

## Caratterizzazione di deposizioni di Zinco ottenute mediante Cold Spray

D. Maestrini, G.P. Marconi, M. Faccoli, R. Roberti

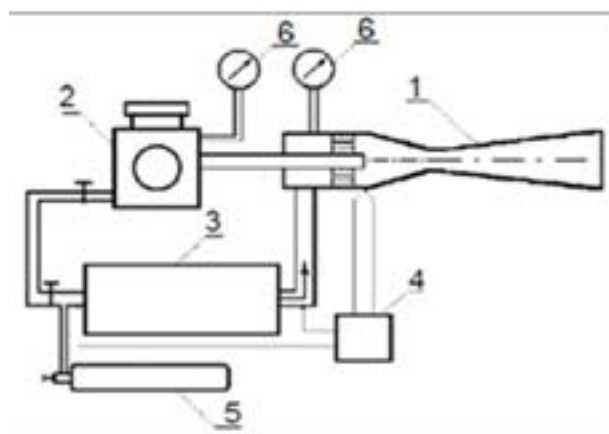
*Il presente lavoro si pone l'obiettivo di indagare l'influenza che ha il tipo di polveri sulle caratteristiche di coating ottenuti con il processo Cold Spray. I campioni preparati per questo lavoro sono stati ottenuti utilizzando un impianto per Cold Spray a bassa pressione (LPCS - Low Pressure Cold Spray). Si sono confrontati i rivestimenti ottenuti con polveri di Zn puro con quelli ottenuti aggiungendo alle polveri di Zn particelle di  $Al_2O_3$  in differenti percentuali (10%, 20% e 30%). Si sono condotte osservazioni delle superfici dei campioni e sulla sezione utilizzando un microscopio elettronico a scansione (SEM). I campioni sono stati analizzati con un diffrattometro a raggi X per valutare la struttura cristallina del riporto. Si è misurata la microdurezza delle sezioni. Si sono condotti dei test per valutare il comportamento a corrosione dei vari rivestimenti in nebbia salina.*

**Parole chiave:** rivestimenti, caratterizzazione materiali, diffrattometria, microscopia elettronica, prove meccaniche, cold spray

### INTRODUZIONE

Il processo Cold Spray (CS) è un processo di spruzzatura che si distingue dai processi tradizionali perché non porta a fusione il materiale che si vuole spruzzare. Il modo in cui il Dott. Papyrin, uno degli inventori<sup>[1]</sup>, descrive nel suo libro<sup>[2]</sup> il processo CS è il seguente: "Cold gas-dynamic spray (o semplicemente Cold Spray) è un processo per l'applicazione di rivestimenti, il deposito si ottiene esponendo un substrato a un getto di piccole particelle ( $50 < \mu m$ ) accelerate a una velocità elevata (300-1200 m/s) da un flusso di gas supersonico." Questo processo è basato sulla combinazione di temperatura, velocità e dimensioni delle particelle in modo tale da consentire la deposizione del materiale alla temperatura più bassa possibile. Nel processo CS, le particelle di polvere sono accelerate da un getto di gas a velocità supersonica ed hanno una temperatura che è sempre inferiore a quella di fusione del materiale, l'impatto delle particelle sul substrato ne causa la deformazione plastica allo stato solido dando origine al rivestimento. Rispetto ai processi tradizionali, la deposizione del materiale avviene allo stato solido, di conseguenza si evitano i seguenti effetti deleteri: ossidazione ad alta temperatura del materiale spruzzato, evaporazione di costituenti del materiale spruzzato, ricristallizzazione del materiale spruzzato, tensioni residue di trazione (indesiderate) nel rivestimento, debonding del rivestimento, elevata porosità nel rivestimento ed altri problemi comuni dei tradizionali processi di spruzzatura.

Il processo CS è realizzato utilizzando impianti costruiti secondo lo schema illustrato in Fig. 1. La macchina è formata



**Fig. 1 - Schema della macchina per CS, 1) ugello di De Laval, 2) sistema di alimentazione delle polveri, 3) sistema di riscaldamento del gas, 4) termocoppia di controllo della temperatura del gas, 5) serbatoio di stoccaggio del gas vettore, 6) sensori di pressione<sup>[2]</sup>.**

*Fig. 1 - Scheme of the Cold Spray machine, 1 De Laval nozzle, 2 powders supply system, 3 gas heating system, 4 temperature sensor, 5 carrier gas storage tank, 6 pressure sensor<sup>[2]</sup>.*

da un ugello (1), un sistema di alimentazione delle polveri (2), un riscaldatore del gas (3) a cui vanno aggiunti altri sottosistemi di controllo e alimentazione.

Con il processo CS si può depositare un discreto numero di metalli e leghe metalliche, in particolare la tecnica ben sia adatta a depositare metalli duttili. La possibilità di non portare a fusione il materiale spruzzato diventa interessante per la deposizione di alcuni metalli, come lo Zn. Lo Zn ha una temperatura di transizione di fase liquido-vapore pari a 907 °C, con il CS si evita che parte del materiale spruzzato evapori durante il processo, fenomeno che, viceversa,

**D. Maestrini, M. Faccoli, R. Roberti**  
Università degli Studi di Brescia - Italia

**G.P. Marconi**  
2 Effe Engineering S.r.l - Soiano del Lago (BS) Italia

può accadere impiegando le tecniche tradizionali.

I rivestimenti a base di Zn sono utilizzati per incrementare la resistenza a corrosione. Normalmente la zincatura è applicata su ampie superfici (nastri, lamiere, carpenteria varia) con diverse tecniche come la zincatura a caldo, galvanica, ecc. La deposizione di Zn con il CS diventa interessante perché, grazie ad essa, lo Zn può essere applicato a livello locale (Fig. 2), ad esempio sulle saldature o sulle giunzioni per ripristinare l'integrità dello strato protettivo di Zn.

