



TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO
TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

AKI MÄKELÄ
KYLÄMÄRUIKUTUSTEKNIKOIDEN HYÖDYNTÄMINEN AINETTA
LISÄÄVÄSSÄ VALMISTUKSESSA

Kandidaatintyö

Tarkastaja: Heli Koivuluoto

TIIVISTELMÄ

AKI MÄKELÄ:

Kylmäruiskutustekniikoiden hyödyntäminen ainetta lisäävässä valmistuksessa
Tampereen teknillinen yliopisto

Kandidaatintyö, 38 sivua

Syyskuu 2017

Materiaalitieteiden koulutusohjelma

Pääaine: Materiaalitekniikka

Tarkastaja: Koivuluoto Heli

Avainsanat: kylmäruiskutus, mahdollisuudet, kehitys, hyödynnettävyys

Kylmäruiskutus on suhteellisen uusi pinnoitteiden valmistusmenetelmä, jota on viime vuosina alettu hyödyntämään ainetta lisäävässä valmistuksessa. Perinteisistä ainetta lisäävistä valmistusmenetelmistä poiketen kylmäruiskutus perustuu termisten energioiden hyödyntämisen sijasta matalissa lämpötiloissa hyödynnettäviin suuriin kineettisiin energioihin. Matalista lämpötiloista johtuen kylmäruiskutuksella saavutetaan muista menetelmistä poikkeavia ominaisuuksia rakenteelle, mistä johtuen menetelmä on herättänyt kiinnostusta ja on ollut jatkuvan kehityksen kohteena keksimisestään lähtien. Tämä kandidaatintyö käsittelee kylmäruiskutustekniikoiden hyödynnettävyyttä ja mahdollisuuksia ainetta lisäävässä valmistuksessa.

Työn alussa esitellään yleisesti kylmäruiskutuksen teoreettista taustaa käyden läpi erilaisien menetelmien periaatteita, ominaisuuksia ja etuja, joita myöhemmin verrataan yleisempiin ainetta lisääviin valmistusmenetelmiin. Tämän jälkeen esitellään työn yhteydessä suoritettavan kokeellisen osuuden suorittaminen ja näin saadut tulokset, joita tarkastellaan ja verrataan tunnettuun teoriaan työn loppupuolella.

Lopputuloksena tutkimukselle määritettiin kirjallisuuden lähteiden vertailun perusteella kylmäruiskutuksen mahdollisuudet ainetta lisäävässä valmistuksessa ja tutkittiin pinnoitteiden ominaisuuksia analysoimalla itse suoritettujen kokeiden tuloksia. Todettiin myös kylmäruiskutuksen kehityksen ainetta lisäävänä menetelmänä olevan vielä keskeneräistä, mutta jatkuvan kehityksen alla.

ABSTRACT

AKI MÄKELÄ:

Utilization of cold spraying in additive manufacturing

Tampere University of Technology

Bachelor of Science Thesis, 38 pages

September 2017

Bachelor's Degree Programme in Materials Science

Major: Materials Science

Examiner: Heli Koivuluoto

Keywords: cold spray, utilization, additive manufacturing, advancement

Cold spraying is a relatively new technology that has recently been introduced into additive manufacturing. Compared to more traditional means of additive manufacturing cold spraying diverges from them by being based on low temperatures and large amounts of kinetic energy, instead of high temperatures. Various attributes, which differ from those acquired through more common methods, were gained due to the low temperatures. This has brought a great deal of attention to this newish technology and has led to a great deal of constant development of the method. This bachelor's work covers the utilization of cold spraying in additive technology in Finnish. The work includes a literature survey and an experimental part.

The beginning of the work introduces the theoretical side of the cold spraying method, by going through various sub-methods and their theoretic background. These are later compared to more common thermic additive manufacturing methods. Afterwards the experimental part is explained in detail and the results acquired are compared to the collected theoretical data.

Methods of utilization are determined, from literature, and the results are confirmed by comparing the results with those of the experimental part.

ALKUSANAT

Tämä kandidaatintyö on tehty 2016–2017 välisenä lukukautena Materiaaliopin laboratoriolle. Työ sisältää kirjallisuusselvityksen ja kokeellisen osuuden. Haluan kiittää ohjaajaani Heli Koivuluotoa hänen avustaan työn toteuttamisessa sekä vapaudesta aikataulun suhteen. Kiitän myös Merja Ritolaa ja Enni Hartikaista heidän avustaan työssäni. Lisäksi haluan kiittää opiskelutovereitani, perhettäni ja muita tuttaviani heidän minulle suostaan tuesta.

Tampereella, 17.09.2017

Aki Mäkelä

SISÄLLYSLUETTELO

| | | |
|-------|---|----|
| 1. | JOHDANTO | 6 |
| 2. | TEOREETTINEN OSUUS | 7 |
| 2.1 | Yleinen periaate..... | 7 |
| 2.1.1 | Teoreettinen tausta | 7 |
| 2.1.2 | Haasteet, kehitys ja mahdollisuudet..... | 12 |
| 2.2 | Matalapaineen kylmäruiskutus..... | 12 |
| 2.3 | Korkeapaineen kylmäruiskutus | 13 |
| 2.4 | Laseravusteinen kylmäruiskutus | 15 |
| 2.5 | Vertailu yleisempiin tekniikoihin..... | 17 |
| 2.6 | Ainetta lisäävän kylmäruiskutuksen sovellukset..... | 18 |
| 3. | KOKEELLINEN OSUUS..... | 22 |
| 3.1 | Näytteiden valmistelu..... | 22 |
| 3.2 | Kokeiden toteutus..... | 23 |
| 4. | KOETULOKSET JA NIIDEN TARKASTELU | 24 |
| 4.1 | Kovuustarkastelu | 24 |
| 4.2 | Rakenneanalyysi..... | 25 |
| 5. | YHTEENVETO | 35 |
| | LÄHTEET | 36 |

LYHENTEET JA MERKINNÄT

| | |
|---------------|------------------------------|
| v_{pi} | Partikkelinopeus |
| v_{cr} | Kriittinennopeus |
| μm | mirkometri |
| ns | Nanosekunti |
| m | Metri |
| mm | Millimetri |
| °C | Celsiusaste |
| kg | Kilogramma |
| kW | Kilowatti |
| h | Tunti |
| Cu | Kupari |
| Ti | Titaani |
| Al | Alumiini |
| MPKR | Matalapainekylmäruiskutus |
| KPKR | Korkeanpaineenkylmäruiskutus |
| CS | Cold spray |
| LACS | Laser assisted cold spray |

1. JOHDANTO

Kylmäruiskutus on useita eri tekniikoita kattava termisen ruiskutuksen menetelmä, joka perustuu muista termisistä ruiskutusmenetelmistä poiketen alhaisempiin prosessilämpötiloihin ja suurempiin nopeuksiin, joista seuraa suurempi kineettinen energia. Kylmäruiskutustekniikat ovat kohtuullisen uusia menetelmiä, jotka kokevat jatkuvaa kehitystä ja ovat laajan tutkimuksen kohteita ympäri maailmaa. Näillä eri tekniikoilla on kuitenkin useita haasteita voitettavana. Tässä työssä käydään läpi eri kylmäruiskutustekniikoiden teoreettista taustaa ainetta lisäävässä valmistuksessa, analysoidaan kyseisten menetelmien kehitystä sekä hyödynnettävyyttä ainetta lisäävänä menetelmänä ja arvioidaan näiden tulevaisuuden suuntauksia. Työn tarkoitus on koota tietoa kylmäruiskutustekniikoiden käytöstä ainetta lisäävässä valmistuksessa analysoimalla useita tieteellisiä lähteitä ja verrata koottua tietoa kokeellisiin tuloksiin.

Työn alussa käsitellään yleisesti kylmäruiskutusta, minkä jälkeen analysoidaan vuorotain kunkin tekniikan teoria taustaa, mahdollisuuksia ja kehityksiä, sekä verrataan tekniikoita yleisempiin ainetta lisääviin tekniikkoihin. Seuraavaksi suoritetaan yleinen analyysi menetelmien hyödynnettävyydestä. Työn loppupuolella kuvataan suoritettua kokeellista osuutta sekä analysoidaan ja verrataan saatuja tuloksia kirjalliseen tietoon, pyrkien joko kumoamaan tai vahvistamaan kerätty teoria.

2. TEOREETTINEN OSUUS

2.1 Yleinen periaate

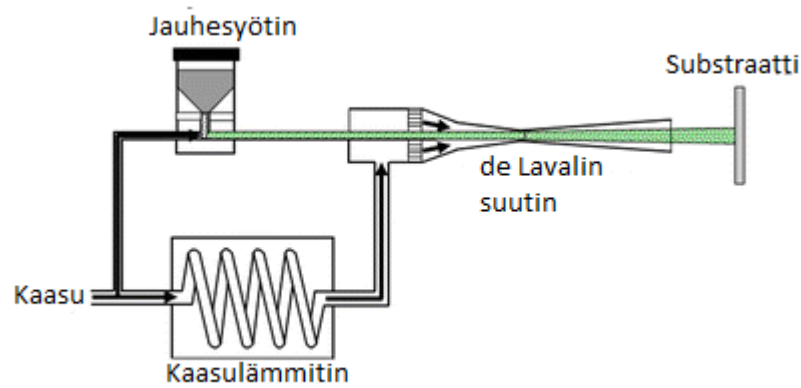
Kylmäruiskutus on pinnoitusmenetelmä, jonka ymmärtämistä varten täytyy tutustua ensin sen teoreettiseen taustaan. Tarkastellaan ensiksi kylmäruiskutusta pinnoitusmenetelmänä ja sen jälkeen sen mahdollisuuksia ainetta lisäävässä valmistuksessa.

Teoreettisen taustan riittävän keräämisen jälkeen siirrytään tarkastelemaan kylmäruiskutuksen nykyisiä haasteita, tulevaisuuden kehityssuuntia ja mahdollisuuksia. Kattavan tiedonkeruun jälkeen siirrytään tarkemman teorian pariin.

