ad alte temperature. Infatti l'ossidazione intergranulare si verifica soltanto da 871°C in su. [23]

6.1 - PROCESSI DI RIPARAZIONE MEDIANTE COLD SPRAY:

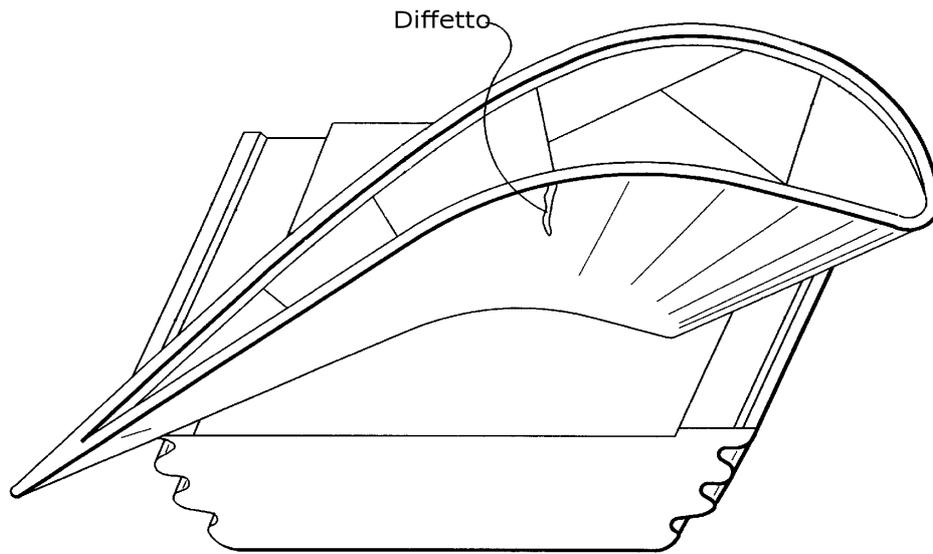
La tecnologia “*Cold Spray*” si utilizza generalmente nel campo delle tecnologie dei materiali, e più specificamente nel campo della fabbricazione dei componenti meccanici e riparazioni dei stessi.

Nel nostro caso siamo interessati al campo aeronautico, dove la superlega “*Waspaloy*” è largamente impiegata per i vari componenti meccanici dei motori, nonché altri componenti strutturali degli aerei ed imbarcazioni.

È noto che la potenza e l'efficienza di funzionamento di un motore a turbina a gas o una centrale a ciclo combinato, che incorpora un motore a turbina a gas, può essere aumentata, aumentando la temperatura di cottura delle porzioni di combustibile.

La domanda di prestazioni migliori ha portato la costruzione di turbine in cui la temperatura massima di combustione può raggiungere 1400 °C o più. Materiali speciali sono necessari per i componenti esposti a tali temperature. Il nichel ed il cobalto o le superleghe a base di essi sono oggi giorno utilizzate per i componenti che vengono messi a contatto con i flussi di gas caldo, come ad esempio componenti del combustore, turbine rotanti e lame fisse dei motori degli aerei.

Le superleghe vengono prodotte fondamentalmente in due modi, per solidificazione direzionale o dal cristallo singolo. Una volta che il materiale ha formato la struttura cristallina per solidificazione direzionale o singola, non è auspicabile sottoporre nuovamente il materiale ad una combinazione di temperatura e lavoro meccanico che comporterebbe la sua ricristallizzazione. Un esempio emblematico di questa problematica è la riparazione di una parte formata da un materiale monocristallino per mezzo della saldatura, quest'ultima va significativamente a degradare le proprietà meccaniche e le prestazioni di funzionamento della parte riparata a causa di ricristallizzazione nella zona termicamente alterata della saldatura.



- *Figura 26. Illustra una vista dall'alto di una lama da turbina progettata per essere inserito e sull'albero rotante della turbina. La paletta è sagomata per estrarre energia dai gas di combustione che passano sopra la porzione di profilo aerodinamico, imprimendo rotante energia meccanica alla turbina.*

Il procedimento tipico per la riparazione della fessura rappresentata nella figura, consiste nella rimozione di una parte di materiale adiacente alla fessura, per formare una crepa di opportuna dimensione per essere sottoposta alla riparazione.

Successivamente, quindi, il volume della crepa viene riempito mediante tecnica “Cold Spray”.

La versatilità di questa tecnica è inoltre data dalla possibilità intervenire direttamente in loco, e soprattutto riuscire ad trattare e riparare anche geometrie particolari ed assai complicate, grazie alla mobilità del braccio robotico che supporta la pistola e la contenuta dimensione di quest'ultima.

6.2 - DESCRIZIONE DEL PROCESSO DI RIPARAZIONE:

La presente tecnologia utilizza un processo, descritto prima, di spruzzatura delle polveri metalliche a freddo, impiegato come alternativa alla saldatura, oppure per fabbricare direttamente delle parti mancanti di geometria semplice, dei componenti meccanici.

Depositando il materiale per la riparazione con un processo di “*Cold Spray*”, la ricristallizzazione del substrato è quasi del tutto assente, mentre nei tradizionali processi di saldatura è praticamente inevitabile, e quindi viene eliminata la necessità di un successivo trattamento termico ad alta temperatura. Riparazioni che impiegano la deposizione mediante “*Cold Spray*” possono essere effettuate direttamente sul materiale, opportunamente preparato, cioè ripulito.

La zona circostante il punto da riparare può essere pulita da contaminanti effettuando una prima passata con il solo gas senza coinvolgere la polvere, trattandosi di getti ad elevate pressioni ed discrete temperature.

Inoltre si possono unire anche due pezzi distinti di materiali, saldandoli mediante la tecnica “*Cold Spray*”, in maniera analoga come si fa nelle saldature tradizionali.

Pertanto, un tipico procedimento di riparazione di un componente consiste nelle seguenti fasi:

- Identificazione della discontinuità sulla superficie:

Per identificare il danno, il componente è sottoposto a una varietà di test non distruttivi: test visivo, test con particelle magnetiche, test con liquidi penetranti, ultrasuoni, o correnti parassite.

Tali test possono identificare una discontinuità nel materiale come quella illustrata prima nella lama della turbina in figura 26. La crepa illustrata nella punta della lama della turbina è un tipico esempio di fessura che si viene a formare in un motore a turbina a combustione. Altri tipi di discontinuità possono essere causate

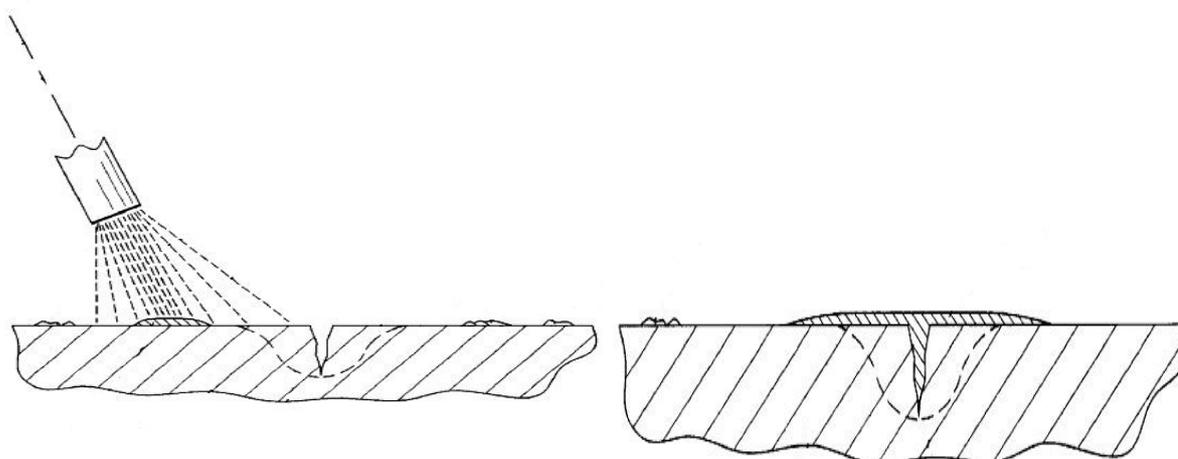
dall'ossidazione del materiale, attacchi chimici da agenti esterni oppure fori o difetti dovuti da impatti meccanici.

Durante l'impiego del componente tali discontinuità generano un aumento di stress attorno ad esse, con la conseguente propagazione della fessura fino alla rottura del componente.

- Preparazione della superficie e della zona circostante la discontinuità, pulizia e l'eventuale allargamento della crepa:

I contaminanti possono includere prodotti di ossidazione del materiale di base o depositi di sostanze estranee, quali i sottoprodotti dalla combustione del carburante in un motore a turbina a combustione. I contaminanti possono essere puliti con qualsiasi sostanza chimica nota, o per via meccanica.

Il secondo passo della riparazione consiste nella rimozione di una porzione del materiale di base, in prossimità della discontinuità. Ad esempio si può procedere scavando un foro nel materiale, come illustrato dalla linea tratteggiata nella figura, eliminando dei spigoli taglienti i quali potrebbero causare la concentrazione delle tensioni durante la deposizione e comprometterne la riuscita. Lo scavo del materiale può essere realizzato con qualsiasi tecnica nota. Dopo la preparazione si procede al processo di deposizione mediante la tecnica “*Cold Spray*”, descritta precedentemente, e illustrata in figura 27.



- *Figura 27. Schema della riparazione mediante Cold Spray.*

Lo strato del materiale da riparazione spruzzato riempie la discontinuità, come illustrato in figura 27. La spruzzatura del materiale di riparazione deve avvenire ad una opportuna velocità (velocità critica) sufficientemente alta da consentire l'adesione delle particelle alla superficie da riparare, come già detto precedentemente. Nella figura si può vedere uno strato di materiale lungo la superficie del pezzo da riparare, questa è un'ovvia conseguenza dovuta alle svariate passate di spruzzatura, necessarie per riempire completamente la fessura.

Comunque questa parte può essere semplicemente rimossa con le tradizionali tecniche conosciute, fino ad ottenere la geometria desiderata.

Il getto, utilizzato nella riparazione, ha una zona centrale che contiene una concentrazione relativamente grande di particelle che viaggiano in una direzione strettamente parallela all'asse longitudinale. Oltre a questa, il getto possiede anche una zona al contorno che circonda la zona centrale dove è presente una concentrazione relativamente piccola di particelle che viaggiano in una direzione più angolata rispetto all'asse centrale.

Tutte queste variabili: come la velocità delle particelle che esce dall'ugello, l'angolo di incidenza del getto rispetto alla superficie del bersaglio, il tipo e la dimensione delle particelle, ed il percorso compiuto dalla pistola possono essere controllate.

Dopo il completamento della fase di deposizione del materiale, la turbina può essere rimontata e rimessa in servizio.

Una seconda applicazione è l'unione di due superfici inizialmente distinte, a tal fine la prima superficie della giunzione ha una forma leggermente concava per migliorare la capacità di carico del prodotto finale. Una seconda superficie di giunzione è quindi formata tramite un inserto come cappuccio. Le due superfici di giunzione vengono quindi posizionate vicine tra loro e successivamente spruzzate con un getto di “*Cold Spray*”.

Si può osservare che il processo sopra descritto sostituisce una saldatura o brasatura, solo che a differenza di esse avviene a freddo, ovvero al di sotto delle temperature della fusione dei metalli, mantenendo comunque le caratteristiche metallurgiche di una giunzione di saldatura o brasatura. Di conseguenza, le proprietà del metallo base non sono influenzate dal processo di riparazione. Un enorme vantaggio infatti è dato dalla solidificazione direzionale del strato depositato.