Un altro vantaggio nell'utilizzare la tecnica CS per spruzzare lo Zn è che si possono utilizzare impianti trasportabili, ciò consente, ad esempio, di operare direttamente sul campo, con evidenti vantaggi, ad es. nel caso si debba intervenire su strutture civili. I sistemi CS trasportabili operano a più basse pressioni e temperature di preriscaldamento del gas rispetto ai sistemi stazionari, per questo motivo tali sistemi sono chiamati rispettivamente Low Pressure Cold Spray (LPCS) e High Pressure Cold Spray (HPCS). I sistemi LPCS operano con una temperatura di preriscaldamento del gas fino a 600°C e una pressione fino a 9 bar, mentre i sistemi HPCS operano con una temperatura di preriscaldamento fino a 1000°C e con una pressione di esercizio fino a 40 bar. I rivestimenti ottenuti con i sistemi LPCS hanno prestazioni inferiori rispetto ai coating ottenuti con impianti ad alta pressione. Molto spesso per incrementare le prestazioni dei rivestimenti prodotti con i sistemi LPCS si spruzzano polveri di metallo puro miscelate e particelle di  $Al_2O_3$  [4].

Nel presente lavoro si è studiato l'effetto prodotto dall'aggiunta di polveri di  $Al_2O_3$  sulle proprietà di rivestimenti di Zn, nello specifico si sono valutati vari rivestimenti ottenuti con polveri di Zn puro e polveri di Zn puro a cui si sono aggiunte diverse percentuali di  $Al_2O_3$ .

In letteratura [4] per spiegare il ruolo delle particelle di  $Al_2O_3$  sono state avanzate le seguenti ipotesi:

1. essendo le particelle di  $Al_2O_3$  dure, producono un martellamento che va a chiudere eventuali porosità del deposito,
2. tali particelle vanno a sabbinare di continuo la superficie im-



**Fig. 2 - Esempio di zincatura sulla saldatura di una carpenteria metallica[3].**

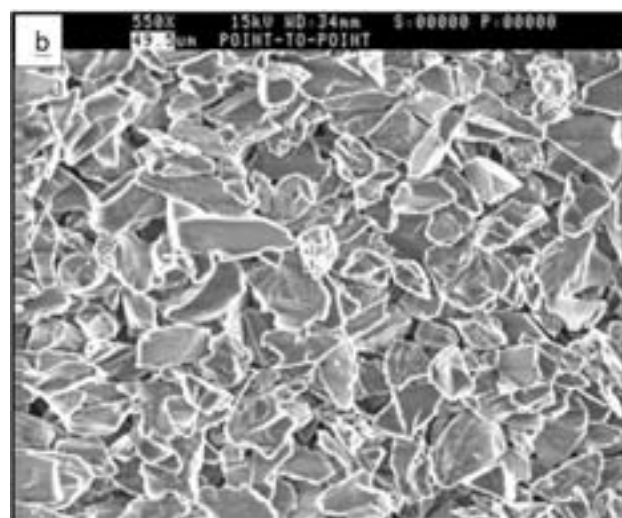
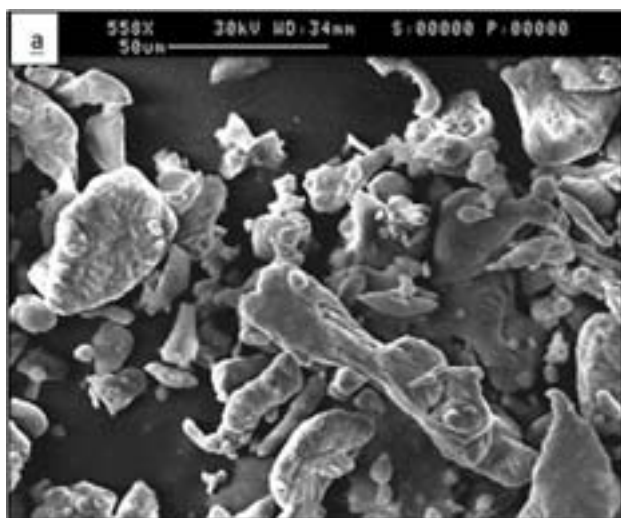
*Fig. 2 - Example of cold spray Zn coating on a welded metal structure[3].*

pattata, di conseguenza le particelle metalliche successivamente spruzzate riescono ad aderire con più facilità.

Nel presente lavoro si sono volute indagare le precedenti ipotesi studiando vari rivestimenti prodotti con differenti miscele di polveri di Zn e  $Al_2O_3$ . La caratterizzazione è stata condotta osservando a livello microstrutturale i diversi rivestimenti, sottoponendoli a misure di microdurezza, ad un'analisi diffrattometrica e caratterizzandone il comportamento a corrosione.