2.1.1 Teoreettinen tausta

Kylmäruiskutuksessa jauhemaista ainetta ruiskutetaan suurilla partikkelinopeuksilla substraatin pinnalle, jolloin suuren nopeuden ansiosta suuren kineettisen energian saavuttaneet partikkelit törmäävät, muokkautuvat ja kiinnittyvät pinnalle. Prosessin aikana lämpötila on selvästi pinnoitemateriaalin sulamislämpötilan alapuolella (poiketen muista termisistä menetelmistä), jolloin menetelmässä ei tapahdu hapettumista tai faasimuutosta. [1, s. 14] Tästä syystä kylmäruiskutus soveltuu lämpötila- ja hapettumisherkille materiaaleille.

Kuvassa 1 esitellään kylmäruiskutuslaitteiston periaatetta. Kylmäruiskutuksessa jauhepartikkelit ruiskutetaan laitteistossa kulkevaan ennalta lämmitettyyn kaasuvirtaukseen, joka kuljettaa partikkelit sopivassa (selvästi alle partikkelien sulamislämpötilan) lämpötilassa mukanaan ja kiihdyttää ne nopeuksiin 300–1200 m/s kaasun laajetessa saapuesaan laajenevaan osaan DeLavalin-suutinta. Vaihtoehtoisesti jauhe voidaan syöttää virtaukseen vasta DeLavalin-suuttimen jälkeen. [2, s. 1] Kaasu laajenee poistuessaan suutimesta, ja partikkelit iskeytyvät substraatin pintaan, jolloin sekä pinta että partikkelit kokevat plastista muodonmuutosta, mikäli hiukkaset saavuttavat materiaalista ja lämpötilasta riippuvaisen nopeuden v_{pi} , joka ylittää kriittisen törmäysnopeuden v_{cr} . Näin syntyy kiinteä pinnoite tai ainetta lisäävässä valmistuksessa esiintyvä itsenäinen rakenne. [1, s. 14; 2, s. 1] Materiaalista ja lämpötilasta riippuvainen nopeus v_{pi} ja kriittinen nopeus v_{cr} ovat riippuvaisia monista vaikuttajista, ja näistä tärkeimpien materiaali- ja prosessiparametrien vaikutus on selvennetty taulukossa 1.



Kuva 1. Kylmäruiskutustekniikan pohjapiirros, kuva muokattu alkuperäisestä [3, s. 794].

Kriittinen nopeus noudattaa yksinkertaistettua kaavaa (1):

$$v_{cr} = 667 - 0.014\rho + 0.08(T_m - T_R) + 10^{-7}\sigma_u - 0.4(T_i - T_R), \quad (1)$$

jossa ρ on ruiskutettavan aineen tiheys, σ_u on ruiskutettavan aineen myötölujuus ja T_m , T_i - sekä T_R -arvot ovat alaviitteitä vastaten sulamis- (melting), törmäys- (impact) ja referenssilämpötiloja. [4, s. 10] Partikkelin systeemistä poistumisnopeus, eli partikkelinopeus, joka riippuu ruiskutettavasta aineesta ja lämpötilasta määritetään suuttimen suuaukon kohdalla noudattaen kaavaa (2):

$$m \frac{dv_{pi}}{dt} = C_D \left(\frac{\pi}{8}\right) \rho_g d^2 (v_g - v_{pi})^2, \quad (2)$$

jossa v_g ja v_{pi} ovat kaasun ja partikkelin nopeus, m on partikkelin massa, ρ_g on kaasun tiheys, C_D on vastuskerroin ja d on partikkelin halkaisija [5, s. 428]. Pinnoitteiden paksuus vaihtelee 20 μm :stä useaan kymmeneen mm:iin [2, s. 2]. Ainetta lisäävässä valmistuksessa lisätyn ainekerroksen paksuus voi puolestaan olla jopa satoja millimetrejä [6, s. 2272].

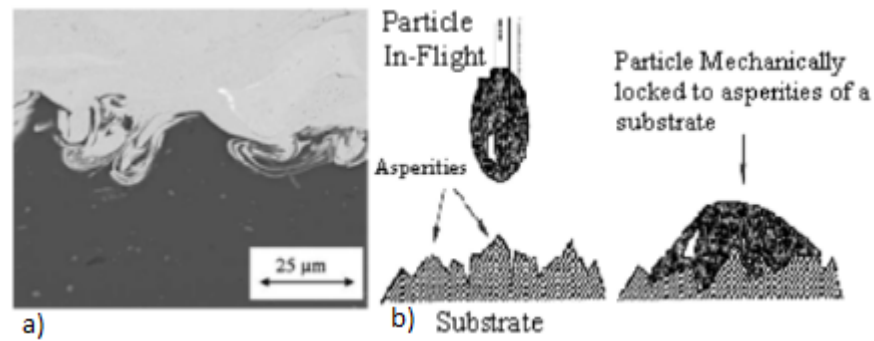
Kylmäruiskutuksessa käytetyt kaasut ovat yleensä joko heliumia, typpeä tai ilmaa riippuen tavoitellusta kaasun nopeudesta. Suurin ero näillä kaasuilla on niiden tiheys, joka vaikuttaa esiintyviin nopeuksiin kaavassa (2) esitetyllä tavalla. Näistä kaasuista helium on tehokkain ”kantokaasu”, koska sillä on inertti luonne ja kyky saavuttaa suuria kaasun virtausnopeuksia. Helium on myös kallein näistä kaasuista, minkä seurauksena viime vuosina on pääasiallisesti keskitytty kehittämään typelle ja ilmalle soveltuvia kylmäruiskutusmenetelmiä, mutta heliumillekin on kehitetty kierrätysmenetelmiä. [2, s. 18]

Taulukko 1: Eri parametrien kasvun vaikutus nopeuksien suuruuteen (oletetaan kaasun lämpötilan nostavan partikkelien lämpöä). Taulukossa nuoli ylös- tai alaspäin tarkoittaa kyseisen suureen kasvun vastaavasti aiheuttamaa nopeuden kasvua (ylös) tai pienene- mistä (alas).

| Parametri | Vaikutus v_{pi} | Vaikutus v_{cr} |
|-------------------|-------------------|-------------------|
| Partikkeli | | |
| Sulamislämpötila | | ↑ |
| Lämpökapasiteetti | | ↑ |
| Kovuus | | ↑ |
| Tiheys | ↑↓* | ↓ |
| Koko | ↑↓* | ↓ |
| Kaasu | | |
| Lämpötila | ↑ | ↓ |
| Paine | ↑ | |
| Suutin | | |
| Pituus | ↑ | |

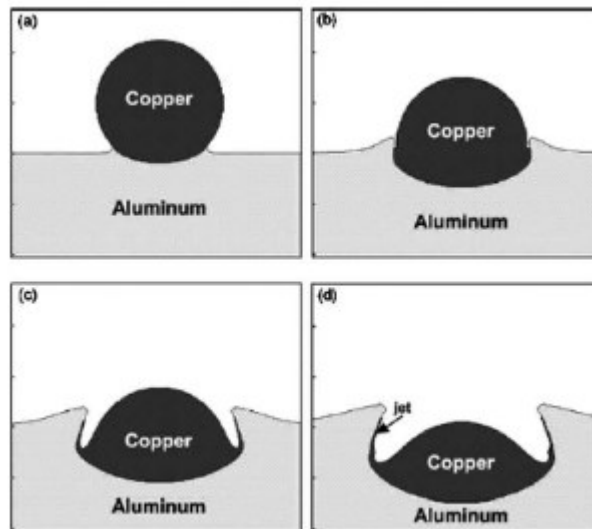
* Tiheyden ja koon vaikutukset eivät noudata monotonista luonnetta.

Partikkelien välille sekä partikkelien ja pinnan välille muodostuu yhdistelmä mekaanista lukittumista, metallisia ja metallurgisia sidoksia, jotka sitovat rakenteen kiinteäksi tiiviiksi aineeksi (kuva 2). Yleisesti näiden sidosten syntymisen selitetään johtuvan lämpöpehmenemisestä, mutta todellista kylmäruiskutuksen prosessia ei vielä ymmärretä tarkasti. [7, s. 30; 8, s. 348] Toistaiseksi hyväksytyimmässä mallissa partikkelit muovaantuvat plastisesti törmäyksessä ja rikkovat ohutta pintakalvoa (oksideja). Näin syntyy pintaa myötäilevä kontakti, joka yhteistyössä suuren kontaktipaineen kanssa rohkaisee partikkelien sitoutumista kohdepintaan. [9, s. 1687] Ainetta lisäävässä valmistuksessa partikkelien välisten voimien rooli on selvästi merkittävämpi kuin pinnoittamisessa, koska partikkelit kiinnittyvät pääasiallisesti vain toisiinsa.



Kuva 2. a) SEM-kuva kylmäruiskutetusta Cu-pinnoitteesta Al-substraatin päällä, b) mekaanisen lukittumisen periaatteen esitys [10, s. 74].

Yleinen useisiin substraatteihin ruiskutettaessa havaittu ilmiö on substraatin ja partikkelin muodonmuutos sekä törmäyskohdan läheisen substraatin sulaminen, mikä ilmenee viskoosisena nestemäisenä käytöksenä. [10, s. 73] Tämä esitellään kuvassa 3, jossa on selvästi näkyvissä partikkelirajalla esiintyvä plastinen materiaalivirtojen muodostuminen, joka tunnetaan jet-ilmionä.



Kuva 3. Kylmäruiskutetun 20 μm Cu-partikkelin ajallinen törmäys käyttäytyminen Al-levyllä 650 m/s partikkelin pintakosketuksen jälkeen: (a) 5 ns, (b) 20 ns, (c) 35 ns, (d) 50 ns [11, s. 333].