Infatti nel caso della riparazione di un componente meccanico, che ha una struttura a mono grano, l'intervento che non va a compromettere le sue caratteristiche, ovvero il pezzo non subisce una ricristallizzazione come risultato del processo di riparazione, come avviene invece con le tradizionali saldature. Questo fenomeno rende la tecnica unica nel suo genere, e preferita nel caso dei componenti con la struttura a mono grano. Inoltre si possono ottenere delle riparazioni con una vasta gamma di geometrie cosa non facile con le tecniche tradizionali. Come ad esempio il prodotto finale può incorporare un inserto separato, che è unito alla parte originale da un giunto formato da una fase di materiale depositata mediante “*Cold Spray*”.

7. - PARTE SPERIMENTALE:

In questa tesi è stata studiata l'applicazione della superlega “*Waspaloy*” con la tecnica “*Cold Spray*” per eventuale applicazione nelle riparazioni di componenti meccanici nel settore aeronautico.

Le difficoltà riscontrate nell'applicazione di questa tecnica possono essere di svariata natura. La cosa più importante consiste nel trovare le condizioni adatte per il processo, le quali forniscono poi una velocità ottimale delle particelle da depositare con il conseguente successo della deposizione.

Queste condizioni sono fondamentalmente:

- La temperatura
- La portata e la pressione del gas utilizzato nel processo,
- La velocità del “*Feeder*” e la portata del gas che fluisce attraverso di esso
- La distanza della pistola dal substrato, ed infine la velocità e il numero di passate della pistola.

Tutti questi parametri vanno modificati in funzione del tipo di substrato e soprattutto in funzione delle polveri utilizzate. Queste ultime poi possono causare delle problematiche di tipo puramente meccanico, come ad esempio l'otturazione dei vari componenti della pistola, la quale è avvenuta molto spesso durante questo studio.

Nonostante, infatti, si siano raggiunte delle condizioni ottimali per il processo e si sia riusciti ad ottenere discreti risultati di deposizione, dopo qualche decina di minuti di funzionamento a regime si riscontrava l'otturazione dell'ugello a causa delle polveri.

Il primo scopo, per poter successivamente proseguire con la ricerca, è stato quello di risolvere questo problema.

In generale, la soluzione si trova cambiando il tipo di ugello, come nel nostro caso dove siamo passati dall'ugello in WC , Carburo di Tungsteno, a quello in SiC, Carburo di Silicio. Questa scelta però aveva risolto solo in parte il problema, visto che l'ugello si otturava lo stesso anche se dopo un tempo di funzionamento

leggermente maggiore.

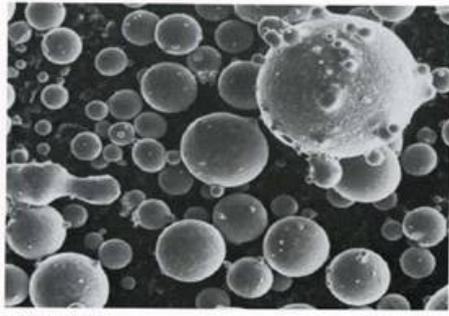
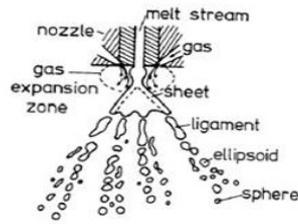
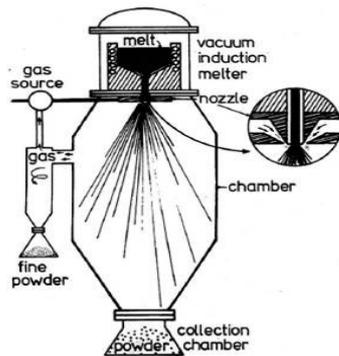
Per risolvere questa problematica che compromette il funzionamento della tecnica si è proceduto in svariate direzioni:

- Intervenendo direttamente sulle polveri.
- Cambiando la geometria della pistola allungando la precamera e di conseguenza progettando una pistola completamente nuova.

7.1 - LE POLVERI UTILIZZATE:

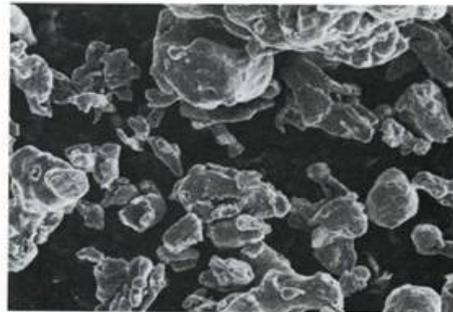
Il metodo più utilizzato di produzione di polveri metalliche consiste nella cosiddetta atomizzazione, cioè nella dispersione di una vena liquida, illustrata in figura 28, della sostanza con un forte getto di gas o vapore [24]. Inizialmente si produce la lega di cui si vuole ottenere la polvere nel forno elettrico e una volta pronta si spilla nella camera di atomizzazione. Lo spillo viene investito da un getto di acqua o gas inerte e ridotto in goccioline più o meno sferiche le quali solidificano e cadono sul fondo dove vengono raccolte, come mostrato in figura 28.

Atomizzazione
in gas



High speed steel

SEM, 300x



High speed steel

SEM, 300x

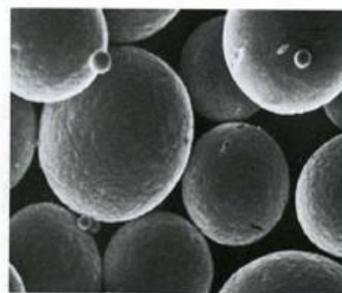
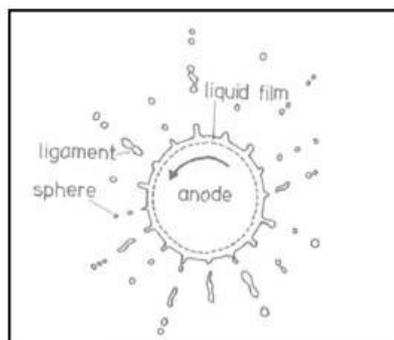
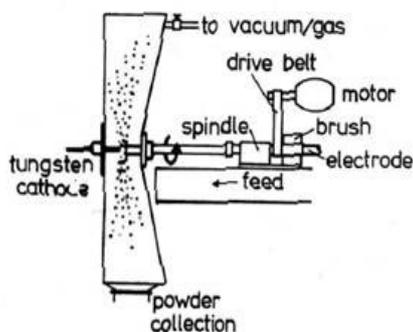
HSS atomizzato in gas inerte

HSS atomizzato in acqua

- Figura 28. Il processo di atomizzazione delle polveri.

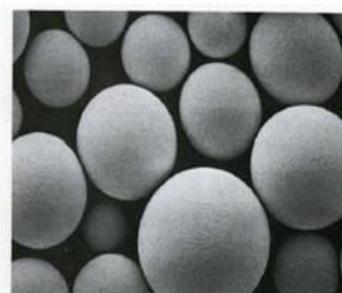
Una variante di questo metodo è l'atomizzazione centrifuga dove non si parte dal bagno fuso ma dalla barra di materiale del quale si vuole ottenere le polveri. La barra è montata su un dispositivo che la fa ruotare ad alta velocità attorno all'asse. L'estremità è all'interno della camera di atomizzazione dove attraverso un induttore portò a fusione la superficie della barra, la quale ruotando ad alta velocità proietta le goccioline fuse verso l'esterno. Queste vengono poi raccolte sul fondo come polveri. Questo metodo è utilizzato per produrre polveri di titanio per protesi mediche.

Atomizzazione centrifuga
Rotating Electrode Process (plasma assisted)



Ti-6Al-4V SEM, 100x

200 μ m



61.3Ni-14Cr-8Co-3.5Mo-3.6W-3.5Nb-2.5Ti-3.5Al-0.1C SEM, 260x

- Figura 29. Atomizzazione mediante centrifuga.

7.2 - POLVERE WASPALOY COMMERCIALE:

La polvere utilizzata nel nostro processo ha una granulometria che va dai 15 a 45 μ m. Nell'ambito del presente lavoro di tesi sono state acquistate polveri commerciali in lega "Waspaloy" realizzate da TLS Technik GmbH & Co.

(azienda tedesca specializzata nella produzione di polveri metalliche).

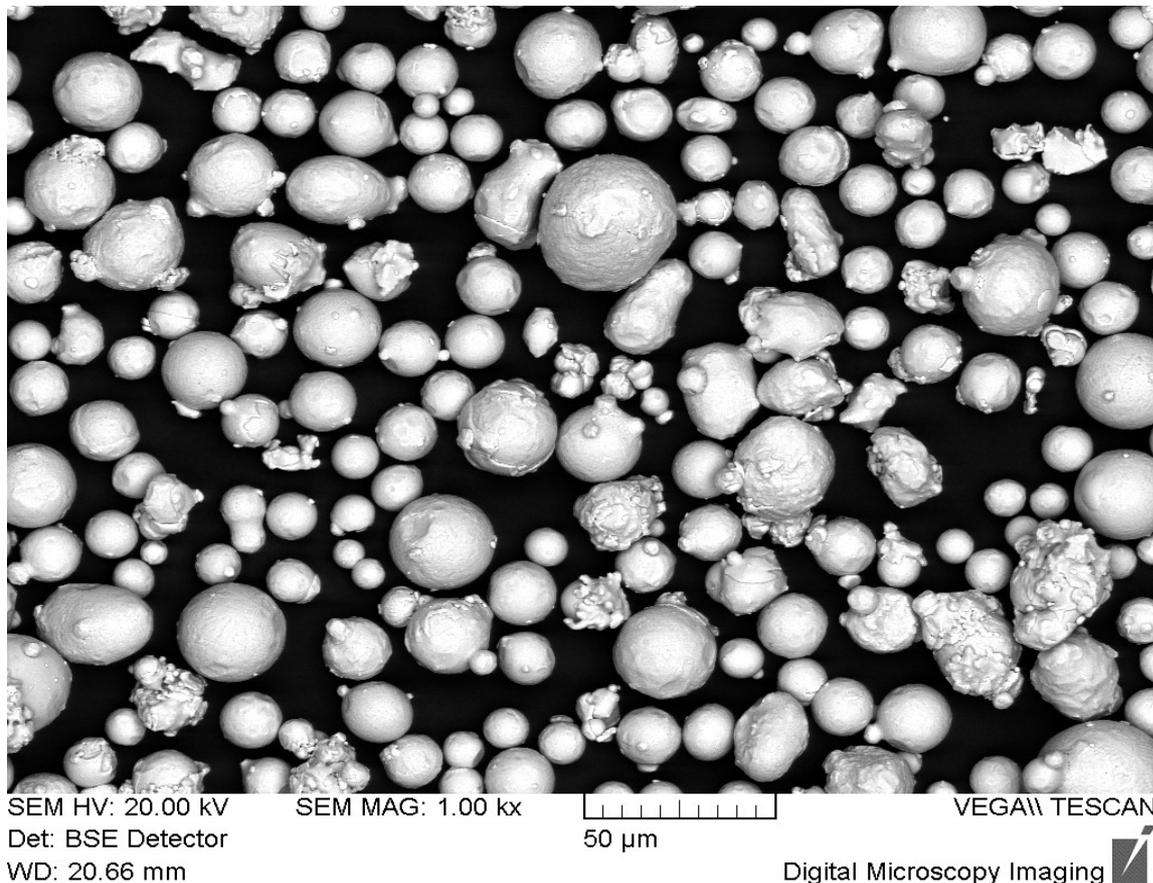
Utilizzate tal' quali avevano creato le difficoltà illustrate nel capitolo precedente, infatti si è proceduto intervenendo su di esse in diverse maniere.

Nelle fotografie, riportate nella figura 30, sono illustrate le immagini ottenute a SEM delle polveri utilizzate nei nostri processi.