## PROCEDURA SPERIMENTALE

Per verificare le ipotesi esposte nell'introduzione sono state condotte delle indagini nelle quali si sono confrontati i rivestimenti ottenuti con polveri di Zn puro con quelli ottenuti aggiungendo alle polveri di Zn particelle di  $Al_2O_3$  in differenti percentuali (10%, 20% e 30%). Le particelle di Zn impiegate sono polveri commerciali con dimensione, dichiarata dal produttore, inferiore a 60  $\mu m$  (Fig. 3a). Le polveri di  $Al_2O_3$  sono anch'esse polveri commerciali con dimensione inferiore a 50  $\mu m$  (Fig.3b). La composizione



**Fig. 3 - a) Micrografia SEM delle polveri di Zn, b) Micrografia SEM delle polveri di  $Al_2O_3$ .**

*Fig. 3 - a) SEM micrograph of the Zn powders, b) SEM micrograph of the  $Al_2O_3$  powders.*

|     | Zn     | Pb     | Cd   | Fe     | Cu     | Mn     | Cl    |
|-----|--------|--------|------|--------|--------|--------|-------|
| W % | 99,968 | 0,0007 | 0,03 | 0,0001 | 0,0001 | 0,0001 | 0,001 |

**Tabella 1 – Composizione chimica delle polveri di Zn fornita dal produttore.**

Table 1 - Chemical composition of the Zn powders provided by the manufacturer.

|     | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub> | CaO  | Na <sub>2</sub> O |
|-----|--------------------------------|------------------|--------------------------------|------------------|------|-------------------|
| W % | 99,776                         | 0,023            | 0,035                          | 0,006            | 0,01 | 0,15              |

**Tabella 2 – Composizione delle polveri di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fornita dal produttore.**

Table 2 - Chemical composition of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders provided by the manufacturer.

chimica delle polveri di Zn e di quelle di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> è riportata rispettivamente in Tab. 1 ed in Tab. 2.

Il metallo base utilizzato è un acciaio al carbonio, la cui superficie viene sabbiata prima di applicare il coating per favorire l'ancoraggio meccanico delle polveri spruzzate.

I rivestimenti sono stati realizzati utilizzando un impianto per CS a bassa pressione, la pistola di spruzzatura è stata montata su un robot a sei assi. L'aria compressa è stata utilizzata come gas vettore delle polveri. I parametri di processo sono stati mantenuti costanti per tutte le differenti miscele di polveri e sono elencati nella seguente Tab. 3. I rivestimenti sono stati caratterizzati osservando la superficie dei depositi e le loro sezioni metallografiche con un micro-

di Zn miste ad Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solo una parte del materiale ceramico rimane inglobato nel rivestimento mentre una parte viene persa nell'urto sulla superficie (Figg. 5-7 e Figg. 9-11).

Si distinguono inoltre due differenti tipologie di difetto: porosità all'interno del coating e distacchi fra il metallo base e il riporto. Le porosità all'interno del rivestimento sono il risultato di una insufficiente deformazione plastica delle particelle. I distacchi tra metallo base e riporto sono segno di una scarsa aderenza del coating (Figg. 8, 9 e 10).

Le osservazioni metallografiche consentono di affermare che all'aumentare della percentuale di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> si ha una riduzione delle porosità, anche se per i campioni realizzati con polveri miscelate non è sempre possibile distinguere con

|  |     |
|--|-----|
| Velocità di traslazione della pistola [mm/s] | 40  |
| Distanza fra le varie passate [mm]           | 3   |
| Temperatura di preriscaldamento del gas [°C] | 500 |
| Distanza della pistola dalla superficie [mm] | 15  |

**Tabella 3 – Parametri di processo utilizzati per la deposizione delle polveri.**

Table 3 - Process parameters used for the powders deposition.

scopio elettronico a scansione (SEM). Sono state condotte delle analisi con il microscopio ottico per determinare il contenuto di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presente nel rivestimento. E' stata condotta un'analisi con un diffrattometro per polveri per valutare il grado di incrudimento del materiale depositato ed è stata misurata la microdurezza sulla sezione del rivestimento con un microdurometro Vickers applicando un carico pari a 0,1 Kg. La resistenza a corrosione dei depositi è stata valutata mediante una prova in nebbia salina, seguendo le linee guida della normativa ASTM B 117. La soluzione per la nebbia salina è a base acquosa con il 5% di cloruro di sodio. I campioni sono rimasti esposti alla nebbia salina per 21 giorni in una camera mantenuta a circa 35°C.

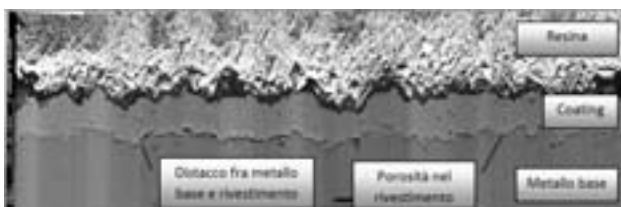
## DISCUSSIONE DEI RISULTATI

### Osservazione metallografica

La prima analisi condotta ha riguardato l'osservazione metallografica al SEM della sezione dei vari rivestimenti, come documentato nelle Figg. 4, 5, 6 e 7. In prima analisi è possibile notare che nel caso in cui si spruzzino polveri

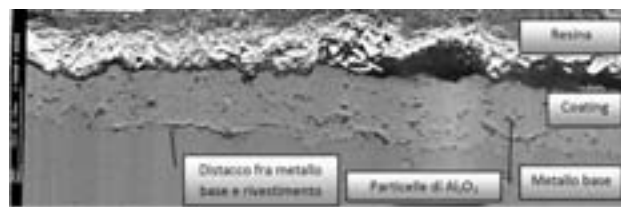
chiarezza se si tratti di porosità, oppure di cavità prodotte dal distacco di particelle dalla matrice metallica durante la fase di preparazione metallografica. Un altro dato che emerge è che all'aumentare del contenuto di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> si riducono i distacchi fra rivestimento e metallo base, tali difetti non sono stati rilevati per il riporto realizzato con la miscela contenente il 30 % di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Fig. 11).