Menetelmällä on potentiaalia ainetta lisäävänä menetelmänä, jossa tavoitteena on pinta-ominaisuuksien pinnoittamalla muuttamisen sijasta rakentaa joko itsenäinen rakenne (vertaa 3D-tulostus) tai lisätä ainetta halutunlaiseen muotoon pohjamateriaalin päälle. Jälkimmäinen tapa toimii käytännössä samoin kuin pinnoittaminen, mutta tavoitteena on rakentaa enemmän kuin vain pintakerros, jolla on tietyt ominaisuudet. Ainetta lisäävässä

valmistuksessa rakenne rakennetaan ”kerros kerrokselta” -menetelmällä, jossa useita kerroksia ruiskutetaan toistensa päälle muodostaen lopulta yhden kiinteän aineen. [6, s. 2269] Sova et al. [6, s. 2269] mukaan ainetta lisäävä valmistus mahdollistaa funktionaalisten kappaleiden valmistamisen yhdessä vaiheessa, jossa valmistus- ja aikakustannukset eivät riipu kappaleiden monimutkaisuudesta.

Tärkeä osa kylmäruiskutusta on suuttimen dimensioiden vaikutus ruiskutuksen avaruudelliseen resoluutioon eli niiden vaikutus ruiskutuksen tarkkuuteen. Sova et al. [6, s. 2271] mukaan nämä dimensiot eivät voi olla sattumanvaraisia vaan ne kaikki liittyvät toisiinsa seuraavan kaavan mukaan:

$$\frac{d_{exit}^2}{d_{cr}^2} = \frac{(1 + \frac{k-1}{2}M^2)^{\frac{k+1}{2(k-1)}}}{M(\frac{k+1}{2})^{\frac{k+1}{2(k-1)}}}, \quad (3)$$

jossa M on Machin luku suuttimen ulostulossa, k on kaasukohtainen lämpötila, d_{exit} ja d_{cr} ovat suuttimen ulostulon ja kriittisen osan (kapein kohta) halkaisijat vastaavasti. Näiden dimensioiden lisäksi kriittisen kohdan jälkeisen osuuden tulee olla riittävän pitkä partikkelien kiihtymistä varten, mutta kyseisen pituuden ja ulostulon halkaisijan suhde ei saisi olla liian suuri, jotta vältetään liialta kaasun hidastumiselta. Tyypillisesti pituudet ovat alle 200 mm ja halkaisija on 1,5–10 mm. Tosin uusissa tutkimuksissa on osoitettu niin sanottujen mikro-suuttimien mahdollisuus, joilla on mahdollista ruiskuttaa alle 1 mm halkaisijan alueita. Näiden suuttimien haasteena on lyhyt kiihtymismatka ja tästä seuraava huokoisuuden kasvu. Suuttimen ulostulon muodollakin on merkitystä. Suorakulmaisia muotoja käytetään laajojen alojen ruiskuttamiseen, mutta myös erikoisemmatkin muodot (esim. tähti- tai viuhka-muodot) voivat olla hyödyllisiä tietyissä ainetta lisäävissä valmistusmenetelmissä. [6, s. 2271]

Ruiskutettava aine määritetään materiaalilta vaadittujen käyttöympäristövaatimusten perusteella. Esimerkiksi korroosion kesto, sähköinen johtavuus ja kulumisen kesto ovat merkittäviä valintaan vaikuttavia tekijöitä. Muista termisistä menetelmistä poiketen kylmäruiskutuksessa ruiskutettavan aineen kemiallinen koostumus ei käytännössä muutu vaan säilyttää alkuperäiset ominaisuutensa. Tämä tekee kyseisen aineen valinnasta kriittisen tärkeän osan kylmäruiskutusprosessia, koska ruiskutettava materiaali laajalti määrittää rakenteen lopulliset ominaisuudet. Tyypilliset jauhekoot ovat 5–25 ja 15–45 μm . Jauheiden valmistamiseen on useita teollisia valmistusmenetelmiä, kuten atomisointi, mekaaninen seostaminen ja sintraaminen. [2, s. 74] Jauheita voidaan valmistaa niin metalleista, keraameista, komposiiteista kuin myös polymeereistä haluttujen ominaisuuksien mukaan [12, s. 369]. Tosin heikosti plastisia aineita on käytännössä liian vaikea hyödyntää. Tällaisia ovat esimerkiksi puhtaat keraamit. [6, s. 2273]

2.1.2 Haasteet, kehitys ja mahdollisuudet

Kylmäruiskutuksen yleiset haasteet koostuvat pääasiallisesti oikeiden prosessi- ja materiaaliparametrien optimimisesta, jotta lopputuotteelle saavutetaan halutut ominaisuudet. Assadi et al. [13, s. 1161] mukaan juuri optimien parametriarvojen löytäminen eri materiaaleille on haastava osa kylmäruiskutusta, mutta samalla ainetta lisäävän valmistuksen kannalta kyseinen tieto on oleellista, jotta lisätyille ainekerroksille saavutetaan optimit ominaisuudet.

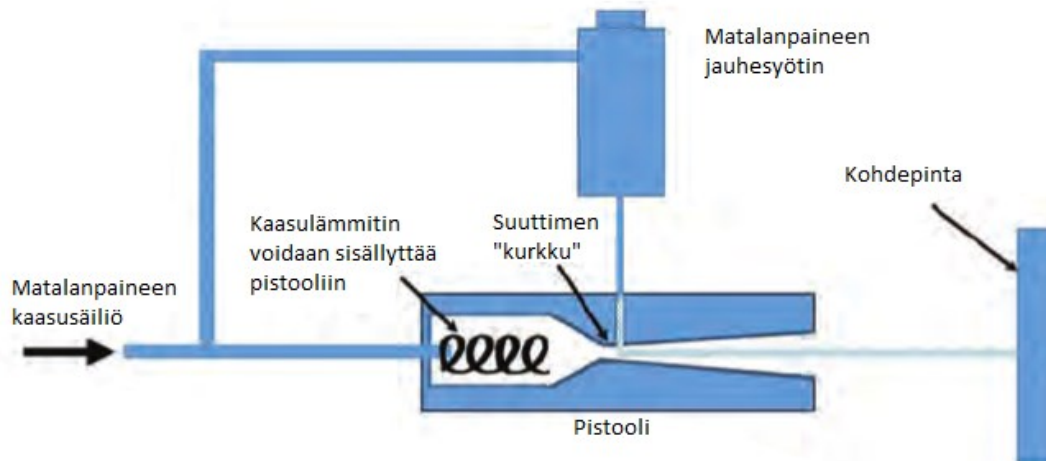
Kylmäruiskutus on keksimisensä jälkeen ollut jatkuvasti tehokkaan tutkimuksen ja kehityksen kohteena. Moridi et al. [12, s. 389] mukaan tutkimukset ovat pääasiallisesti keskittyneet mikrorakenteiden selvittämiseen ja perusominaisuuksien selvittämiseen prosessin ymmärtämiseksi. He ovat painottaneet, että kylmäruiskutettujen komponenttien reagoimisen eri tilanteisiin (väsyminen, korroosio, kuluminen jne.) tulisi olla tärkeä osa tulevaisuuden tutkimuksia.

Kylmäruiskutuksen kehitys tulee luultavimmin keskittymään tuntemattomien optimien materiaali-kohtaisten parametriarvojen sekä heikommin tunnettujen mekanismien tarkempaan selvittämiseen. Optimit parametriarvot selvittämällä saadaan paremmin aikaiseksi tiivistä materiaalia halutusta aineesta, jolloin on helpompi saavuttaa halutut ominaisuudet. Moridi et al. [12, s. 373] mukaan kylmäruiskutettujen materiaalien käyttäytyminen suurissa muutosnopeuksissa on toistaiseksi tutkimuksenalaista tietoa, ja partikkeli-substraatti -törmäyksien mekanismeihin on keskitytty partikkeli-partikkeli -törmäyksiä enemmän. Uudemmat tutkimukset ovat lisänneet tietoa myös näiden osalta.

2.2 Matalapaineen kylmäruiskutus

Matalapaineen kylmäruiskutuksessa paine on 5–9 baarin luokkaa ja kaasun lämpötila voi olla huoneenlämmöstä 650°C:seen asti. Lämmitys tapahtuu juuri ennen suutinta. Tyypilliset käytetyt materiaalit ovat metallisia jauheita, joihin on lisätty keraamisia jauheita aktivoimaan substraatin pintaa ja pitämään suuttimen puhtaana. Keraamien iskeytyminen ja sekoittuminen lisäävään materiaaliin myös parantaa rakenteen ominaisuuksia sekä parantaa pinnoitustehokkuutta. [4, s. 6] MPKR:n eli matalapaineenkylmäruiskutuksen, heikkoutena on sen alhaisista nopeuksista johtuva rajallinen materiaalivalikoima [14, s. 5]. Partikkelit, joiden täytyy muokkaantua iskeytyä substraatin pintaan MPKR:n saavuttamia suuremmilla nopeuksilla, eivät sovellu kyseiselle menetelmälle.

Jauhe syötetään radiaalisti DeLavalin-suuttimen laajenevaan osaan, tämä on esitetty kuvassa 4. Saavutetut nopeudet ovat noin 600 m/s. [14, s. 5] Matala- ja korkeapaineenmenetelmissä on myös mahdollista käyttää useampaa eri jauhetta samanaikaisesti (eri syötet) ja yhdistää ne komposiitti materiaaliksi [4, s. 6]. Korkea- ja matalapaineenmenetelmien erot on esitelty yksinkertaistettuna taulukossa 2.

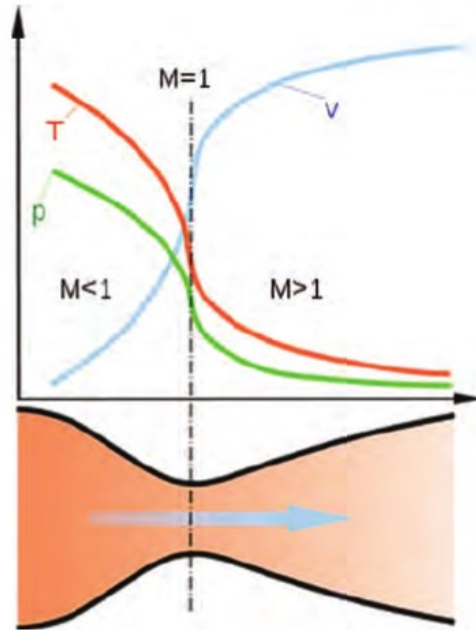


Kuva 4. Matalapaineen kylmäruiskutus systeemi syöttää jauheen radiaalisti suuttimen "kurkun" jälkeiseen osaan, kuvaa muokattu alkuperäisestä [14, s. 5].