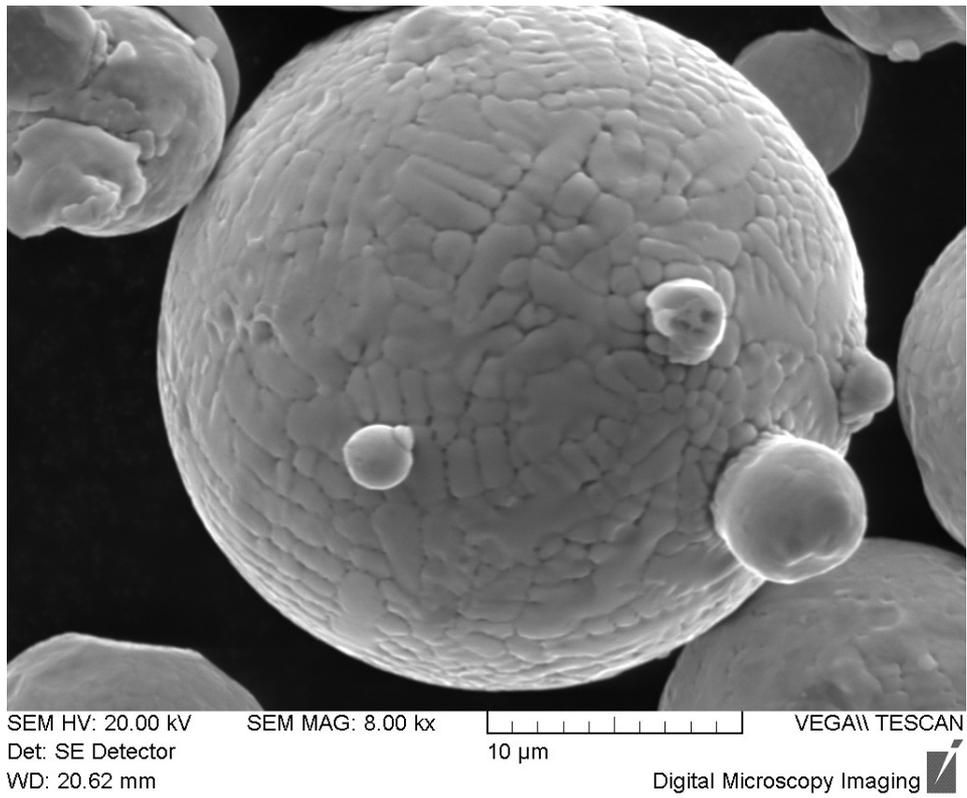
Queste sono state caratterizzate tramite indagine al microscopio ottico ed elettronico per una verifica della microstruttura, eventuale presenza di porosità e valutazione

della microdurezza. Dopo la preparazione metallografica, le polveri vengono attaccate chimicamente in soluzione acida partendo da una ricetta riportata in letteratura [25]. La composizione della soluzione di attacco e di Acido Cloridrico uno molare ed acqua in rapporto 1:1.

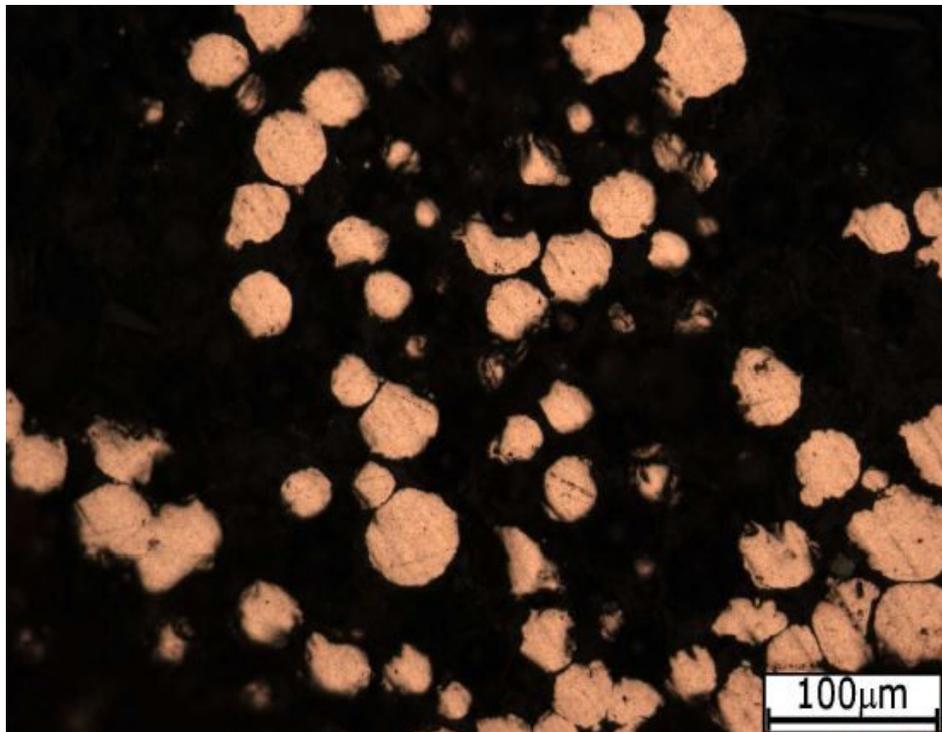
L'attacco acido mette in risalto la forma e i bordi dei grani, la loro dimensione media. La soluzione viene messa a contatto diretto col campione per un tempo attorno ai 5 secondi. Nelle figure 32 e 33 vengono riportate micrografie ottiche delle polveri in oggetto, rispettivamente prima e dopo l'attacco acido descritto.



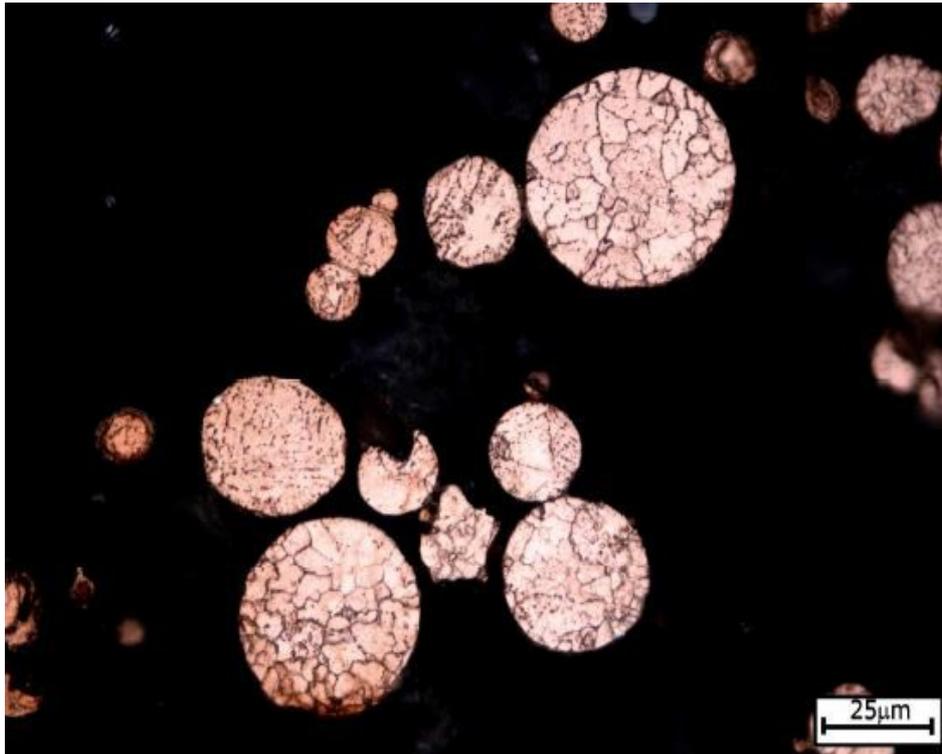
- Figura 30. Micrografia al SEM polveri di Waspaloy.



- Figura 31. Micrografia al SEM polveri di Waspaloy.



- Figura. 32. Micrografia LOM a 200 x delle polveri di Waspaloy.



- Figura 33. Micrografia LOM a 500x delle polveri di Waspaloy dopo etching chimico con soluzione acida a base di Hcl+H₂O in rapporto 1:1.

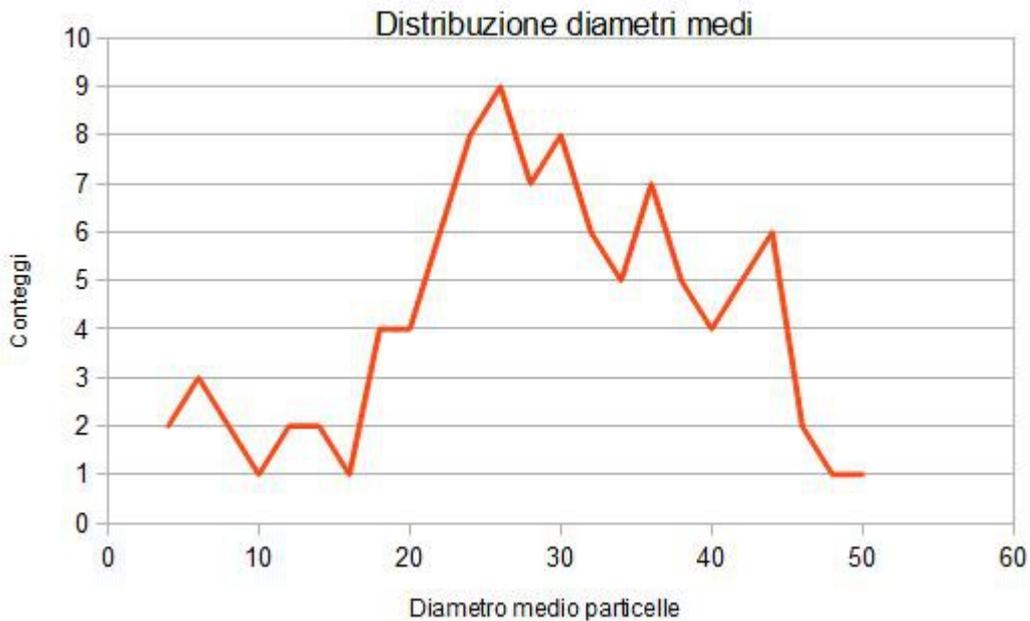
L'analisi al microscopio ottico condotta immediatamente dopo il "Etching", ha mostrato le caratteristiche attese:

- Microstruttura regolare
- Scarsa presenza di ossidi nelle particelle
- Bassa porosità

Anche dal punto di vista granulometrico la polvere ha dimostrato la compatibilità con le specifiche richieste. Le dimensioni delle polveri sono comprese tra i 15 e i 45 μm sebbene si riscontri una modesta presenza di particelle di dimensione anche inferiore ai 15 μm, probabilmente derivanti da una setacciatura che non raggiunge tali livelli di accuratezza.

Nel grafico della figura 34 viene riportata la distribuzione dei diametri delle particelle della lega metallica pura. Si osserva una distribuzione centrata sui 25μm circa.

La media è rappresentata dal valore di 28 μm con residui al di sotto dei 10 μm e sopra ai 30 μm.



- Figura 34. Distribuzione diametri medi.

7.3 - DEPOSIZIONE MEDIANTE COLD SPRAY DELLA SUPERLEGA WASPALOY:

L'ottimizzazione del processo di deposizione passa attraverso una serie di test di deposizione al variare dei principali parametri di spruzzatura quali:

- Temperatura e pressione del gas di trasporto.
- La “*Standoff Distance*” (distanza tra il substrato e la pistola).
- Impostazioni al “*Feeder*” di polveri (numero di rotazioni per minuto e portata di gas carrier).