Poiché dall'osservazione metallografica dei vari riporti si è notato che il contenuto di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presente nel rivestimento è esiguo, rispetto alla miscela di polveri di partenza, si è deciso di misurare la frazione volumetrica di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> che rimane all'interno dei rivestimenti. La misurazione è stata condotta utilizzando un software per l'analisi d'immagine di un microscopio ottico in conformità alla normativa ASTM E 2109 (Test Methods for Determining Area Percentage Porosity in Thermal Sprayed Coatings). Dall'analisi d'immagine è stata ricavata la frazione volumetrica che è stata convertita nella frazione in massa. Nel grafico di Fig. 12 si riporta la misura della percentuale in peso di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nel rivestimento rispetto al contenuto presente nella miscela spruzzata.



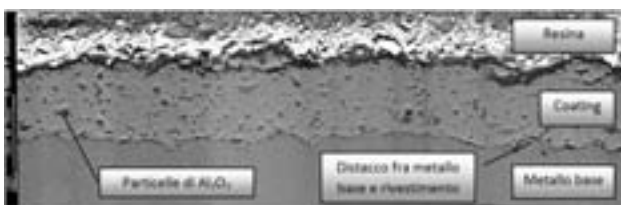
**Fig. 4 - Sezione metallografica del rivestimento realizzato con Zn puro.**

Fig. 4 - Metallographic section of pure Zn coating.



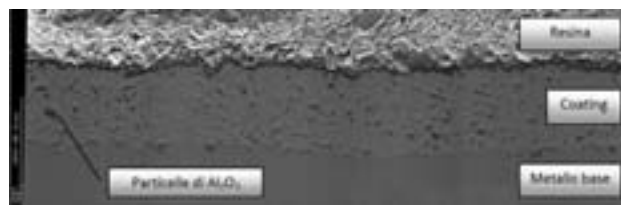
**Fig. 5 - Sezione metallografica del rivestimento realizzato con polveri di Zn puro miscelate con il 10% in peso di polveri di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**

Fig. 5 - Metallographic section of the coating produced with the powder mixture at 10% of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



**Fig. 6 - Sezione metallografica del rivestimento realizzato con polveri di Zn puro miscelate con il 20% in peso di polveri di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**

Fig. 6 - Metallographic section of the coating produced with the powder mixture at 20% of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



**Fig. 7 - Sezione metallografica del rivestimento realizzato con polveri di Zn puro miscelate con il 30% in peso di polveri di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**

Fig. 7 - Metallographic section of the coating produced with the powder mixture at 30% of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Il contenuto di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nel rivestimento cresce al crescere dell'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nella miscela di polveri, restando comunque molto inferiore rispetto a quello nelle polveri di partenza. Ciò è dovuto al fatto che le particelle di materiale ceramico, non potendo deformarsi plasticamente nelle condizioni di spruzzatura, o rimbalzano urtando la superficie o si ficcano nel rivestimento.

Oltre alle analisi della sezione è stata condotta un'osservazione della superficie dei vari rivestimenti, per valutare gli eventuali cambiamenti della morfologia superficiale al variare del contenuto di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Nelle seguenti figure (Fig. 13-16) sono riportate, pressoché a pari ingrandimento, le micrografie SEM delle superfici dei vari riporti.

Tali superfici presentano una differente morfologia. Nel caso si spruzzi Zn puro sono visibili le particelle di polvere schiacciate e deformate, nel caso dei coating ottenuti spruzzando polveri miscelate si osservano i segni lasciati dalle particelle ceramiche, come se si osservasse una superficie sabbata.

È stato successivamente misurato lo spessore dei rivestimenti ottenuti. È emerso che al crescere del contenuto di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nelle stesse condizioni di spruzzatura, si ha un aumento dello spessore fino a un massimo per le polveri contenenti il 20% di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> corrispondente a circa 155 μm. In Tab. 4 si riporta il confronto fra gli spessori dei vari rivestimenti. Considerando le misure dello spessore e della frazione volumetrica di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nel rivestimento si osserva che l'incremento dello spessore è determinato in prevalenza da un aumento della deposizione delle polveri metalliche. Ciò può essere affermato considerando lo spessore del rivestimento reale ridotto della frazione volumetrica occupata dall'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, così facendo si

| Tipo polvere impiegata                          | Spessore medio [μm] |
|---|---------------------|
| Zn puro   | 65,6                |
| Miscela Zn + 10% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 104,6               |
| Miscela Zn + 20% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 155,6               |
| Miscela Zn + 30% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 131,6               |

**Tabella 4 - Spessori medi dei quattro rivestimenti.**

Table 4 - Coatings average thickness.

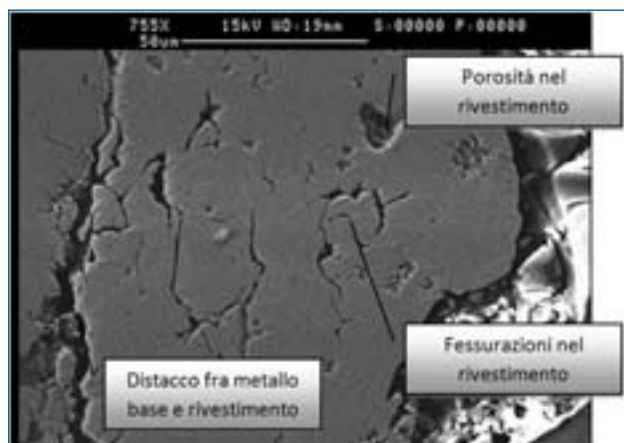
| Tipo polvere impiegata                          | Spessore medio reale [μm] | Spessore medio fittizio [μm] |
|---|---------------------------|------------------------------|
| Zn puro   | 65,6                      | 65,6                         |
| Miscela Zn + 10% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 104,6                     | 97,1                         |
| Miscela Zn + 20% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 155,6                     | 141,5                        |
| Miscela Zn + 30% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 131,2                     | 115,8                        |

**Tabella 5 - Confronto fra spessori reali e spessori fittizi dei rivestimenti.**

Table 5 - Measured coatings thickness and coatings thickness reduced by subtracting the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'s volume fraction.