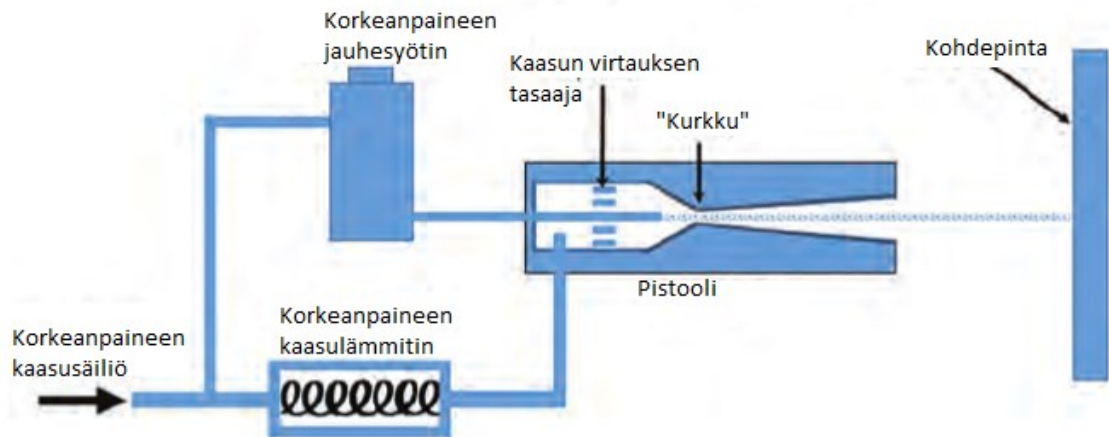
MPKR:ssa partikkelien nopeudet ovat huomattavasti KPKR:ssa eli korkeapaineenkylmäruiskutuksessa saavutettavia pienempiä, mutta kyseisten nopeuksien saavuttamiseen vaadittu rakenne saadaan aikaiseksi huomattavasti KPKR:n systeemiä kompaktimpaan muotoon ja halvemmalla. Matalanpaineen systeemit ovat useimmiten riittävän pieniä jatkuva siirtelyä varten, minkä seurauksena ne soveltuvat hyvin kenttätyöskentelyyn ja korjaustöihin. [14, s. 5]

2.3 Korkeapaineen kylmäruiskutus

Toinen kylmäruiskutuksen osa-alue on korkeapaineen kylmäruiskutus, johon sisältyvät matalanpaineen ruiskutusta suuremmissa paineissa suoritettavat ruiskutukset aina 50 baarin paineeseen ja 1 100 °C kaasun esilämmityslämpötilaan asti. Matalanpaineen ruiskutuksesta poiketen lämmitystä tapahtuu erillisessä lämmitysosassa sekä juuri ennen suuttinta. Lämmitys on myös mahdollista toteuttaa itse pistoolissa. Menetelmässä tyypillisiä käytettäviä materiaaleja ovat metallit, mutta siihen soveltuvien materiaalien määrä on selvästi matalapaineeseen soveltuvia suurempi. [4, s. 5] Tässä menetelmässä jauhe syötetään järjestelmään ennen DeLavalin-suuttinta, jotta jauhe saavuttaa suuren nopeuden läpäistessään suuttimen kapeimman kohdan. DeLavalin-suuttimen toimintaa esitellään kuvassa 5. Jauheen aikaisen syötön takia systeemi on yleisesti katsoen MPKR:sta hyödyntäviä systeemiä suurempi, minkä vuoksi KPKR-systeemit ovat yleensä laajalti liikkumattomia. [14, s. 3–6] Systeemi esitellään kuvassa 6.



Kuva 5. Kuvaajassa havainnollistetaan muutoksia kaasun nopeudessa, lämpötilassa ja paineessa virtauksen edetessä DeLavalin-suuttimen läpi. Mikäli paineen lasku on kapeassa kohdassa yli kriittisen arvon, virtauksen nopeus kasvaa laajenevassa osassa yli äännopeuden ja kaasun lämpötila putoaa. [14, s. 3]



Kuva 6. Korkeanpaineen kylmäruiskutus-systeemi syöttää jauheen ennen suuttimen "kurkku"-osaa, kuvaa muokattu alkuperäisestä [14, s. 2].

KPKR:ssa pieniä hiukkasia, joiden halkaisija on 5–100 μm , kiihdytetään esilämmitetyn kaasuvirran avulla nopeuksiin 300–1 200 m/s ja ruiskutetaan kovalle substraattipinnalle, kuten esimerkiksi lasille tai metallille. Mikäli saavutettu nopeus on riittävä, partikkelit

lämpiävät adiabaattisesti ja muovaantuvat plastisesti pinnan myötäisesti kiinnittyen pintaan. KPKR:ssa on näistä suuremmista nopeuksista johtuen laajempi käyttökelpoinen materiaalivalikoima kuin MPKR:ssa. [14, s. 5]

Taulukko 2: Tyypilliset ruiskutusparametrit kylmäruiskutusprosessissa [4, s. 7]

| Ruiskutus parametri | Korkeapaine | Matalapaine |
|---|---|-------------|
| Prosessi kaasu | N ₂ , He tai näiden sekoitus | Paineilma |
| Paine (bar) | 7–50 | 6–10 |
| Kaasunlämpö (°C) | 20–550–1100 | 20–650 |
| Kaasun virtaus (m³/min) | 0,85–2.5 (N ₂), max. 4.2 (He) | 0,3–0,4 |
| Jauheen syöttönopeus (kg/h) | 4,5–13,5 | 0,3–3 |
| Ruiskutus etäisyys (mm) | 10–50 | 5–15 |
| Sähkövirran teho (kW) | 17–47 | 3,3 |
| Partikkeli koko (µm) | 5–50 | 5–30 |

2.4 Laseravusteinen kylmäruiskutus

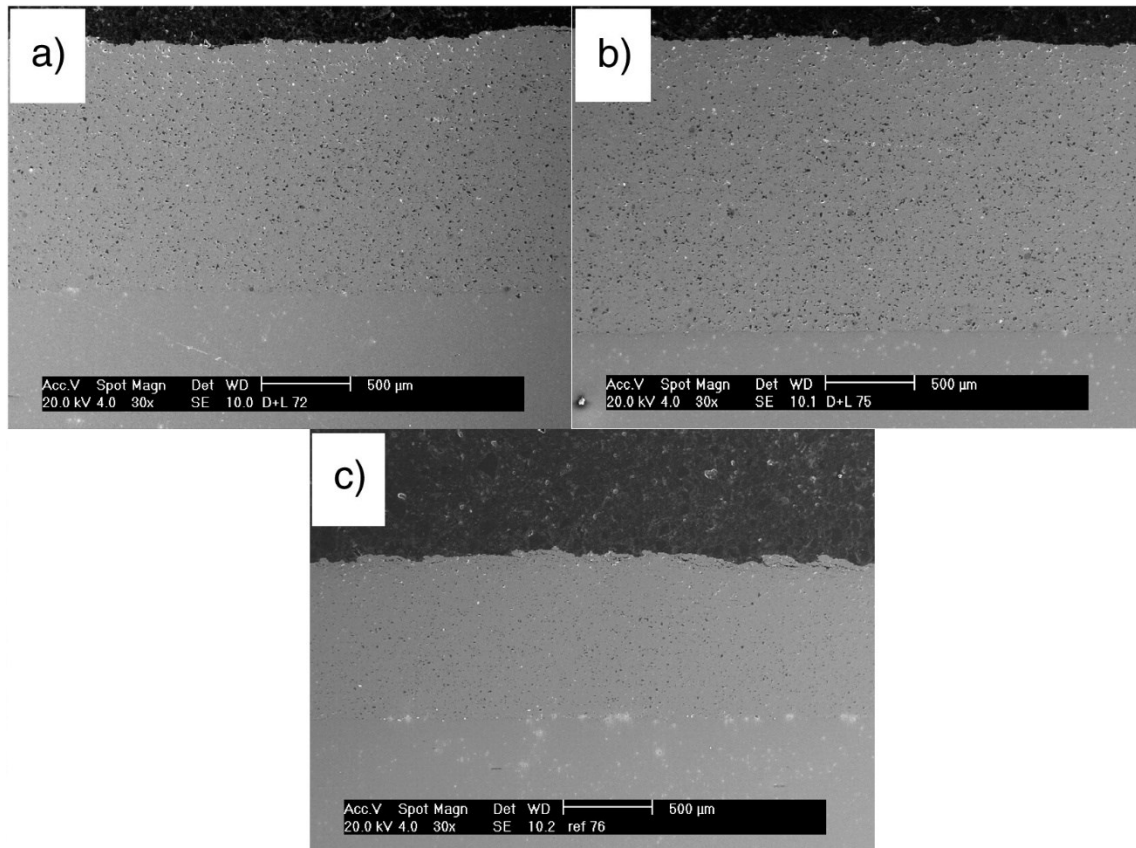
Laseravusteinen kylmäruiskutus auttaa ruiskutettavaa ainetta tarttumaan kiinni pintoihin tietyissä vaativissa oloissa. Pinnoitteen adheesio substraattiin ja koheesio aiemmin ruiskutettuun kerrokseen on välttämätöntä hyvän rakenteen saavuttamiseksi. Tähän vaikuttaa laajasti pinnan esivalmistelut, joilla pyritään puhdistamaan epäpuhtauksia ja muuttamaan pinnan ominaisuuksia ja/tai morfologiaa suotuisammaksi. Tavallisesti nämä menetelmät koostuvat kemiallisista puhdistuksista ja pinnan aktivoinnista (Pinnan karheuttaminen esimerkiksi koneistamalla tai raepuhaltamalla teräs- tai keraamirakeilla). Useimmilla menetelmillä on kuitenkin puutteita epäpuhtauksien, ympäristö- ja terveyshaittojen, sekä ylimääräisten rasiusten muodossa. Näiden haittojen välttämiseksi kehitettiin uusia menetelmiä, joista yksi on laseravusteinen kylmäruiskutus. [2, s. 275]