Alcuni tra questi parametri, ad esempio le condizioni al “*Feeder*” o la distanza target-substrato, vengono generalmente regolati in tempo reale, ed impostati al loro valore ottimale in funzione del tipo di polveri. La scelta delle condizioni viene fatta principalmente sulla base dell'esperienza. Altri parametri di processo invece, tra cui ad esempio la temperatura e la pressione del gas di trasporto, sono oggetto di uno

studio più approfondito.

A questo punto abbiamo realizzato alcuni set di campioni di riferimento ottenuti al variare progressivo di uno o più parametri di processo e si valutano le condizioni ottimali di processo sulla base della caratterizzazione morfologica e meccanica dei rivestimenti depositati.

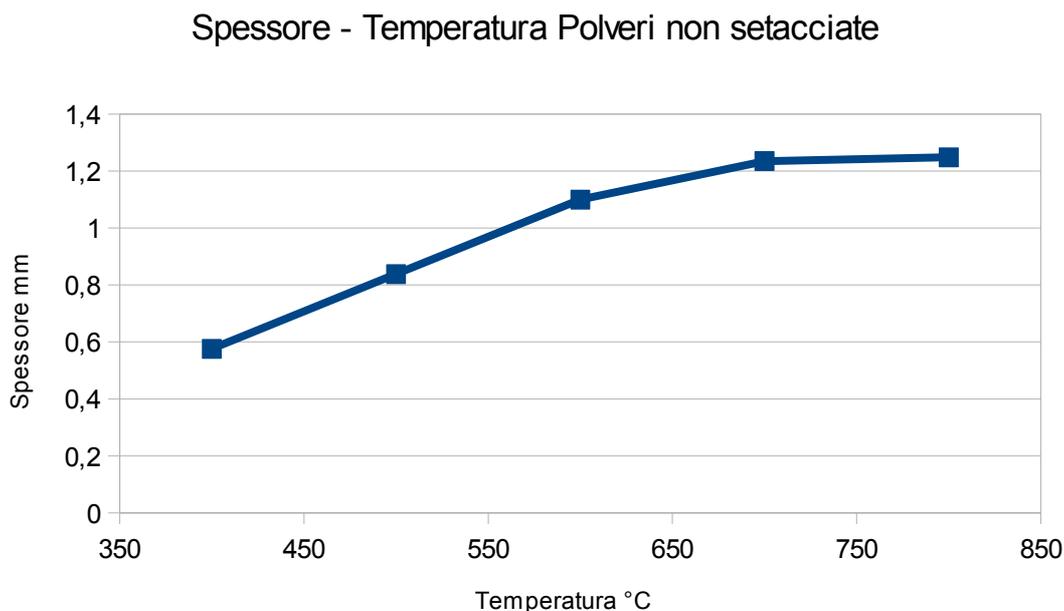
Operativamente, i substrati utilizzati sono sempre in superlega Waspaloy, esibiscono una finitura superficiale di macchina e sono stati preparati esclusivamente tramite sgrassatura [26].

La distanza target - substrato è stata impostata a 20 mm mentre i parametri al “Feeder” sono stati regolati in funzione della flussibilità della miscela di polveri ed impostati ai valori riportati nella tabella 3:

Tipo di substrato e polveri	
Materiale substrato	Waspaloy
Preparazione substrato	Lavorazione a macchina (sabbatura)
Metodo pulizia	Acetone
Gas usato	Azoto
Polveri	Waspaloy
Dimensione polveri	15-45 micron
Impostazioni al Feeder	
Rotazioni al minuto	3 RPM
Pressione gas portante	33 bar
Gas Carrier	78 m ³ /h
Flusso del gas ne Feder	3,6 m ³ /h
Temperatura gas	400 – 500 – 600 – 700 – 800 °C
Velocità scansione	100 m/s
Numero passate	1
Distanza Target-substrato	20 mm
Passo	1 mm
Angolo	90°

- Tabella 3. Protocollo di deposizione ottimizzato della superlega Waspaloy.

Il primo set di campioni è stato realizzato al variare della temperatura di processo mantenendo la pressione a 33 bar e conseguentemente la portata di gas $\approx 78 \text{ m}^3/\text{h}$. Nel grafico in figura 35 vengono riportati gli spessori in funzione della temperatura di riscaldamento del gas portante.



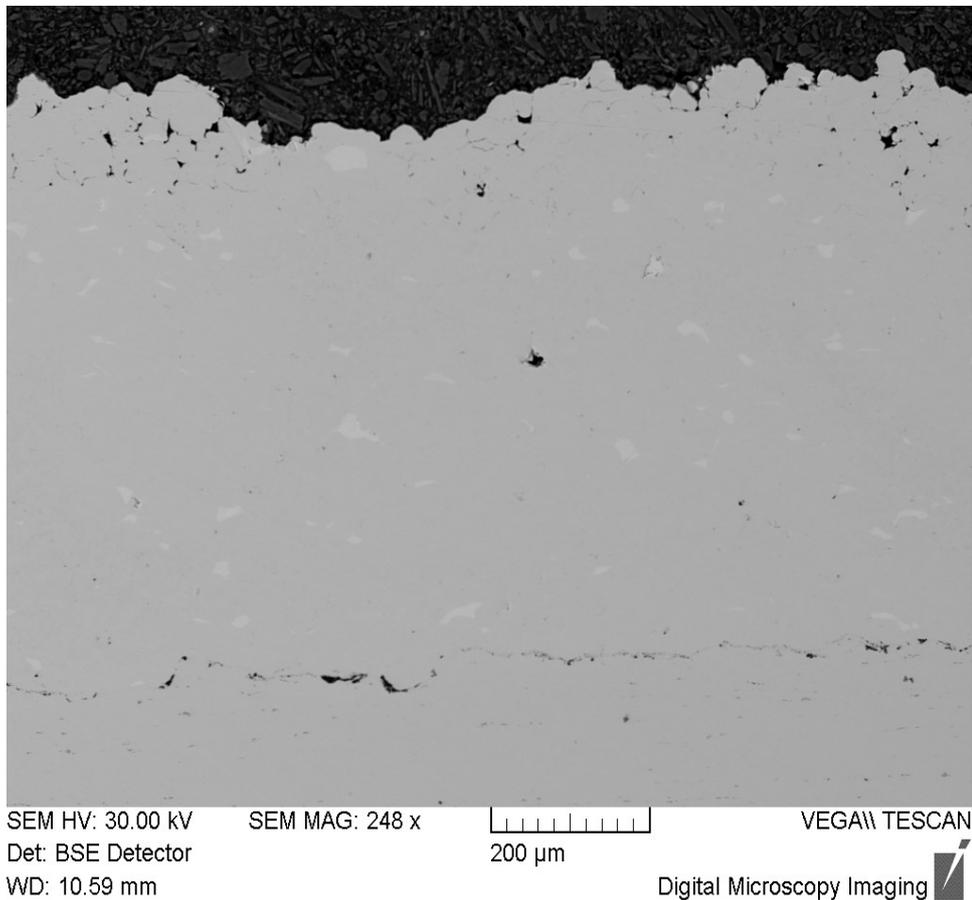
- Figura 35. Andamento dei spessori dei depositi in funzione della temperatura.

T (°C)	p (bar)	flusso (m ³ /h)	t							t medio	dev t medio	t sub	t sub medio	dev	coating	dev coating	
400	32,7	92	3,76	3,77	3,80	3,81	3,78	3,75	3,78	0,02	3,20	3,21	3,20	3,20	0,01	0,58	0,02
500	33,7	95	4,03	4,03	4,06	4,04	4,03	4,02	4,04	0,01	3,20	3,19		3,20	0,01	0,84	0,02
600	33,5	91	4,31	4,31	4,31	4,32	4,32	4,32	4,32	0,01	3,19	3,22	3,26	3,22	0,04	1,10	0,04
700	33,7	88	4,42	4,46	4,42	4,42	4,47	4,42	4,44	0,02	3,18	3,20	3,24	3,20	0,03	1,24	0,04
800	33,7	84	4,43	4,42	4,40	4,42	4,40	4,44	4,42	0,02	3,16	3,18	3,18	3,17	0,01	1,25	0,02

L'aumento di temperatura si traduce in un sensibile aumento di duttilità il quale favorendo l'ancoraggio meccanico delle particelle va a ridurre la porosità del rivestimento e ad aumentare lo spessore della stratificazione.

A seguito di questo studio si è deciso di impostare la temperatura del gas di trasporto a 700°C in modo tale da avere un buon compromesso tra la densità del substrato, lo spessore di deposizione e la compattezza della microstruttura del rivestimento depositato.

La seguente micrografia LOM, figura 36, di un campione depositato a 700°C , mostra la bassa porosità sopra citata e un elevato schiacciamento delle particelle metalliche indice di buona duttilità delle stesse.



- Figura 36. Micrografia al SEM dello strato depositato a 700°C.

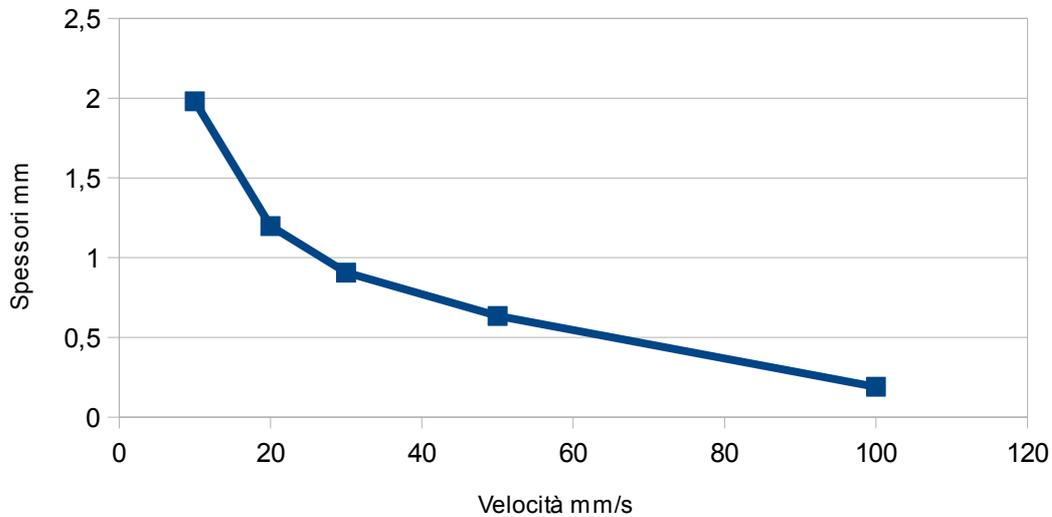
Una volta impostata la temperatura e stato realizzato un secondo set di deposizione per studiare la variazione dello spessore di rivestimento depositato al variare della velocità di scansione della pistola, in modalità di singola passata, secondo il range di valori di velocità riportati in tabella 4:

Tipo di substrato	
Materiale substrato	Waspaloy
Preparazione substrato	Lavorazione a macchina (sabbiatura)
Metodo pulizia	Acetone
Gas utilizzato	Azoto
Polveri utilizzate	Waspaloy
Dimensione polveri	15-45 micron
Impostazioni al Feeder	
PARAMETRO	VALORE
Rotazioni per minuto	3RPM
Pressione gas portante	28 bar
Gas Carrier	78 m ³ /h
Flusso gas ne Feeder	3,6 m ³ /h
Temperatura gas	700 °C
Velocità di scansione pistola	10 – 20 – 30 – 50 – 100 mm/s
Numero di passate per layer	1
Distanza target-substrato	20 mm
Passo	1 mm
Angolo incidenza	90°

- Tabella 4. Protocollo di deposizione ottimizzato della superlega Waspaloy.