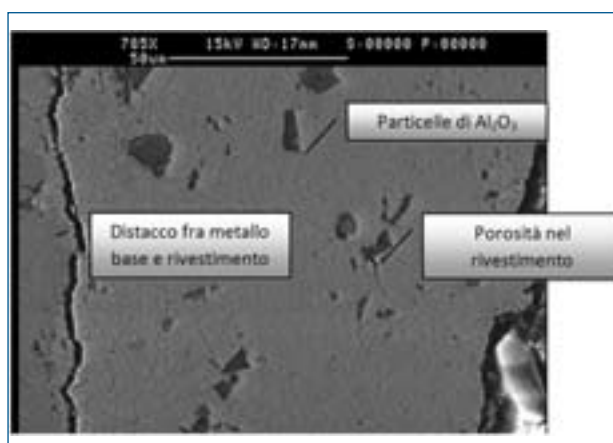
ottiene uno spessore fittizio. Questo spessore fittizio sarebbe lo spessore che il rivestimento avrebbe se fosse formato dal solo Zn. In Tab. 5 si riassumono i valori numerici degli spessori precedentemente definiti.

Si osserva che, rispetto al caso in cui si spruzzi Zn puro, l'incremento dello spessore fittizio è notevole, ciò significa che si ha un considerevole aumento dell'efficienza di deposizione fino ad un massimo per le polveri contenenti il 20% di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



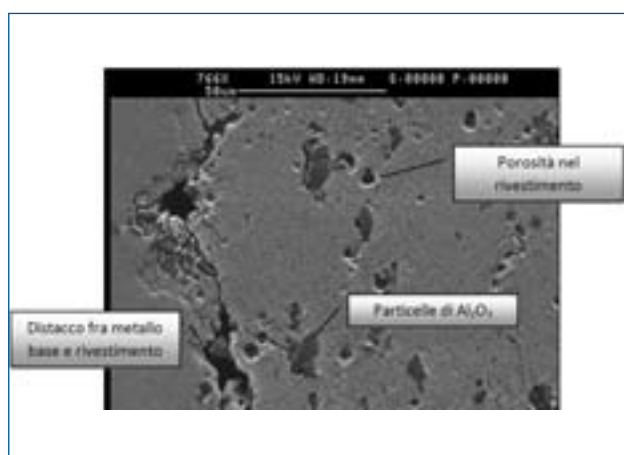
**Fig. 8 – Ingrandimento della sezione metallografica del rivestimento realizzato con polveri di Zn puro.**

Fig.8 - Magnification of the metallographic section of the pure Zinc coating.



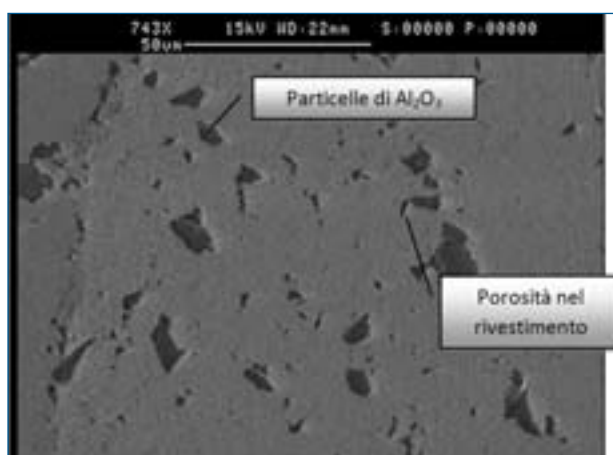
**Fig. 9 – Ingrandimento della sezione metallografica del rivestimento realizzato con polveri di Zn puro miscelate con il 10 % in peso di polveri di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**

Fig. 9 - Magnification of the metallographic section of the coating produced with the powder mixture at 10% of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



**Fig. 10 – Ingrandimento della sezione metallografica del rivestimento realizzato con polveri di Zn puro miscelate con il 20 % in peso di polveri di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**

Fig.10 - Magnification of the metallographic section of the coating produced with the powder mixture at 20% of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



**Fig. 11 – Ingrandimento della sezione metallografica del rivestimento realizzato con polveri di Zn puro miscelate con il 30 % in peso di polveri di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**

Fig.11 - Magnification of the metallographic section of the coating produced with the powder mixture at 30% of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

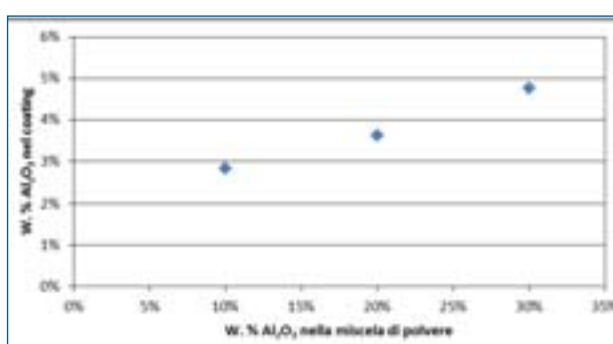
## Misure di microdurezza

Nella seguente tabella (Tab. 6) si riporta il valor medio di cinque misure di microdurezza (carico di prova di 0,1 kg) sulla sezione trasversale di ciascuno dei quattro rivestimenti. La microdurezza è, come previsto, influenzata dalla presenza nelle polveri delle particelle di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, in particolare

| Tipo polvere impiegata                          | HV 0,1 |
|---|--------|
| Zn puro   | 45,1   |
| Miscela Zn + 10% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 63,3   |
| Miscela Zn + 20% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 63,2   |
| Miscela Zn + 30% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 59,1   |