Laseravusteinen kylmäruiskutus on jokseenkin uusi menetelmä, jota voidaan kuvata kylmäruiskutus- ja laserpehmenys -prosessien hybridimuotona [14, s. 765]. Prosessin laserkäsitteily voidaan suorittaa ennen tai yhtäaikaaisesti pinnoituksen kanssa, tai mahdollisesti laser-jälkikäsitteilynä. Verrattaessa vanhempiin menetelmiin pintojen putsaaminen laserpulsseilla on ympäristöystävällisempi ja joustavampi systeemi. Laser putsaa pintoja,

jotka rohkaisevat substraatin ja ruiskutetun aineen sitoutumista, ja muuttaa pinnan rakennetta, sekä morfologiaa kylmäruiskutetuille partikkeleille sopivaksi. [2, s. 275]

Laseravusteisella menetelmällä ruiskutettu kerrostuma saavuttaa paremmin teoreettiset tiheysarvot. Ainetta lisäävässä valmistuksessa ruiskutusaste ja sen mukana kulkeva laser liikkuu uusia kerroksia lisättäessä aina vanhan kerrostuman yli, minkä seurauksena jo kylmäruiskutettu kerrostuma pehmenee ja puhdistuu laserin tuottaman lämmön vaikutuksesta. Tämän ansiosta kerrostuman raekokovaihtelu pysyy pienenä ja raerajat ovat siistejä, mistä seuraa kerrostuman teoreettista tiheyden arvoa vastaava tiheys. Hyödynnetyt lämpötilat ovat matalampia kuin partikkelien ja substraatin sulamispisteet, mutta riittävän lähellä, jotta partikkeli-partikkeli ja partikkeli-substraatti -väliset sidokset syntyvät osittain sulassa tilassa. Täysin sulan tilan välttämisen ansiosta ei synny metallien välisiä yhdisteitä. Lisäksi laseravusteisuus mahdollistaa nopeasti kovettuvan yhtäläisen tiheyden kerrostuman rakentamisen. Tämä implikoi vähäisempää jälkityöstön tarvetta, mikä puolestaan pienentää valmistuskustannuksia. [14, s. 766]

Lasertehon on havaittu vaikuttavan kiinnittyvän materiaalin määrään ja tiheyteen. Laserin pehmentävä vaikutus kasvaa lämpötilan noustessa, mikä puolestaan johtaa materiaalin rakenteen tiivistymiseen. Tämän lisäksi tehon lisäämisen seurauksena ruiskutettavat partikkelit tarttuvat paremmin materiaalin pintaan. [14, s. 771] Tämä käyttäytyminen on helposti havaittavissa vertaillen eri laserteoilla ruiskutettuja kappaleita ilman laseria ruiskutettuun kappaleeseen. Laseravusteisten kappaleiden pinnoitepaksuudet ovat vakioiduilla ruiskutettavilla ainemäärillä ilman laseria pinnoitettuihin kappaleisiin verratessa selvästi paksumpia, kuten kuvasta 7 voidaan havaita. Tämä johtuu laserin materiaalia pehmentävästä vaikutuksesta, joka lisää ruiskutettavan aineen tarttuvuutta.



Kuva 7. Laseravusteisesti kylmäruiskutetun kuparin rakenteet eri laserteoilla sekä vertailukohde. Lämpötilat ovat pyrometri lämpötiloja a) 650 °C b) 850 °C ja c) MPKR pinnoite ilman laseria. Ruiskutuksilla hyödynnettiin samoja parametriarvoja laseria lukuun ottamatta. [14, s. 772]

2.5 Vertailu yleisempiin tekniikoihin

Yleisempiin ainetta lisääviin valmistustekniikoihin kuuluu useita pääasiallisesti termisiä tekniikoita (liekki-, kaari-, plasma-, tyhjiöplasma-, suurnopeusliekki-, ja detonaatoruiskutus), joihin verrattuna kylmäruiskutuksen etuja ovat sen vähäinen vaikutus substraatin lämpötilaan, prosessissa lisättyyn aineeseen jäävät puristavat jäännösjännitykset sekä faasimuutoksien ja lämpökemiallisten reaktioiden poissaolo. Muihin menetelmiin verrattaessa huono puoli puolestaan on kylmäruiskutukseen soveltuvien materiaalien määrän niukkuus. [14, s. 6]

Laajavaikutteisoin ainetta lisäävän kylmäruiskutuksen ero muihin menetelmiin on sen vähäinen lämpöenergian käyttö. Esilämmitetty kaasu lämmittää ruiskutettavia partikkeleita ennen varsinaista substraattiin kiinnittymistä, mutta lämpötila pidetään jatkuvasti partikkelien sulamislämpötilan alapuolella, jolloin välttyään laajalti substraatin ja lisättävän aineen hapettumiselta ja faasimuutoksilta. Muissa ainetta lisäävissä menetelmissä hapettuminen ja faasimuutokset ovat pysyvä osa prosessia, johtuen suurista lämpötilamuutoksista. Lisätty aine muodostaa prosessin aikana myös alhaisia puristavia jäännösjännityk-

siä, jotka mahdollistavat paksujen (jopa useita senttimetrejä) materiaalikerroksien lisäämisen substraatin pinnalle auttamalla säilyttämään alkuperäisen ruiskutettavan materiaalin rakenteen [14, s. 6]. Kylmäruiskutuksen eduksi muihin menetelmiin nähden luetaan myös sen ympäristöystävällisyys. Monet muut menetelmät hyödyntävät ekologisesti epäystävällisiä kemikaaleja [6, s. 8].

Kylmäruiskutus toimii parhaiten suhteellisen johtavilla metalli- ja komposiittijauheilla, joiden rakenteessa on johtavia metalleja, mutta hauraammat metallit ja puhtaat keraamit ovat vaikeakäyttöisiä kylmäruiskutuksessa. Substraatin pinnan tulee olla riittävän kova, jotta partikkelit muokkaantuvat osuessaan siihen. Partikkelien ruiskuttaminen liian pehmeälle substraatille vahingoittaa pintarakennetta, mikä johtaa ruiskutuksen epäonnistumiseen. [14, s. 6] Vastaavaa ongelmaa ei esiinny termistä energiaa laajemmin hyödyntävissä menetelmissä, sillä partikkelien muokkaamiseen tarvittavat voimat pienenevät suuremmissa lämpötiloissa.

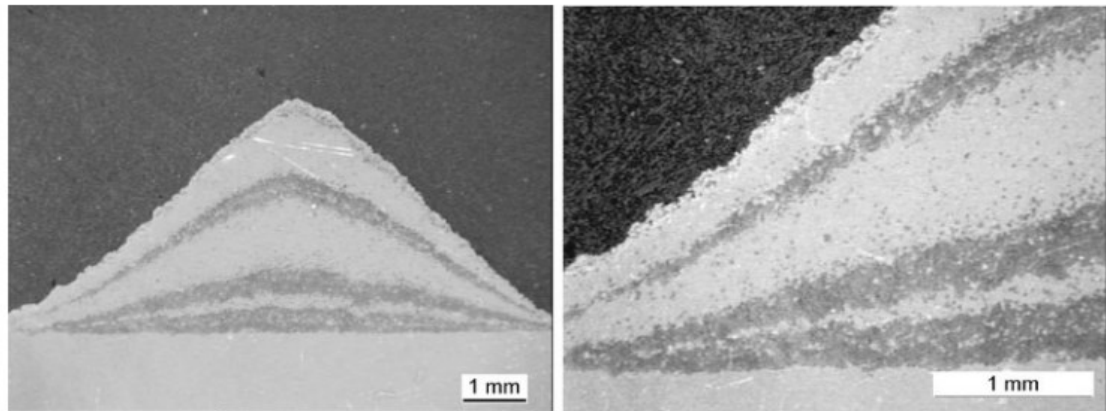
Kullakin ainetta lisäävällä valmistusmenetelmällä on omat etunsa, eikä yksikään niistä ole täydellinen. Eri menetelmät soveltuvat toisia paremmin tiettyihin tarkoituksiin, mutta yksikään ei ole ylivoimaisesti muita parempi.

2.6 Ainetta lisäävän kylmäruiskutuksen sovellukset

Tässä kappaleessa esitellään mahdollisia tai jo käytössä olevia kylmäruiskutussovelluksia. Keskitytään pääasiallisesti ainetta lisääviin menetelmiin, mutta käsitellään sovelluksia myös pinnoitusmenetelminä.