Come intuibile l'incremento della velocità di scansione della pistola si traduce in una progressiva riduzione dello spessore della deposizione, come si può verificare dal grafico in figura 37.

Velocità - Spessore polveri non setcciate



- Figura 37. Andamento dei spessori dei depositi in funzione della velocità.

v (mm/s)	p (bar)	flusso (m ³ /h)	t							t medio	dev t medio	t sub					t sub medio	dev	coating	dev coating	
100	33,6	78,0	3,39	3,40	3,42	3,40	3,39	3,40	3,40	3,40	0,01	3,23	3,18	3,20	3,17	3,16	3,20	3,21	0,03	0,19	0,03
50	33,5	76,7	3,86	3,84	3,83	3,85	3,84	3,85	3,85	0,01	3,23	3,18	3,20	3,17	3,16	3,20	3,21	0,03	0,64	0,03	
30	33,7	77,8	4,12	4,14	4,09	4,12	4,12	4,11	4,12	0,02	3,23	3,18	3,20	3,17	3,16	3,20	3,21	0,03	0,91	0,03	
20	33,5	77,7	4,43	4,42	4,38	4,39	4,41	4,42	4,41	0,02	3,23	3,18	3,20	3,17	3,16	3,20	3,21	0,03	1,20	0,03	
10	33,7	77,1	5,19	5,20	5,18				5,19	0,01	3,23	3,18	3,20	3,17	3,16	3,20	3,21	0,03	1,98	0,03	

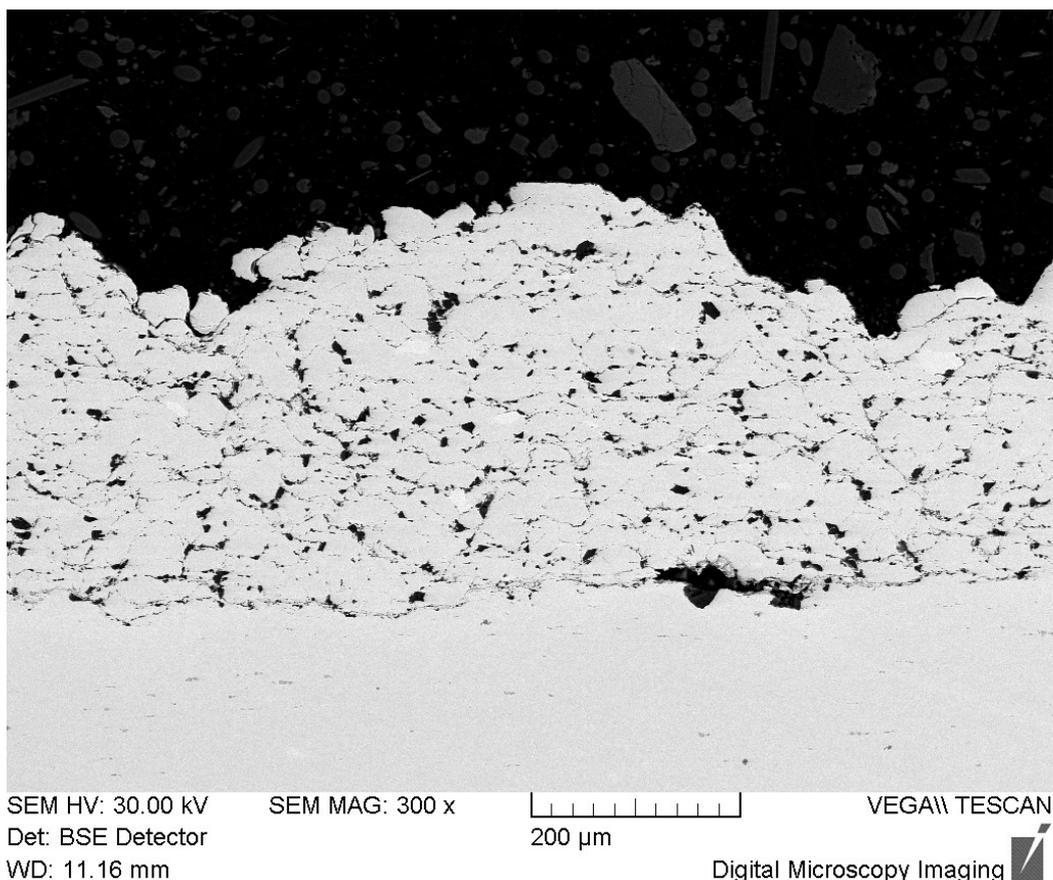
Questa analisi è stata fatta con il scopo di confrontare le efficienze di deposizione a diverse velocità, ed avere un'ulteriore conferma sulla "ricetta" scelta per i parametri ottimali del processo. Dal grafico si può osservare che l'adesione è presente a tutte le velocità applicate, il che ci conferma che i parametri scelti per il processo, temperatura del gas di trasporto e la sua portata, sono quelli ottimali.

7.4 - LE PROBLEMATICHE RISCONTRATE:

La superlega “*Waspaloy*” e ai limiti di applicabilità per la tecnica “*Cold Spray*”, a causa delle sue principali caratteristiche, ovvero elevata durezza e scarsa duttilità. Infatti a questo punto dopo la prima serie di prove sono state riscontrate svariate difficoltà che compromettevano il processo.

In primis l'otturazione dell'ugello, la quale avveniva puntualmente dopo 2 - 3 cicli di spruzzatura a prescindere dai parametri utilizzati nel processo.

Questo fenomeno impediva il corretto funzionamento della pistola, andando pure a modificare la morfologia dei strati depositati, causando una cattiva adesione all'interfaccia e modificandone lo spessore, come si può osservare in figura.



- Figura 38. Micrografia al sem dello strato depositato di *Waspaloy* mediante *Cold Spray*.

Questa fisionomia della deposizione deriva dalla otturazione dell'ugello la quale permetteva solamente alle particelle più grosse di passare, mentre tratteneva quelle più piccole al suo interno facendo accrescere l'otturazione.

Inoltre il conseguente cambiamento della geometria interna dell'ugello variava anche le condizioni, in termini di temperatura e velocità, delle particelle uscenti.

Per ovviare questo problema si è deciso di proseguire in due direzioni, intervenendo sulle polveri, setacciandole, e cambiando la geometria della pistola modificandola radicalmente allungando la precamera.

7.5 - SETACCIO DELLE POLVERI:

La scelta della granulometria adatta in fase di spruzzatura viene fatta sulla base delle dimensioni che rispettino l'optimum suggerito della finestra di spruzzatura per l'elemento costituente. Una prima soluzione utilizzata per il nostro problema, elencato prima, è stato il setaccio delle polveri. Il procedimento è stato eseguito in maniera manuale con un opportuno setaccio utilizzato sotto cappa con la dovuta protezione. Lo scopo di questo intervento era di eliminare le polveri troppo fini, infatti è stata ottenuta una granulometria che andava dai 20 ai 45 μm , con inevitabili resti in minima parte dei granelli più piccoli.

L'idea che sta alla base di questo intervento è che le polveri più sottili, essendo più piccole e più leggere, sono le più soggette alle turbolenze nel loro attraversamento dell'ugello, e a causa di ciò impattano con una maggior frequenza sulle pareti, aumentando il rischio di adesione tra la particella e la parete. Inoltre avendo una dimensione minore sono anche più calde rispetto alle particelle di dimensione maggiore, e di conseguenza sono più duttili, e questo aumenta la possibilità di adesione con la parete.

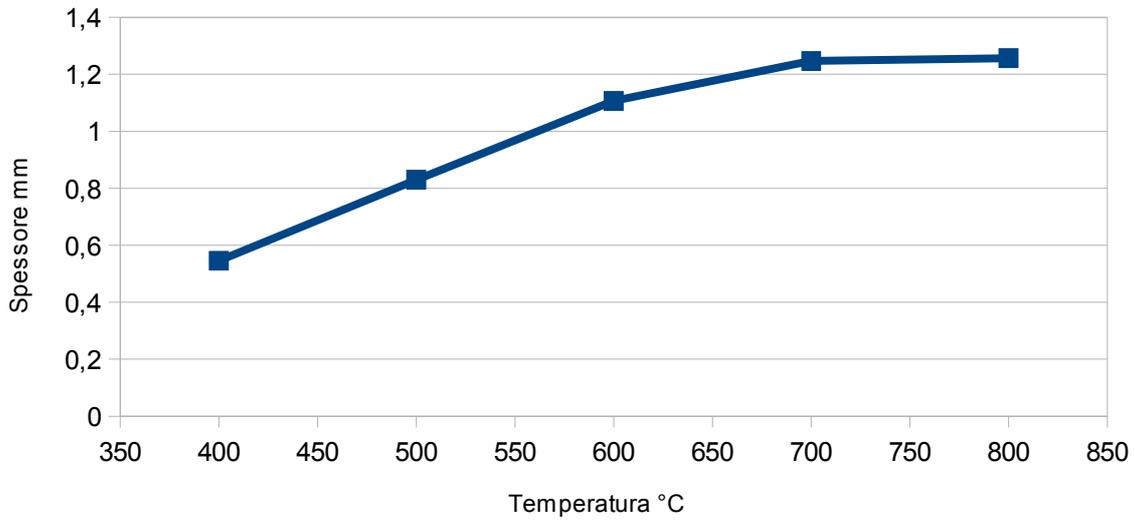
Dopo un' iniziale interazione tra le particelle e la parete dell'ugello, la conseguente otturazione avveniva assai velocemente, trattandosi dell'accoppiamento di polveri dello stesso materiale, ambedue ad una discreta temperatura e quindi duttili.

Una volta setacciate abbiamo ripetuto i stessi cicli come per le polveri di partenza:

Tipo di substrato e polveri	
Materiale substrato	Waspaloy
Preparazione substrato	Lavorazione a macchina (sabbiatura)
Metodo pulizia	Acetone
Gas usato	Azoto
Polveri	Waspaloy
Dimensione particelle	20-45 micron
Impostazioni al Feeder	
Rotazioni al minuto	3 RPM
Pressione gas portante	33 bar
Gas Carrier	78 m ³ /h
Flusso del gas ne Feder	3,6 m ³ /h
Temperatura gas	400 – 500 – 600 – 700 – 800 °C
Velocità scansione	100 m/s
Numero passate	1
Distanza Target-substrato	20 mm
Passo	1 mm
Angolo	90°

- *Tabella 5. Protocollo di deposizione ottimizzato della superlega Waspaloy.*

Temperatura - Spessore polveri setacciate



- Figura 39. Andamento dei spessori dei depositi in funzione della temperatura.

T (°C)	p (bar)	flusso (m ³ /h)	t							t medio	dev t medio	t sub			sub med	dev	coating	dev coating
400	33,3	90	3,66	3,78	3,86	3,76	3,68	3,75	3,75	0,07	3,20	3,21	3,20	3,20	0,01	0,55	0,07	
500	33,6	94	4,02	4,03	4,06	4,05	3,98	4,02	4,03	0,03	3,20	3,19		3,20	0,01	0,83	0,03	
600	33,5	96	4,32	4,31	4,34	4,32	4,32	4,32	4,32	0,01	3,19	3,22	3,26	3,22	0,04	1,11	0,04	
700	34	89	4,46	4,48	4,42	4,43	4,47	4,42	4,45	0,03	3,18	3,20	3,24	3,20	0,03	1,25	0,04	
800	33,8	86	4,44	4,48	4,38	4,42	4,40	4,44	4,43	0,04	3,16	3,18	3,18	3,17	0,01	1,26	0,04	

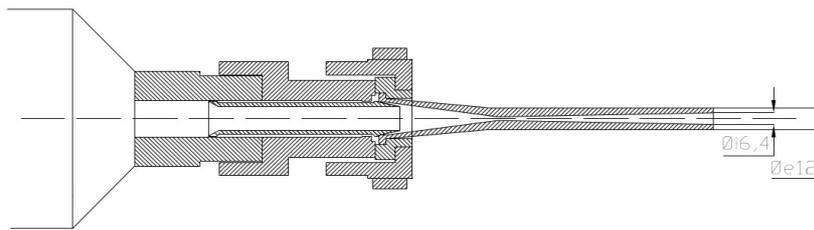
In termini di spessore del deposito abbiamo osservato una discreta analogia con i spessori delle polveri non setacciate, mentre per quanto riguarda il problema dell'otturazione era ancora presente, anche se avveniva con una minore frequenza, ovvero solamente dopo 6 - 7 cicli.