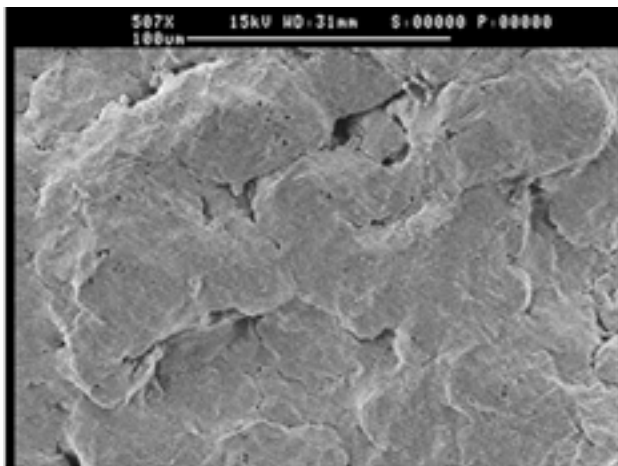
**Tabella 6 - Microdurezze Vickers misurate sulla sezione dei quattro rivestimenti.**

Table 6 - Coatings micro-hardness measured on the cross-section.



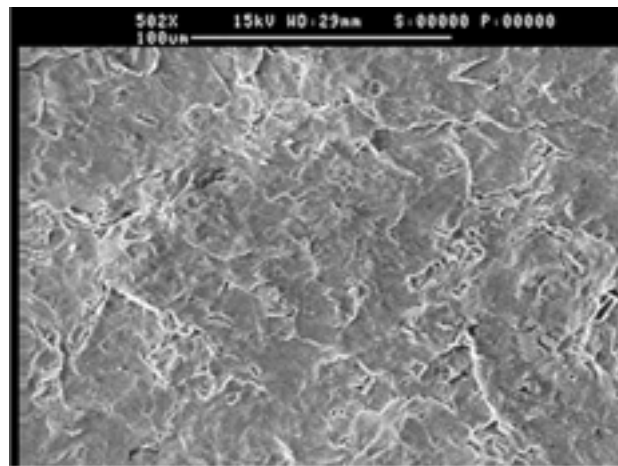
**Fig. 12 – Contenuto di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nel rivestimento rispetto al contenuto nelle polveri di partenza.**

Fig. 12 - Comparison of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content in the powder mixture versus the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content in the coating.



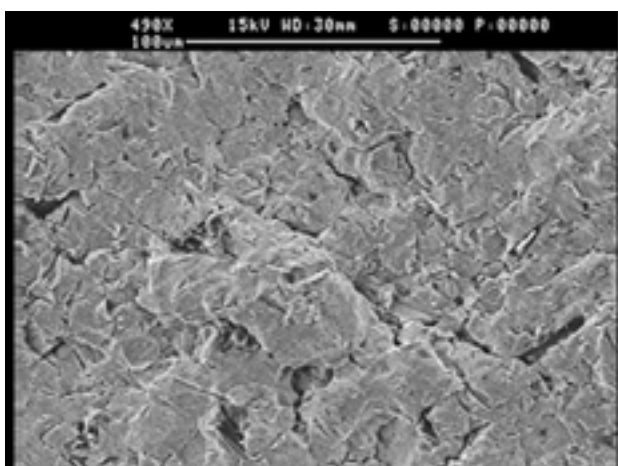
**Fig. 13 – Micrografia della superficie del rivestimento realizzato con polveri di Zn puro.**

*Fig. 13 - Micrograph of the surface of pure Zn coating.*



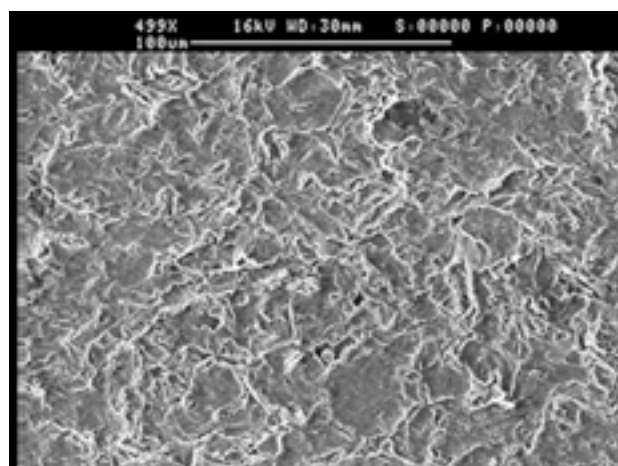
**Fig. 14 – Micrografia della superficie del rivestimento realizzato con polveri di Zn puro miscelate con il 10 % in peso di polveri di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**

*Fig. 14 - Micrograph of the surface of the coating produced with the powder mixture at 10% of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.*



**Fig. 15 – Micrografia della superficie del rivestimento realizzato con polveri di Zn puro miscelate con il 20 % in peso di polveri di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**

*Fig. 15 - Micrograph of the surface of the coating produced with the powder mixture at 20% of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.*



**Fig. 16 – Micrografia della superficie del rivestimento realizzato con polveri di Zn puro miscelate con il 30 % in peso di polveri di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**