Kylmäruiskutusta voitaisiin hyödyntää niin kutsutussa ”sekajauhe-syöttö”- tai ”monimateriaali”-ruiskutuksessa. Kirjallisuuden kautta ollaan selvillä, että tietyt sekoitetut rakenteet voivat omata yksittäisiä pinnoitteita paremmat ominaisuudet tiettyjä tarkoituseriä varten. Esimerkiksi koboltti-kromi+316 L ruostumattomassa teräksessä olevat aineet saavat yhdessä paremmat korroosionkesto-ominaisuudet kuin puhdas ruostumaton teräs. Yleisesti ottaen menetelmässä hyödynnetään valmiita jauheseoksia. Ongelmina menetelmässä esiintyy ainesuhteen muuttumisen mahdottomuus ja seokselle optimien ruiskutusparametrien saavuttaminen, mikäli seos koostuu eri parametriarvoja vaativista materiaaleista. Tosin on myös mahdollista syöttää eri jauheita useista lähteistä suuttimen eri kohdissa, jolloin voidaan myös kontrolloida ainemäärien suhdetta. Syöttökohtien sijaintia siirtämällä useammalle materiaalille voidaan mahdollisesti saavuttaa optimit parametrit samalla kaasusyötteellä. Kyseistä menetelmää voitaisiin hyödyntää asteittain muuttuvan materiaalirakenteen 3D-kappaleiden valmistamisessa. Vastaavalla menetelmällä valmistettu rakenne on esitelty kuvassa 8. Kyseisellä sekoitusmenetelmällä voidaan ruiskuttamisessa myös käyttää huonojen plastisten ominaisuuksien materiaaleja (keraamit, oksidit

jne.), jotka eivät normaalisti muodosta pinnoitetta, ellei jauheita sekoiteta plastisen materiaalin kanssa ennen ruiskutusta. Tämä toteutetaan yhdistämällä kyseiset jauheet metallifaasiin, jolloin muodostuu metallinen ”huonoa”-materiaalia sisältävä kerros. [6, s. 2273]



Kuva 8. Kerroksittainen useilla jauheenlisäys pisteillä valmistettu Ti-Al rakenne [6, s. 2274]

Kylmäruiskutettujen rakenteiden huokoisuuskin avaa niille käyttökohteita. Ruiskutustilanteesta ja materiaalista riippuen rakenteet voivat saavuttaa huokoisuuden arvoja alle yhdestä useaan kymmeneen prosenttiin. [6, s. 2274] Eri lämpötiloja, kaasuja, materiaaleja ja paineita yhdistelemällä voidaan rakentaa kappaleita, joiden eri kerroksilla on erilaiset huokoisuuden asteet. Tällainen huokoisuuden kontrollointi kylmäruiskutuksessa voi löytää käyttökohteita esimerkiksi lääketieteen saralta implanttien valmistuksesta [6, s. 2275].

Kylmäruiskutuksen muodostamat tiheet ja vähähappiset rakenteet, jotka eivät juurikaan koe rakeiden kasvua, uudelleenkiteytymistä ja faasimuutoksia, soveltuvat mainiosti moniin lämpötilaherkkiin kohteisiin. Tällaisia käyttökohteita esiintyy mm. energia- ja lentoteollisuudessa (kuva 9). [15, s. 37] Monet suurempia määriä ainetta tarvitsevat käyttökohteet tarvitsevat yleensä myös jälkityöstöä. Tällaisen menetelmän esimerkki on esitetty kuvassa 10.



Kuva 9. Korroosiosta johtuvien pinnoitevaurioiden korjaamista kentällä [16, s. 37].



Kuva 10. Osan lisääminen valmiiseen runkoon: a) ennen ruiskutusta; b) ruiskutuksen jälkeen; c) työstön jälkeen [17, s. 19].

Monimutkaisten 3D-muotojen valmistaminen ainetta lisäävässä valmistuksessa on laajalti riippuvainen ruiskutuspuheen koosta. Pienemmällä pistekoolla saadaan rakennettua tarkempia rakenteita. Vuonna 2014 kylmäruiskutus systeemit kykenivät pienimmillään ruiskuttamaan noin 4.0 mm halkaisijan ruiskutusalueita, jotka eivät olleet vielä riittävät suuria tarkkuuksia vaativien 3D-kappaleiden valmistamiseen. [18, s. 51] Uudemmat mikro-suutin järjestelmä tosin kykenevät jopa noin 1 mm halkaisijan ruiskutusjälkiin [6, s. 2271]. Australialainen CSIRO (The Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation) on hyödyntänyt kylmäruiskutusta pinnoitustarkoituksien lisäksi myös ainetta lisäävänä menetelmänä saumattomien metalliputkien ja vapaamuotoisten komponenttien valmistuksessa [19]. Kylmäruiskuttamalla valmistettuja kappaleita on esitelty kuvassa 11 ja kuvassa 12.



Kuva 11. CSIRO:n kylmäruiskuttamalla valmistamia mallikappaleita [19].



Kuva 12. Lisää CSIRO:n kylmäruiskuttamalla valmistamia mallikappaleita ja referenssi kappale [20, s. 39].

3. KOKEELLINEN OSUUS

3.1 Näytteiden valmistelu

Kokeellista osuutta varten valmistettiin 5 erilaista näytettä vaihtelemalla pinnoitusmenetelmiä, -parametreja, ruiskutettavia aineita ja substraatteja. Valmistus koostui useista eri vaiheista, joihin sisältyi aineen ruiskutusta edeltänyt raepuhaltaminen, itse ruiskutus substraattien pinnalle ja tätä seurannut näytepalojen leikkaus, napitus, hionta, kiillotus sekä puhdistus.

Valmistus aloitettiin raepuhaltamalla käsin substraattien pinnat kylmäruiskutettavien partikkelien tartunnan parantamiseksi. Seuraavaksi ruiskutettiin puhdasta alumiinijauhetta Al7075- ja pronssi-substraattien pinnoille. Al jauheen puhtaus oli 99.8 %, toimittaja oli TLS Technik ja partikkelikoko $-40+10 \mu\text{m}$. Kaikki kylmäruiskutus näytteet päällystettiin vakioruiskutusaineella, vakio kaasun lämpötilassa, samalta etäisyydeltä ja samalla limityksellä. Yhdessä näytteessä käytettiin laseravustusta. Näytteissä myös vaihdeltiin siirtonopeuksia ja pinnoituskerroksien määrää. Referenssinäyte valmistettiin hitsaamalla alumiinia. Tarkemmat pinnoitusparametrit on esitelty taulukossa 3.

Taulukko 3: Näytteiden tarkemmat pinnoitusparametrit. CS tarkoittaa kylmäruiskutusta ja LACS tarkoittaa laseravusteista kylmäruiskutusta. Referenssinäyte on valmistettu CMT-menetelmällä (cold metal transfer) eli kylmäkaarihitsausmenetelmällä.

| Näyte | CS/LACS | Siirtonopeus | Kerros määrä | Substraatti |
|--------|---------------------|--------------|--------------|-------------|
| MS_4C | CS | 20 m/min | 20 | Al7075 |
| MS_5C | LACS | 20 m/min | 20 | Al7075 |
| MS_6C | CS | 5 m/min | 4 | Al7075 |
| MS_7 | CS | 20 m/min | n/a | Pronssi |
| CMT_Al | Referenssi/hitsattu | - | - | Al |

Pinnoitusparametrit: Kinetiks 3000, 28 bar, 350°C, limitys 1.5 mm, etäisyys 40 mm

Seuraavaksi pinnoitetuista kappaleista leikattiin näytepalat, jotka hiottiin ja kiillotettiin 3 μm :n tarkkuuteen ja viimeisteltiin OP-U:lla. Näytteet myös puhdistettiin ultraäänen avulla. Näiden toimenpiteiden jälkeen näytteet olivat valmiit kovuuskokeita varten, mutta rakenteen kuvaamisen helpottamiseksi näytepintoja vielä syövytettiin elektrolyytisesti fluorivetyhapolla. Syövytysajat on esitetty paksuus- ja kovuusarvojen rinnalla taulukossa 4.

3.2 Kokeiden toteutus

Kokeiden toteutus aloitettiin kuvaamalla kunkin näytteen rakennetta optisella mikroskooppilla, jota seurasivat kovuustestit. Kokeet suoritettiin Tampereen teknillisen yliopiston materiaalitieteiden laboratorioissa.

Optinen kuvaus suoritettiin kullekin näytekappaleelle erikseen ja jokaisesta näytteestä muodostettiin kokonaiskuva yhdistämällä monta pienempää kuvaa kokonaisuudeksi, josta määritettiin kuuden mittauksen avulla pinnoitekerroksen keskimääräinen paksuus. Referenssinäytteen tapauksessa ei valmistustavasta johtuen määritetty keskimääräistä pinnoitteen paksuutta. Kuvauksissa hyödynnettiin 5-, 20- ja 50-kertaisia suurennoksia.

Näytteiden kovuusarvot määritettiin suorittamalla kullekin näytteelle 10 Vickers-kovuusmittausta 100 gramman painolla. Mittaukset suoritettiin sattumanvaraisista kohdista näytteiden pinnoite-substraatti -rajapinnan ja pinnoitteen pinnan väliltä. Määritettiin myös substraattien kovuusarvot suorittamalla vastaavat kokeet MS_4C ja MS_7 näytteiden substraatti-osassa.

4. KOETULOKSET JA NIIDEN TARKASTELO

4.1 Kovuustarkastelu

Tässä kappaleessa analysoidaan kokeellisen osuuden materiaaliteiden laboratorioissa suoritettujen kokeiden aikana mitattuja kovuusarvoja, jotka on esitetty taulukossa 4. Mittaukset on suoritettu Vickersin menetelmällä. Vertailun vuoksi taulukossa 5 on esitetty myös substraattien kovuusarvot.

Taulukko 4: Pinnoitekerroksien kovuusarvot

| Näyte | Minimi kovuus (HV _{0.1}) | Maksimi kovuus (HV _{0.1}) | Mittausten keskiarvo (HV _{0.1}) | Kovuuden vaihteluväli (HV _{0.1}) |
|---------------------|------------------------------------|-------------------------------------|---|--|
| MS_4C | 42 | 59 | 53 | 17 |
| MS_5C | 39 | 60 | 50 | 21 |
| MS_6C | 39 | 58 | 51 | 19 |
| MS_7 | 34 | 58 | 48 | 24 |
| CMT_Al (referenssi) | 51 | 63 | 57 | 12 |

Kovuusarvoja tarkastellessa huomataan kylmäruiskutettujen materiaalien saavan hitsattua näytettä pienemmät keskimääräiset kovuusarvot ja niiden kovuuden vaihteluväli on jokaisen näytteen tapauksessa suurempi, mutta ero ei ole kovin suuri (4-10 HV). Kylmäruiskutus-menetelmien keskinäisessä vertailussa ei havaita kovuusarvojen vaihteluvälien alueilla suuria muutoksia. Tuloksien perusteella tehdään oletus, että laseravusteisuus, ruiskun siirtonopeus ja ruiskutettujen kerroksien määrä eivät vaikuta merkittävästi kovuuteen.