Questo accorgimento anche se ha mostrato alcuni miglioramenti non aveva risolto il problema dell'otturazione il quale era ancora presente.

7.6 - PROGETTAZIONE DELLA NUOVA PISTOLA COLD SPRAY:

La seconda soluzione per la quale abbiamo optato e l'allungamento della precamera della pistola "Cold Spray", la quale per una serie di altre motivazioni ha portato ad una geometria completamente nuova di tutta la pistola.

Nella figura 40 si vede la sezione della pistola originale con la quale sono stati eseguiti tutti i cicli precedentemente elencati.



Gun con montato Ugello in Wc-Co
per deposizioni di Cu, Ti, Ni, etc. e materiali cermet

- Figura 40. Sezione della Cold Spray Gun con montaggio a ghiera.

Come si può osservare i vari componenti della pistola si uniscono a ghiera, avvitandosi l'uno dentro l'altro, questo tipo di geometria ci aveva riservato alcuni problemi a causa delle dilatazioni dei materiali, visto che le temperature del processo mediamente raggiungono 700°C. Ovvero risultava faticoso smontare la pistola una volta finito il processo.

Per questo motivo nel progetto della nuova precamera si era deciso di introdurre una nuova geometria anche per la pistola questa volta accoppiando i vari componenti a flangia.

Nel progettare la nuova pistola “*Cold Spray*” si è tenuto conto di una serie di accorgimenti:

-Tipologia di flange:

Le flange scelte dovevano rispettare il parametro PN opportuno per il processo di “*Cold Spray*”.

Con PN è un' unità di misura standardizzata con la quale si intende il valore della pressione nominale, che rappresenta la pressione interna ammissibile, espressa in bar, di una tubazione o apparecchiatura idraulica per una temperatura di 20 °C.

La pressione nominale costituisce l'elemento base per la scelta della serie o classe di tubi, dei giunti come nel nostro caso la flange o dei pezzi speciali costituenti le tubazioni destinate all'esercizio di una condotta in pressione.

Le pressioni nominali si indicano con la sigla PN seguita da un valore numerico (in bar).

I valori selezionabili di PN, seguono la norma UNI EN 1333, e nel nostro caso è stata scelta la flange di PN 63.

Oltre al PN, un'altra motivazione che ci ha condotto alla scelta di questa classe di flange e la dimensione, ovvero non dovevamo avere una pistola troppo ingombrante, la quale avrebbe potuto causare svariate problematiche nella sua applicazione, in primis le vibrazioni della pistola, durante il processo, a causa del suo peso più elevato.

- Tipologia di materiali:

Il materiale che è stato scelto per la nuova pistola è l'acciaio AISI 310, UNI EN 10088-1 X8CrNi2520.

Formula Chimica: Fe: < 0.25% ; C: 24-26% ; Cr: 19-22% ; Ni: < 2% ; Mn: <1.5% ; Si: < 0.45% ; P: < 0.3% .

Questi acciai inox sono stati messi a punto per operare ad elevata temperatura in condizioni ossidanti. La percentuale di cromo è del 24% ed il nichel va dal 14 al 22%, adatto ai funzionamenti a regime a temperature che vanno da 950°C – 1100°C. La scelta è stata fatta in funzione di altri componenti sui quali andrà montata la nostra pistola nonché ovviamente le buone caratteristiche di questa lega ottimali per il processo in questione.

- Disegni progettuali:

Nella figura 41 è illustrato il componente principale della pistola, all'interno del quale viene inserita la precamera, esso ha una prima parte anteriore a ghiera, fatta con la stessa geometria del componente della pistola iniziale, con la quale viene fissata al resto della apparecchiatura originale.

La lunghezza rispetta la lunghezza della nuova precamera allungata, per ovvi motivi di posizionamento di quest'ultima, ed è quindi più lunga di 100 mm rispetto alla parte analoga della pistola originale.

La principale differenza sta nella introduzione della flangia sulla parte anteriore, per le motivazioni sopra elencate.

L'idea di costruzione per questo componente è stata proposta in due parti, ovvero due costruzioni separate, una per la flangia e l'altra ed del resto del pezzo con la successiva saldatura delle due parti.

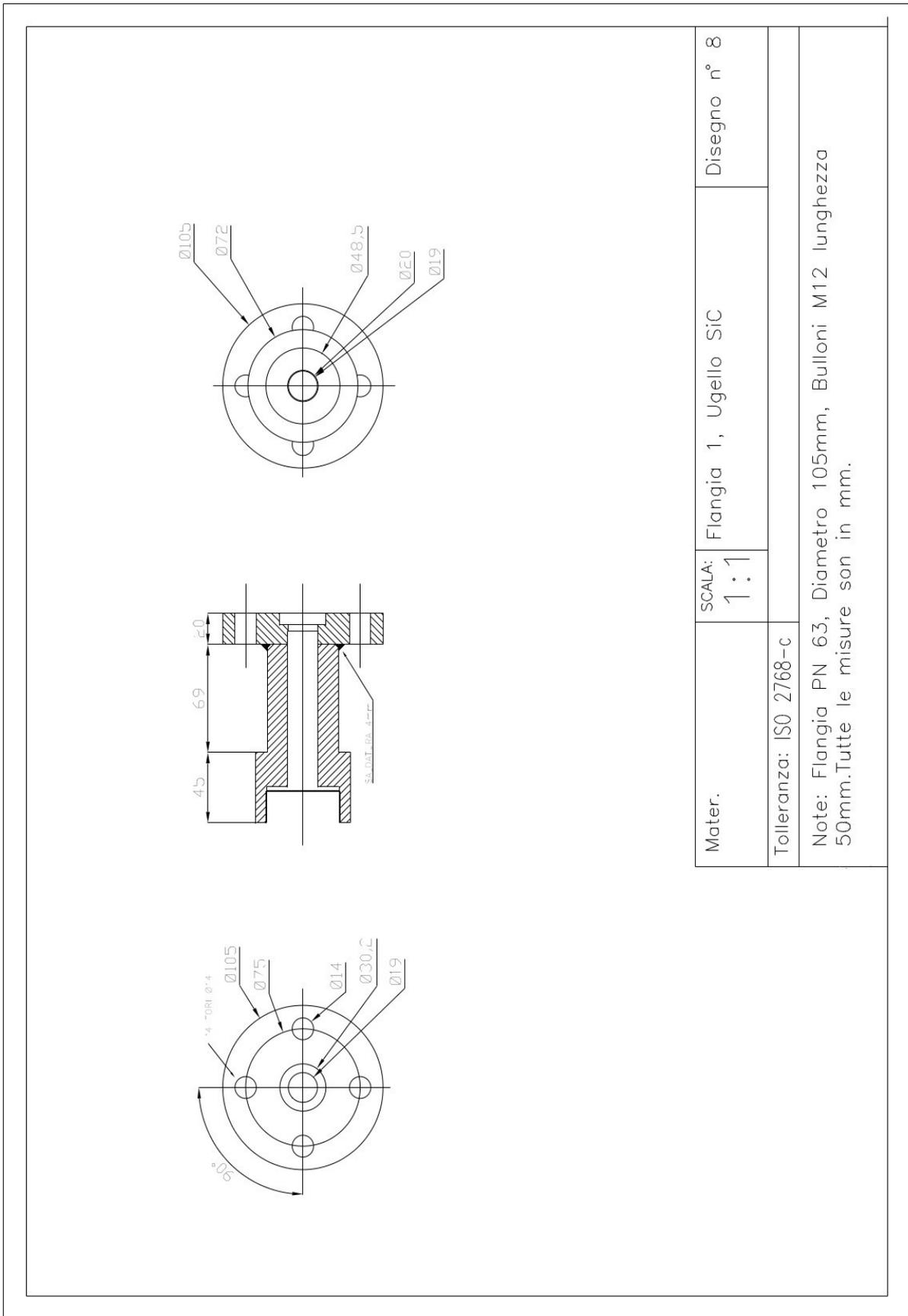
Questa scelta è stata fatta in funzione dei costi di produzione, essendo già presenti sul mercato delle flange prefabbricate con l'opportuno parametro PN per le nostre esigenze, che hanno un costo minore rispetto alle flange costruite ex novo.

Solitamente le flange prefabbricate presenti sul mercato sono di geometria semplice, nel nostro caso viene scelta la flangia cieca, ovvero senza il foro centrale, il quale è poi successivamente facilmente applicabile a macchina, secondo la geometria disegnata.

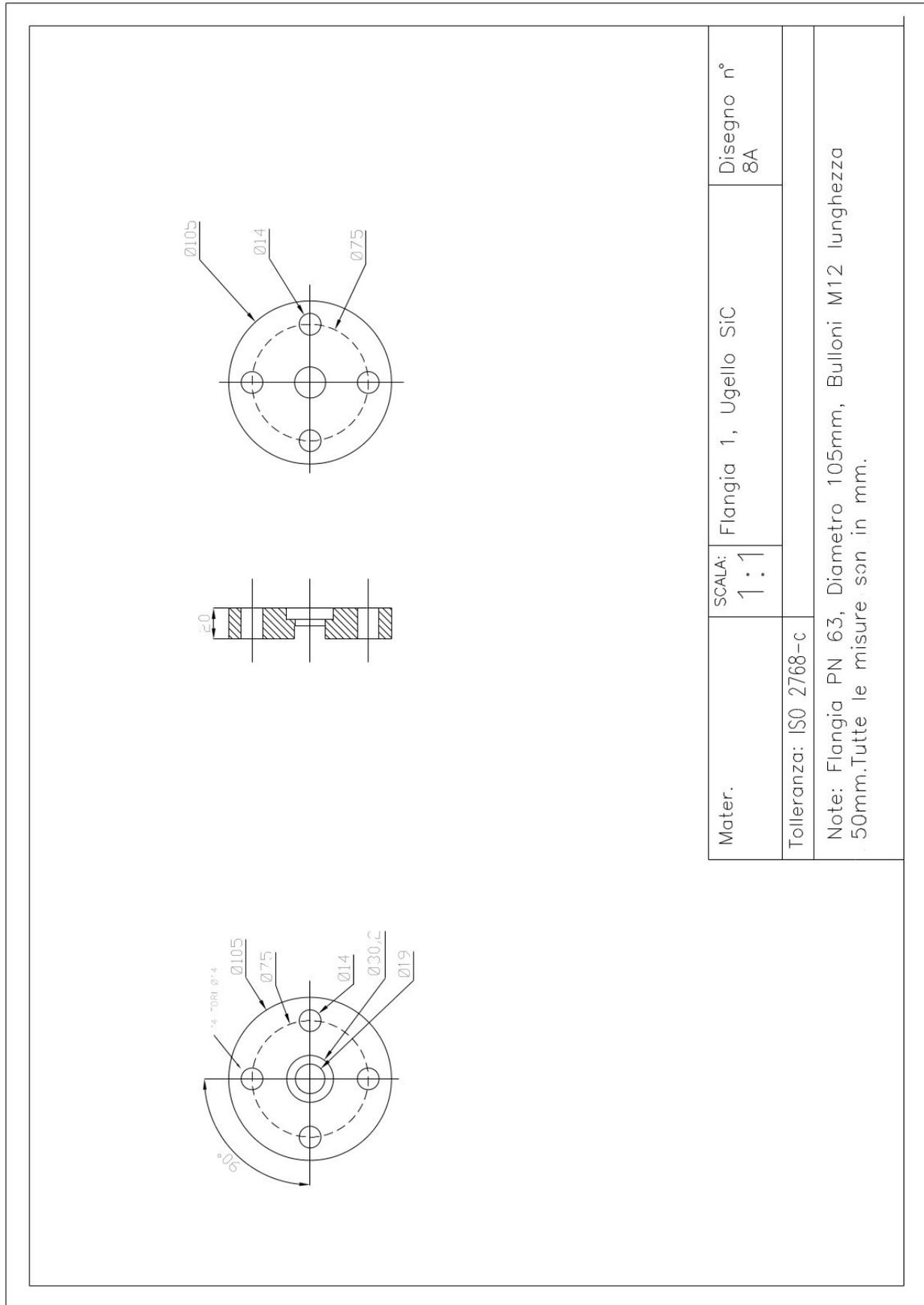
Nella figura 42 invece, è rappresentata la seconda flangia, all'interno della quale avviene l'accoppiamento tra la precamera ed l'ugello. Anche questa viene prodotta partendo da una flangia cieca, con la successiva applicazione dei fori.