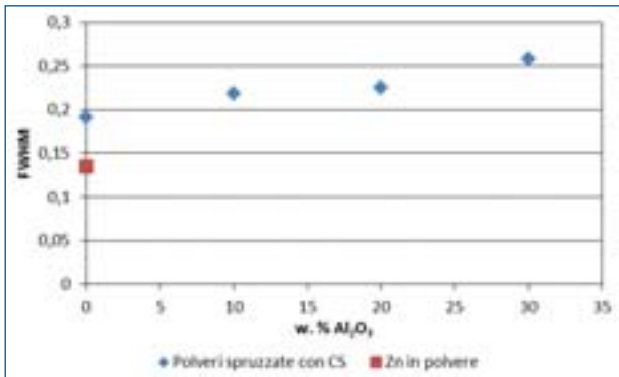
*Fig. 16 - Micrograph of the surface of the coating produced with the powder mixture at 30% of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.*

il suo valore aumenta nel caso in cui si spruzzino polveri contenenti Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

L'incremento della microdurezza può essere legato a due fattori: da un lato le particelle di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, martellando il materiale già depositato, producono un maggior incrudimento nel rivestimento, dall'altra parte alcune particelle di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> spruzzate rimangono intrappolate nel rivestimento, di conseguenza si ottiene un materiale composito che ha una microdurezza superiore rispetto al rivestimento ottenuto con il metallo puro. Un dato da sottolineare è che il valore della microdurezza non cambia al variare della percentuale di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contenuta nella polvere, ciò è dovuto al fatto che la frazione volumetrica di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nel riporto aumenta solo dal 2,8% al 4,8%, quando nella polvere si passa dal 10% al 20%.

### Analisi XRD

Per capire se effettivamente l' Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contribuisce in maniera significativa all'incrudimento delle particelle di polvere depositate, oltre all'osservazione metallografica, è stata condotta un'analisi con un diffrattometro a raggi X per polveri. Nell'analisi si è valutata la larghezza a metà altezza del picco di diffrazione (Full Width Half Maximum FWHM) del piano cristallino (203) dello Zn. Il FWHM cresce all'aumentare della deformazione plastica che il materiale subisce. Nel grafico di Fig. 17 è riportato il risultato di tale analisi in relazione al dato relativo alle polveri di Zn puro non spruzzate. Come si osserva dal grafico, la larghezza del picco di diffrazione è maggiore per il materiale spruzzato con CS rispetto al caso in cui si consideri la polvere non spruzzata.



**Fig. 17 – FWHM dei vari campioni confrontati con la polvere pura non spruzzata.**

*Fig. 17 - FWHM of the various samples compared with the pure unsprayed powder.*

ta, inoltre si vede che il FWHM cresce all'aumentare del contenuto di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ciò significa che si ha una dimensione media dei cristalliti minore e, quindi, un incrudimento maggiore del materiale. Questa misura conferma la prima ipotesi formulata nell'introduzione, ovvero le particelle di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, essendo dure, producono un martellamento che va a deformare plasticamente il materiale già aderito.

#### Prove di corrosione

Le prove di corrosione sono state condotte su quattro campioni piani quadrati di lato 4 cm. Una faccia piana del campione è stata rivestita, parte della superficie, sui bordi, è stata coperta con nastro adesivo ricoperto di silicone, per impedire che si sviluppassero fenomeni di corrosione sui bordi del campione che avrebbero alterato il risultato della prova. Dopo aver lasciato i campioni per 21 giorni nella camera sono stati estratti. Nessun campione presenta segni significativi di corrosione, a parte una patina di sale sulla superficie. Dopo aver lavato i campioni sotto acqua corrente, per eliminare i depositi salini, i campioni sono stati osservati e non sembrano esserci segni evidenti di danneggiamenti. L'osservazione metallografica delle sezioni dei vari campioni non evidenzia significative variazioni della microstruttura dei rivestimenti.

#### CONCLUSIONI

Nel presente lavoro si è valutata l'influenza del tipo di polveri utilizzate per realizzare un coating utilizzando il processo Cold Spray, mediante osservazioni al microscopio elettronico a scansione, analisi XRD, prove di microdurezza e di corrosione. Si sono confrontati quattro differenti rivestimenti: uno ottenuto utilizzando polveri di zinco puro e altri tre ottenuti aggiungendo alle polveri di zinco puro particelle di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in percentuali di 10%, 20% e del 30% in peso.

Nella prima ipotesi, riportata nell'introduzione del presente articolo, si afferma che le particelle di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, aggiunte alle polveri di zinco puro, aumentano l'incrudimento del materiale depositato. Ciò trova conferma nei risultati delle analisi XRD, che confermano un aumento dell'incrudimento del ma-

teriale depositato al crescere del contenuto di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> all'interno della miscela utilizzata per realizzare i rivestimenti.

Le osservazioni metallografiche consentono di affermare che all'aumentare della percentuale di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> si ha una riduzione delle porosità, anche se non sempre si riesce a distinguere con chiarezza se si tratti di porosità oppure di cavità prodotte dal distacco di particelle dalla matrice metallica durante la fase di preparazione metallografica. Un altro dato che emerge è che all'aumentare del contenuto di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> si riducono i distacchi fra rivestimento e metallo base.

L'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> influisce anche sulla microdurezza del rivestimento, infatti, i campioni realizzati con polveri contenenti Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hanno una microdurezza superiore rispetto al campione realizzato con le polveri di Zn puro. Questo può essere spiegato dal fatto che, da un lato le particelle di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> producono un maggiore incrudimento del materiale durante la deposizione (martellamento dello strato di materiale già depositato), dall'altro si ha un incremento di durezza poiché all'interno del rivestimento rimane dell'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

La seconda ipotesi riportata nell'introduzione, riguardante l'effetto di sabbiatura della superficie prodotto dall'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, trova parziale conferma confrontando lo stato della superficie del rivestimento e lo spessore ottenuto. L'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modifica la morfologia della superficie producendo nell'urto con quest'ultima delle incisioni e dei solchi. Le irregolarità lasciate dall'urto delle particelle di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> facilitano l'ancoraggio della polvere.