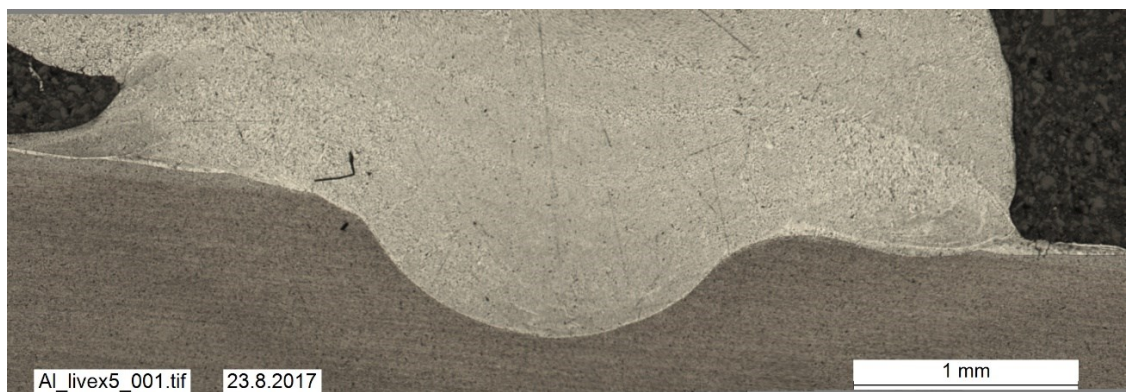
Taulukko 5: Substraattien kovuusarvot.

| Näyte | Minimi kovuus (HV) | Maksimi kovuus (HV) | Mittauksien keskiarvo (HV) |
|-------|--------------------|---------------------|----------------------------|
| MS_4C | 166 | 185 | 174 |
| MS_7 | 106 | 115 | 111 |

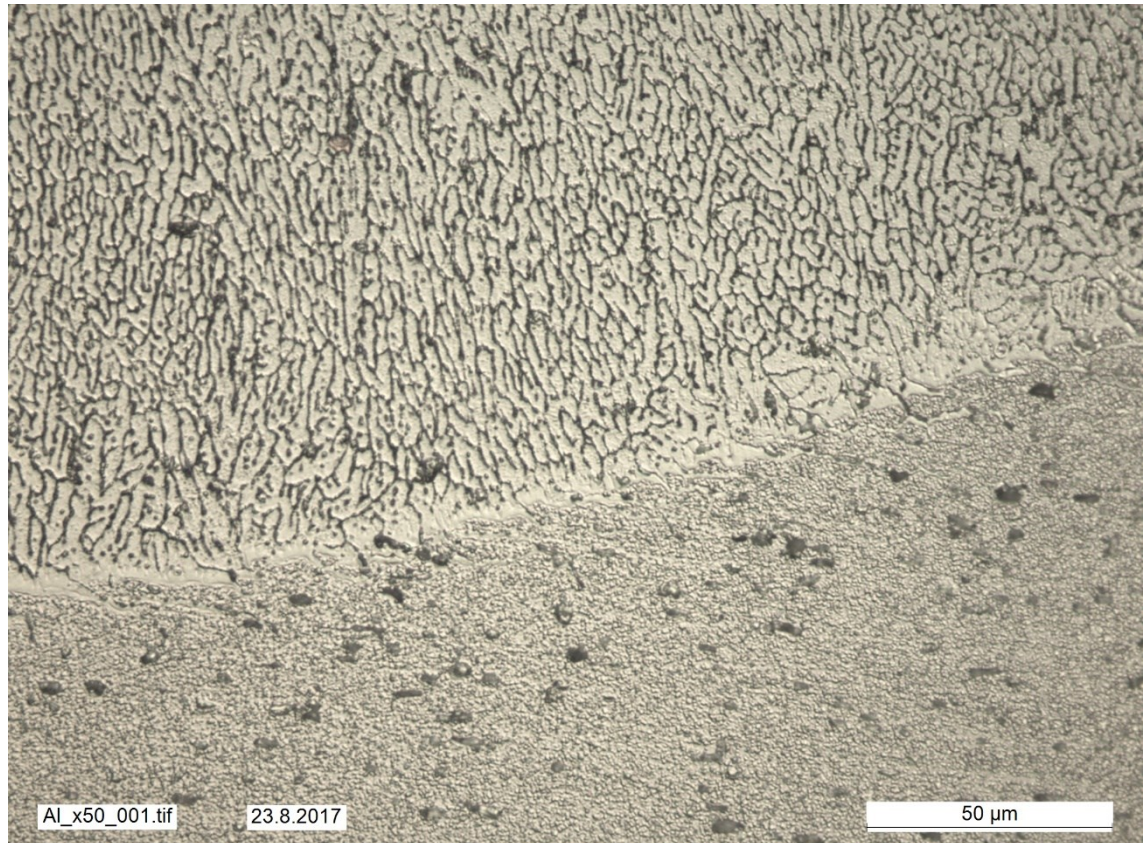
4.2 Rakenneanalyysi

Tämä kappale esittää kokeiden aikana otettujen rakennekuvien ja pinnoitepaksuuksien analysoinnin. Analyysi perustuu yleisesti tunnettuun ja työssä esitettyyn teoriaan. Ensimmäisenä vertaillaan eri menetelmien syövytyksessä korostuneita visuaalisia eroja, minkä jälkeen edetään pinnoitepaksuus erojen analysointiin.

Referenssinäytteenä hyödynnettiin kylmäkaarihitsaamalla syntynyttä rakennetta, joka vastaa yleisemmin teollisuudessa hyödynnettyjä menetelmiä, joissa esiintyy materiaalien sulamista. Kuvassa 13 esitellään kyseisen näytteen rajapintaa, joka erottuu faasien välisestä värierosta. Rajapinnasta nähdään hitsausjäljelle syntynyt selvä ydinpiste, joka ilmenee kuoppamaisena muotona hitsausjäljen keskellä. Jälki osoittaa hitsauksesta syntyneen lämmön vaikutuksen muuten tasaiseen substraattiin, joka on osittain sulautunut yhteen lisätyn aineen kanssa [21, s. 128]. Tämä nähdään paremmin kuvasta 14, jossa on havaittavissa nopeiden lämpötilamuutoksien aikaansaama raekokojen kasvu, joka vaikuttaa myös substraatin puolella [21, s. 131].

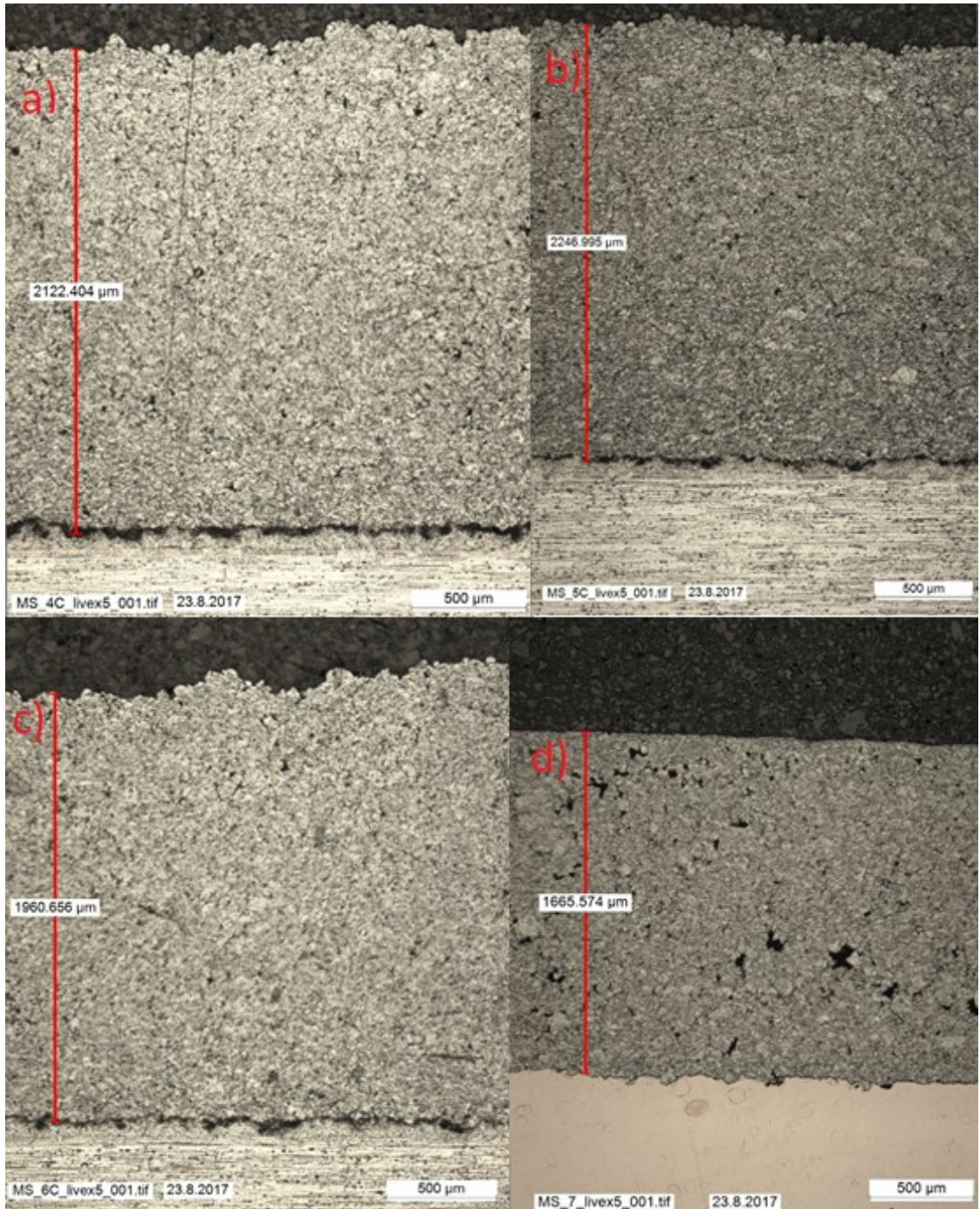


Kuva 13. Hitsatun referenssinäytteen pinnoite-substraatti –rajapinta.