Oltre al foro centrale, ambedue le flange presentano 4 fori per i bulloni, di tipo M12 di lunghezza di 50 mm. mediante i quali le due vengono unite.

Pure la tipologia dei bulloni è standardizzata, e viene scelta insieme al tipo della flange.



- Figura 41. Progetto della Flange per la Cold Spray Gun.

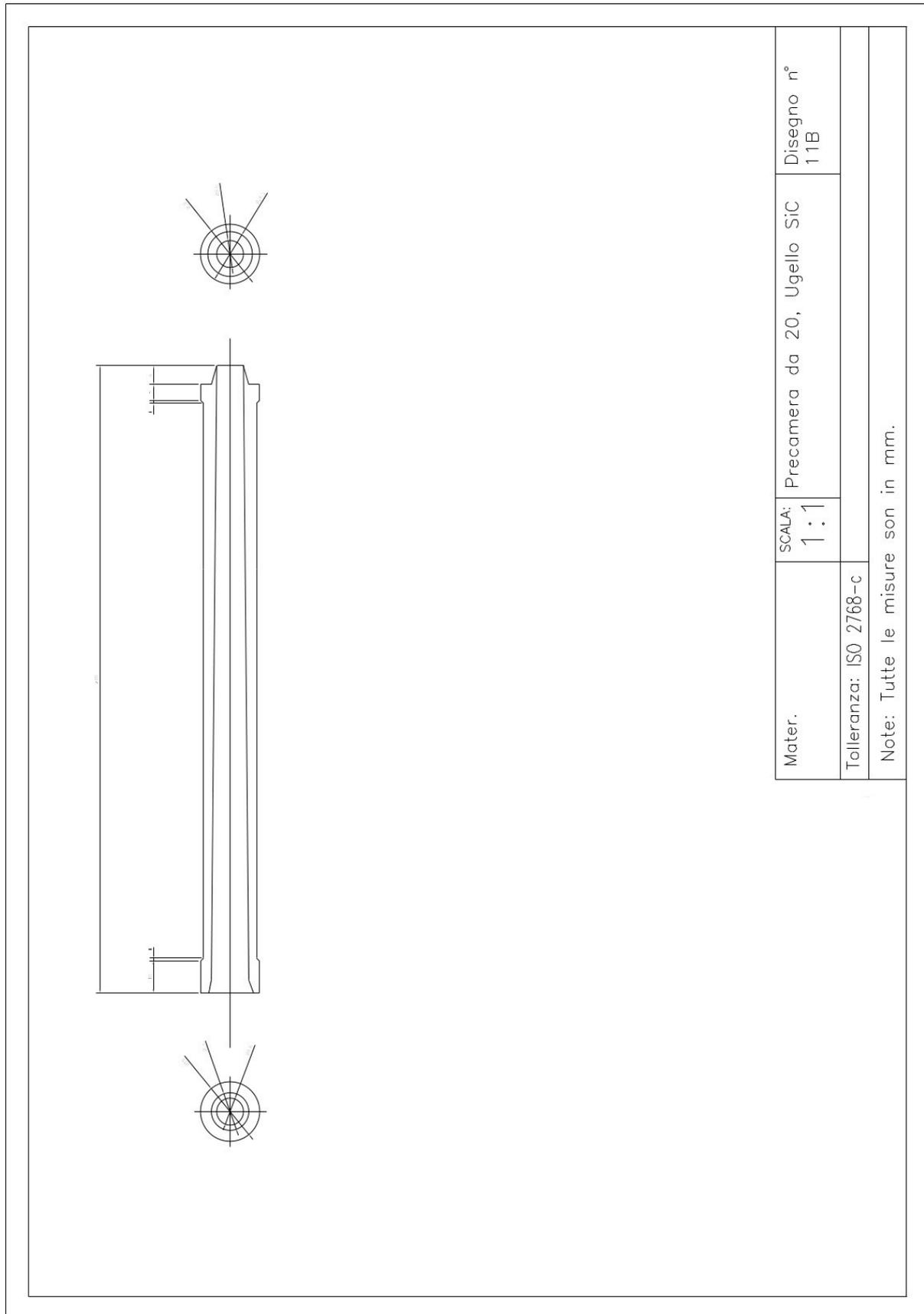


- Figura 42. Progetto della Flange per la Cold Spray Gun.

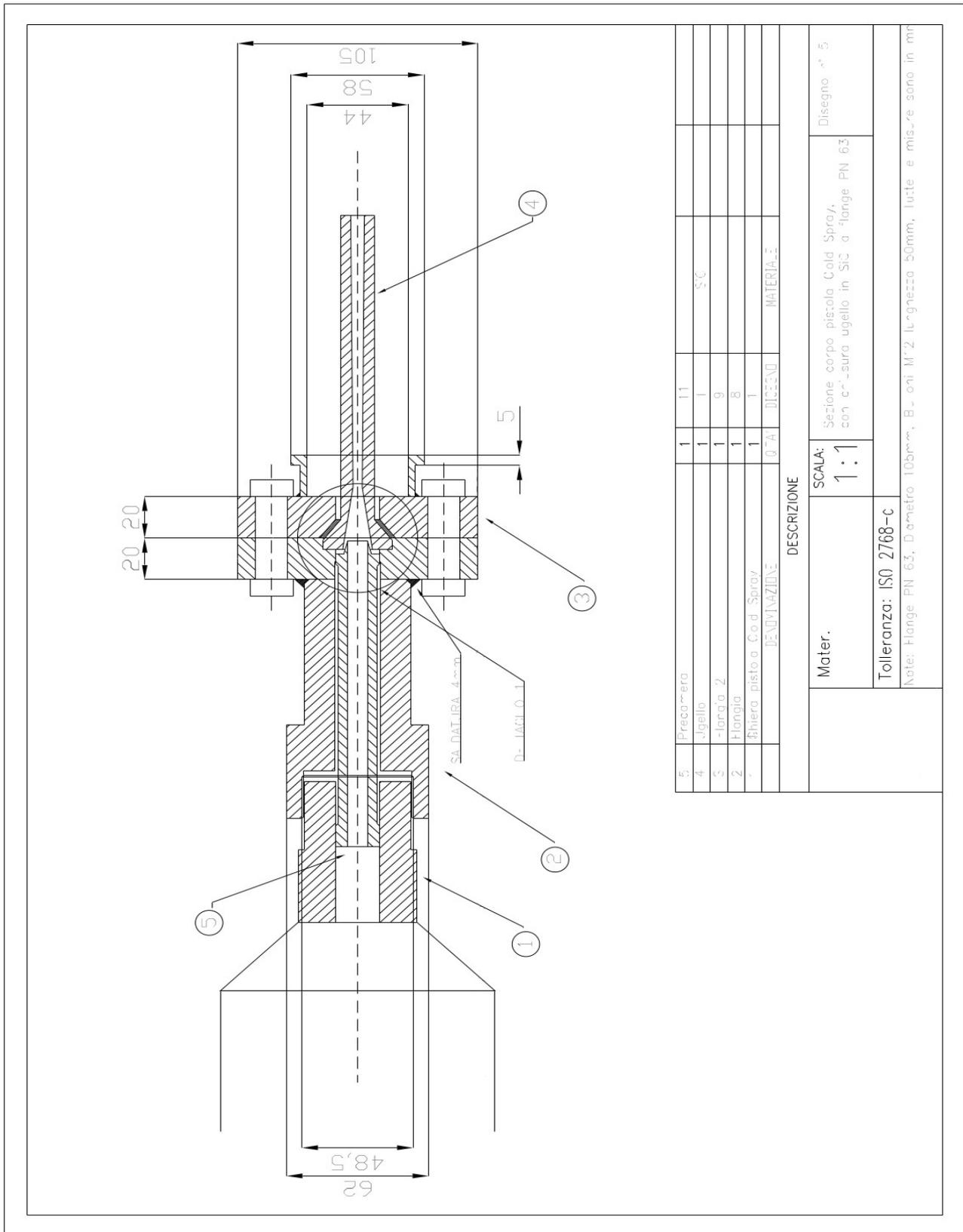
- La precamera:

La precamera originale che si può vedere in figura 40, ha una lunghezza di 100 mm, la nuova precamera progettata è lunga il doppio, 200 mm.

Si è deciso di intervenire su questo punto della pistola perché è il componente nel quale le polveri si mescolano con il gas di trasporto, e vengono scaldate da esso. Si suppone che aumentando la lunghezza della precamera si aumenterebbe il tempo di mescolamento tra le polveri ed il gas, rendendo in questa maniera il riscaldamento delle particelle più omogeneo, con il conseguente miglioramento di adesione con il substrato una volta sparate. Questo per quanto riguarda le caratteristiche alla deposizione, tornando invece al problema dell'otturazione dell'ugello, la precamera più lunga dovrebbe rendere il flusso più omogeneo anche in termini di traiettorie di percorrenza delle polveri. Rendendo il flusso di esse parzialmente più direzionato prima di entrare nell'ugello. Questa cosa porterebbe ad ridurre le turbolenze delle polveri più fini, e quindi ridurre la probabilità di impatto con le pareti dell'ugello.



- Figura 43. Progetto della precamera per la Cold Spray Gun.



- Figura 44. Sezione della Cold Spray Gun con montaggio a flange.

Nella figura 44, si può osservare la sezione della pistola completamente montata, a differenza della pistola originale presenta una lunghezza maggiore di 100mm, ed una chiusura a flangia tra le componenti che tengono unite la precamera e l'ugello. L'ugello e la parte fissa sulla quale viene montata la pistola hanno le dimensioni originali, ovvero è stata cambiata solamente la geometria della precamera e dei componenti all'interno dei quali essa viene inserita.