L'efficienza di deposizione aumenta fino ad un massimo, raggiunto per le polveri contenenti il 20% di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, oltre tale valore si riduce l'efficienza di deposizione. Si deve tener presente che aumentando la frazione di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> si spruzzano meno polveri metalliche e più particelle ceramiche, queste non aderendo per deformazione plastica, rimangono nel rivestimento solo se si conficcano, di conseguenza è ragionevole che oltre una certa percentuale di Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> si abbia una riduzione dell'efficienza di deposizione.

#### BIBLIOGRAFIA:

- [1] A. P. ALKHIMOV, A. N. PAPYRIN, V. F. KOSAREV, N. I. NESTEROVICH, M.M. SHUSHPANOV, Gas-Dynamic Spraying Method for Applying a Coating, US Patent No. US 5, 302,414, Apr. 12, 1994;
- [2] A. P. ALKHIMOV, A. N. PAPYRIN, V. F. KOSAREV, S. KLINKOV, A. ALKHIMOV, V. FOMIN, Cold Spray Technology, Elsevier, 2006;
- [3] J. PUTZIER, CGS High pressure case studies on industrial sector, 1st COLD GAS SPRAY Summer School, Barcelona Spain, June 06-08-2011;
- [4] R. MAEV, V. LESHCHYNSKY, Introduction to Low Pressure Gas Dynamic Spray Physics & Technology, WILEY-VCH Verlag, 2008;

## Characterization of Zinc depositions made by Cold Spray

Keywords: coatings, materials characterization, diffraction, electron microscopy, mechanical tests, cold spray

The goal of this work is to analyze the influence that the type of powder has on the characteristics of coatings made by Cold Spray (CS). The CS is a spray technique in which the deposition of the metal powders takes place in the solid state due to the combination of temperature and particles velocity. The solid state deposition allows to obtain several advantages: avoid phase alteration, evaporation of sprayed material, oxidation and other common problems of the traditional thermal spray.

Several metals and alloys can be deposited by the CS process. The technique is well suited to deposit ductile metals. The possibility to avoid the melting of the sprayed material becomes interesting for the deposition of Zn. The evaporation of sprayed Zn powder is a phenomenon that can occur with traditional techniques, because of its low evaporation temperature (907 °C) and it is avoided using CS.

Zn-based coatings are used to increase the corrosion resistance. Usually, Zn is applied on large surfaces (strips, sheets, carpentry) with different techniques such as hot-dip galvanizing, electroplating, etc. The deposition of Zn with the CS becomes interesting as Zn may be applied locally (Fig. 2), for example on welds to restore the integrity of the protective layer of Zn.

The samples prepared for this work were obtained using a Low Pressure Cold Spray plant (LPCS). The LPCS systems differ from the other type of system for the Cold Spray process, called High Pressure Cold Spray (HPCS), because of their low work pressures. These conditions make the LPCS plant simple and portable, but reduce their performance, limiting the type of materials that may be deposited and the properties of the coating. In order to increase the performance of the coating some studies [4] suggest to use metal powders mixed with  $Al_2O_3$ .

In this work the effect of  $Al_2O_3$  addition on the properties of Zn coatings was investigated, especially four coatings produced with a pure Zn powder and Zn powders mixed with different percentages of  $Al_2O_3$  (10%, 20% and 30%) were investigated.

In the literature[4] some hypothesis to explain the effects of  $Al_2O_3$  are proposed:

1. the  $Al_2O_3$  particles are hard, so when they hit the surface they produce a hammering that closes the porosity of the deposited material,

2. these particles produce a continuous blasting of the surface during coating formation, increasing particles adhesion.

In order to verify the previous assumptions many analysis were carried out on coated samples: micrographic observation of the surface and of the cross-section of the coating using optical microscope and SEM, measurement of micro-hardness on cross-section, X-RD analysis and corrosion salt spray tests.

The first hypothesis was verified by micrographic analysis of the samples cross-section. It was possible to observe that the detachments between the coating and the base metal decrease at increasing  $Al_2O_3$  % in the sprayed powder (Figure 4 to 6) and they disappear in the case of the 30%  $Al_2O_3$  mixture. This means that the coating is well bonded with the base metal.

It was also worth to note that at increasing  $Al_2O_3$  content in the sprayed powders there is a reduction in the coating porosity (Figure 8 to 11). The hammering effect of  $Al_2O_3$  was confirmed by X-RD. In this analysis the Full Width Half Maximum (FWHM) of plane (201) of Zn was measured. The increase in  $Al_2O_3$  content in the sprayed powder results in an increase of the FWHM (Figure 17), i. e. the material has been submitted to a continuously increasing strain.

The micro-hardness measurements have shown that coatings obtained with the blended powders are harder than that obtained with the pure Zn powder. However, there is not a significant difference in the micro-hardness among coatings obtained with powders mixed with different percentages of  $Al_2O_3$ , because of the fact that the final  $Al_2O_3$  % in the coating is more or less the same in the three coatings (Figure 12).

The analysis with optical microscope on the cross-section of the samples shows that, at constant deposition conditions, the increase in the  $Al_2O_3$  content in the sprayed powder produces an increase of coating thickness up to 20%  $Al_2O_3$  content in the powder. This means that the process becomes more efficient, as the deposition efficiency is increased. Thus the mixed powder reduces the cost of the coating, and correspondingly increases the process efficiency and the coating performance.

The corrosion salt spray tests have not shown a significant difference among the various coatings.