8. - CARATTERIZZAZIONE MORFOLOGICA , COMPOSIZIONALE, E PROPRIETA' MECCANICHE DEI RIVESTIMENTI:

I rivestimenti di “*Waspaloy*” ottenuti depositando nel laboratorio “*Cold Spray*” del CIVEN, mediante lo strumento Kinetiks 4000, sono stati sottoposti alle seguenti indagini morfologiche e meccaniche:

- Analisi al microscopio ottico (LOM) prima e dopo attacco acido
- Analisi al microscopio a scansione elettronica (SEM)
- Test di Microdurezza

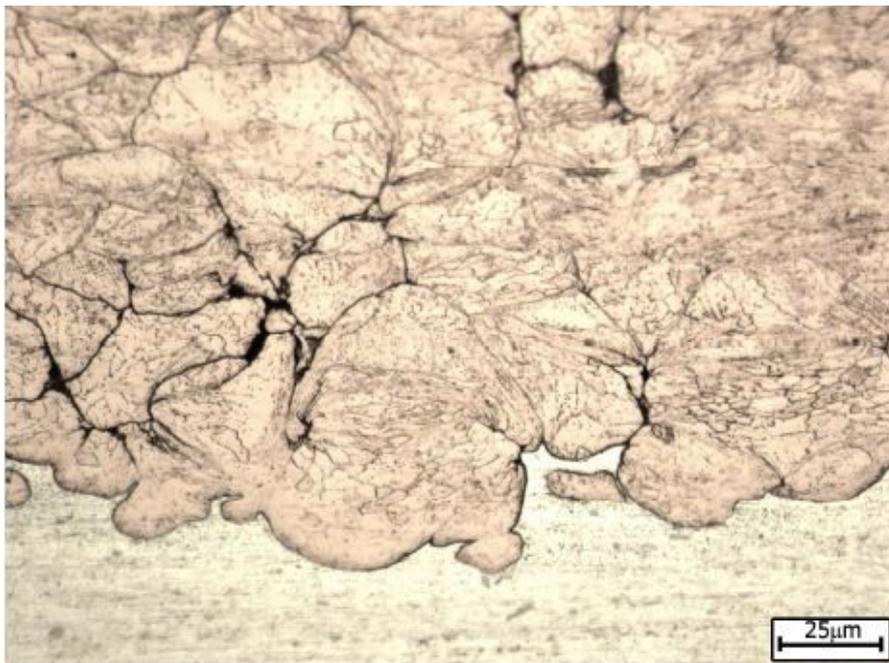
I campioni dei rivestimenti metallici puri dei quali sono riportate micrografie LOM prima e dopo attacco acido in figura 45 e 46 mostrano tutte le caratteristiche attese, proprie di un processo “*Cold Spray*” in cui i parametri di spruzzatura sono stati correttamente regolati. All'interfaccia non è presente il distacco come si osserva dalle micrografie, ed è possibile osservare l'effetto dei fenomeni di instabilità all'interfaccia, con i residui dei “*Jets*” formati quando le prime particelle di “*Waspaloy*” hanno impattato il substrato, figura 46.

L'elevata deformazione plastica, osservabile sempre nella micrografia in figura 46 conferma la buona adesione dovuta ai diffusi fenomeni di instabilità. La porosità riscontrata è bassissima, figura 45, e molto ridotta anche tra i bordi grano, figura 46. Le macchie nere presenti nella figura 45 non sono infatti attribuibili a porosità ma piuttosto al distacco di particelle di “*Waspaloy*” avvenuto in fase di lappatura. Non si osserva presenza di cricche o di delaminazione, indice di ridotti stress residui.

Gli stress presenti infatti sono di tipo compressivo e sempre di entità ridotta. Le particelle risultano inoltre molto schiacciate tra loro per effetto del “*Peening*”.



- Figura 45. Micrografia LOM a 100x - Interfaccia substrato/coating Waspaloy



- Figura 46. Micrografia LOM a 0,5kx - Interfaccia substrato/coating Waspaloy, dopo etching chimico con soluzione acida a base di $HCl+H_2O$ in rapporto 1:1.

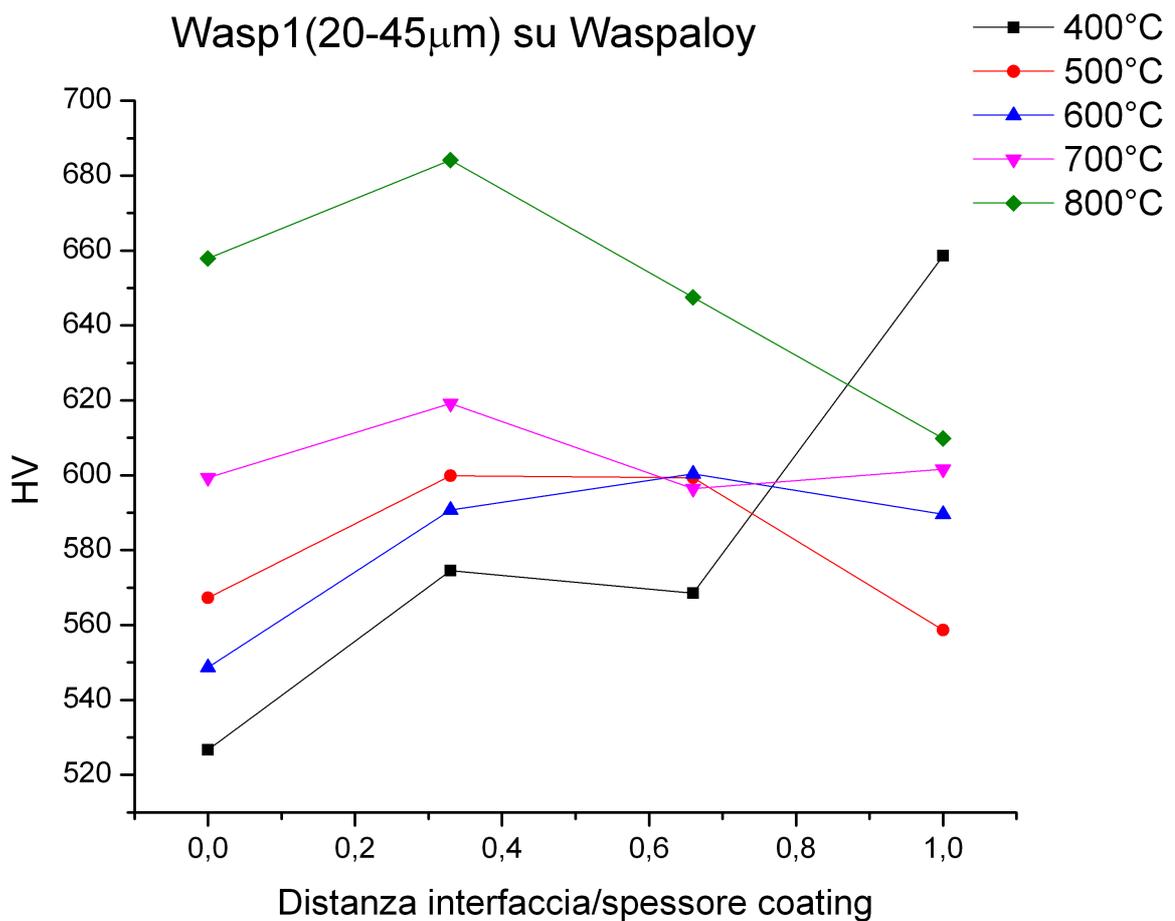
- Test di microdurezza:

I test di microdurezza hanno completato una prima indagine preliminare di questi rivestimenti e sono stati realizzati tramite microindentazione Vickers.

Una delle case produttrici della lega Waspaloy, quella da cui provengono le polveri utilizzate, dichiara una durezza compresa tra i 520 e i 600 Vichers.

Il dato da noi trovato, eseguendo prove di durezza al microdurometro, e di poco superiore, con un picco a ≈ 680 ed un minimo a ≈ 520 Vichers, come riportato nel grafico in figura 47.

Questo mette in luce l'effetto del peening che porta all'incrudimento dei rivestimenti "Cold spray".



- Figura 47. Andamento della microdurezza in funzione della distanza dall'interfaccia, a varie temperature di deposizione.

9. - CONCLUSIONI:

Nel presente studio sono stati depositati rivestimenti di superlega “*Waspaloy*” su substrati di “*Waspaloy*”.

Le polveri di partenza e i rivestimenti depositati sono stati caratterizzati mediante analisi al microscopio ottico e a scansione elettronica.

Sono stati effettuati inoltre test di micro-durezza “*Vickers*” per valutarne le proprietà meccaniche.

I risultati fino ad ora ottenuti hanno validato le ipotesi avanzate in fase preliminare ovvero una buona efficienza di deposizione.

Il rivestimento ha presentato una durezza mediamente superiore ai materiali massivi corrispondenti dovuta all’effetto peening durante la deposizione.

Le problematiche che sono sorte durante la fase dello studio ha messo in risalto il fatto che la superlega “*Waspaloy*” è ai limiti di applicabilità per la tecnica di “*Cold Spray*”.

Nonostante le svariate difficoltà riscontrate si è comunque riusciti ad ottenere una serie di campioni validi per le analisi sopraelencate, e hanno dato risultati interessanti per quanto riguarda questa lega utilizzata mediante la tecnica “*Cold Spray*”.

Introducendo alcuni accorgimenti come l'allungamento della precamera, si suppone di poter ovviare le problematiche legate all'otturazione dell'ugello.

La pistola progettata è attualmente in fase di produzione.

In conclusione, la tecnologia “*Cold Spray*” si è dimostrata in questo studio uno strumento efficace per la deposizione di rivestimenti di superlega *Waspaloy* con spessori di riporto di ordine di millimetri senza alterare termicamente il substrato in superlega *Waspaloy* sensibile ad ossidazione ed alterazione strutturale per effetto termico. Ad oggi tali risultati sono stati la base per la realizzazione di alcuni prototipi industriali e test di riproducibilità del processo per valutare la viabilità della tecnologia “*Cold Spray*” in applicazioni industriali concrete.

- BIBLIOGRAFIA E RISORSE INFORMATICHE:

- [1] Thermal Spray Technology INC: <http://www.tstcoatings.com/>
- [2] Kermetico INC: <http://www.kermetico.com/>
- [3] Cold Spray technology, Papyrin A., Kosarev V., Klinkov S., Anatolii A., Fomin V.;Elsevier, 2007
- [4] Ajdelsztajn Synthesis and mechanical properties of nanocrystalline Ni coatings produced by cold gas dynamic spraying
- [5] <http://www.sulzer.com/en/Products-and-Services/Coating-Equipment/Thermal-Spray>
- [6] <http://www.asbcoldspray.com/>
- [7] Wikipedia: http://en.wikipedia.org/wiki/Rocket_engine_nozzle
- [8] The information portal for cold spraying and the KINETIKSR series: http://www.coldspraying.info/index_en.htm
- [9] Bolesta Investigation of interface boundary occurring during cold gasdynamic spraying of metallic particles
- [10] Assadi_Bonding mechanism in cold gas spraying
- [11] Dykhuizen_Gas dynamic principles of cold spray
- [12] Chang-Jiu Li_A theoretical model for prediction of deposition efficiency in cold spraying
- [13] Jodoin_Cold spray modeling and validation using an optical diagnostic method
- [14] Klinkov_Deposition of multicomponent coatings by Cold Spray
- [15] Assadi_On parameter selection in cold spraying
- [16] Chang-Jiu Li_Examination of the critical velocity for deposition of particles in cold spraying

- [17] <http://en.wikipedia.org/wiki/Waspaloy>
- [18] specialmetals.com
- [19] Haynes Waspaloy data sheet
- [20] Rolled Alloys data sheet
- [21] <http://en.wikipedia.org/wiki/Nickel>
- [22] <http://www.secotools.com/en/Global/Segment-Solutions/Aerospace-Solutions/AS-Material-main/Heat-resistant-super-alloys/Inconel-7187/>
- [23] <http://cartech.ides.com/datasheet.aspx?i=103&e=135&c=techart>
- [24] Baeds: www.xstreamscience.org
- [25] Metallography, principle and practice, F. George, Vander Voort A. ASM International, 2004.
- [26] Standoff distance and bow shock phenomena in the Cold Spray process, J.Pattison, S. Celotto, A. Khan, W. O'Neill; University of Cambridge, UK.