Kuva 14. Referenssinäytteen suurennos.

Verrataan analysoitua referenssirakennetta muihin näytteisiin. Kuvassa 15 nähdään kunkin kylmäruiskutetun pinnoitteen rakenne ja paksuus. Rakenteet voidaan jo tämän kuvan perusteella todeta jokseenkin keskenään samankaltaisiksi, mutta eroja hitsattuun näytteeseen on jo havaittavissa. Huomataan jo 5-kertaisella suurennoksella erotettava rakennero. Hitsatussa rakenteessa on nähtävissä selvää raerakenteen muutosta lisätyn aineen faasisissa verrattaessa substraattiin. Tämän kaltainen rakennemuutos johtuu suurista prosessissa esiintyvistä lämpötilamuutoksista [21, s. 131]. Kylmäruiskutetuissa kappaleissa rakenne puolestaan koostuu toisiinsa törmänneistä ja näin kiinnittyneistä partikkeleista, jolloin raerajalla ei esiinny mittavaa sulamista ja rajapinta on terävä. Todetaan kylmäruiskutetun raerakenteen olevan kuvien perusteella tiivis, mutta rakenteen tarkempaan tarkisteluun tarvitaan suurempia suurennoksia.

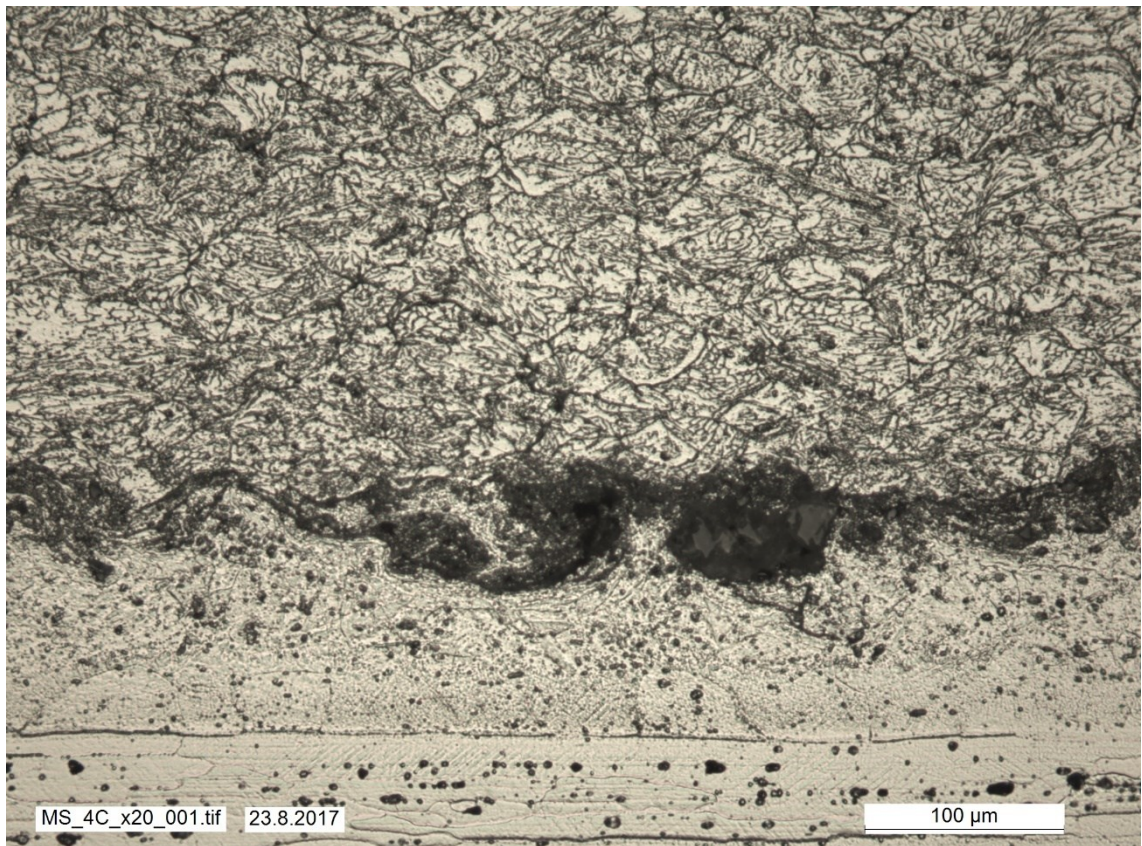


Kuva 15. Näytteiden pinnoite-substraatti –rajapinnat. Kuvissa on kussakin esitetty pinnoitteen paksuus sattumanvaraisessa kohdassa. Kuvat on yhdistetty yhdeksi kokonaisuudeksi. a) näyte MS_4C, b) näyte MS_5C, c) näyte MS_6C ja d) näyte MS_7.

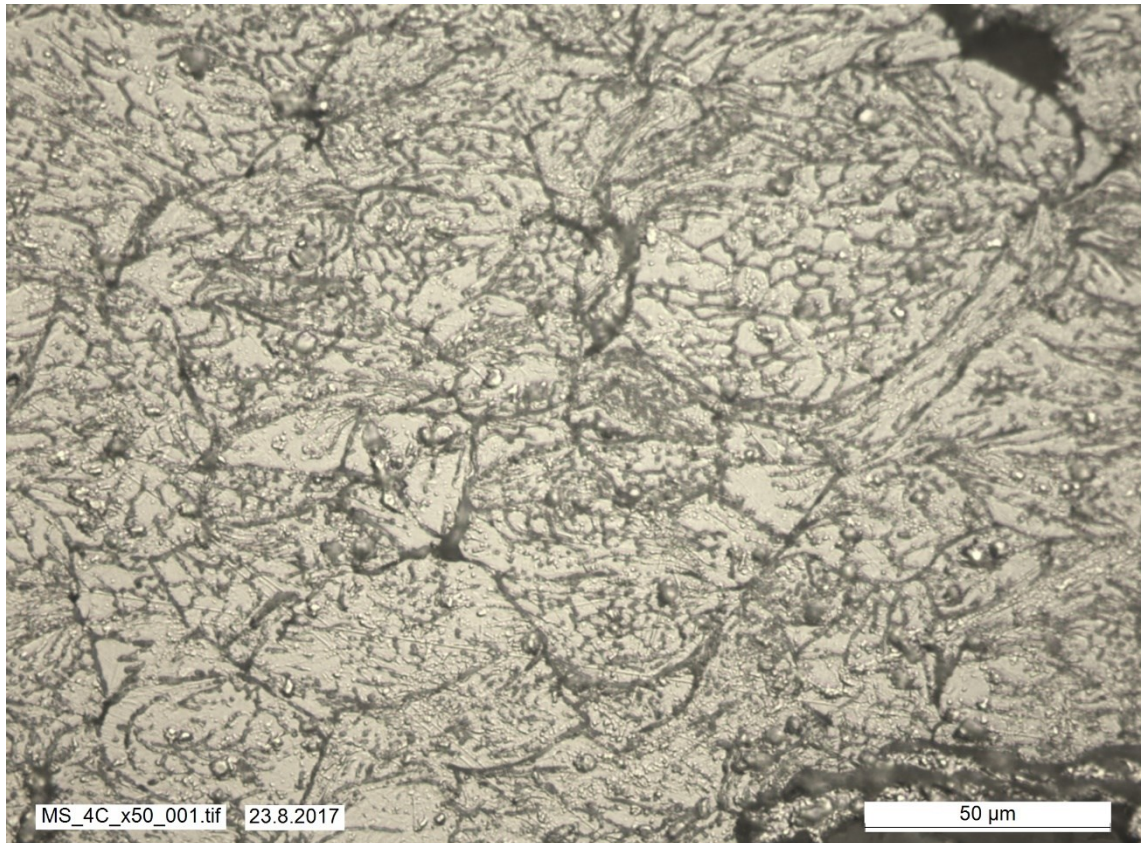
Tarkastellaan suurempia suurennoksia alkaen näytteestä MS_4C, jonka 20-kertainen suurennos on esitelty kuvassa 16. Tarkastellaan aluksi rajapintaa. Rajapintaa tarkastellessa jätetään jokseenkin huomiotta suuret tummat alueet, jotka ovat jäämiä alkuperäiselle

substraatti -kappaleelle suoritetusta raepuhaltamisesta ja ovat siis epäpuhtauksia. Rajapinta on suhteellisen helppo erottaa rakenteen merkittävän muutoksen avulla, mutta substraatissa on myös havaittavissa rakenteen muutosaluetta rajapinnan läheisyydessä. Tämä johtuu substraatin esivalmisteluissa suoritetusta raepuhaltamisesta.

Tarkasteltaessa rakennetta rajapinnan yläpuolella havaitaan merkittävä määrä rae- ja partikkelirajoja. Huomataan kuinka partikkelirajat ovat muodostaneet puolilympyrän kaltaisia muotoja. Rakeiden jakaantuminen näiden partikkelien sisällä on jo jokseenkin nähtävissä näistä kuvista, mutta erottuu paremmin suuremmalla suurennoksella kuvassa 17. Havaitaan partikkelien pohjien läheisissä rakeissa tapahtuneen muodonmuutosta törmäyksen seurauksena, kun taas ylempänä olevat partikkelit näyttävät jokseenkin säilyttäneen alkuperäisen muotonsa törmäyksestä huolimatta. Havainnot tukevat teoreettisessa osuudessa oletettua partikkelikäyttäytymistä, jossa sekä partikkeli että törmäyspinta ovat muovaantuneet törmäyksessä [1, s. 14].

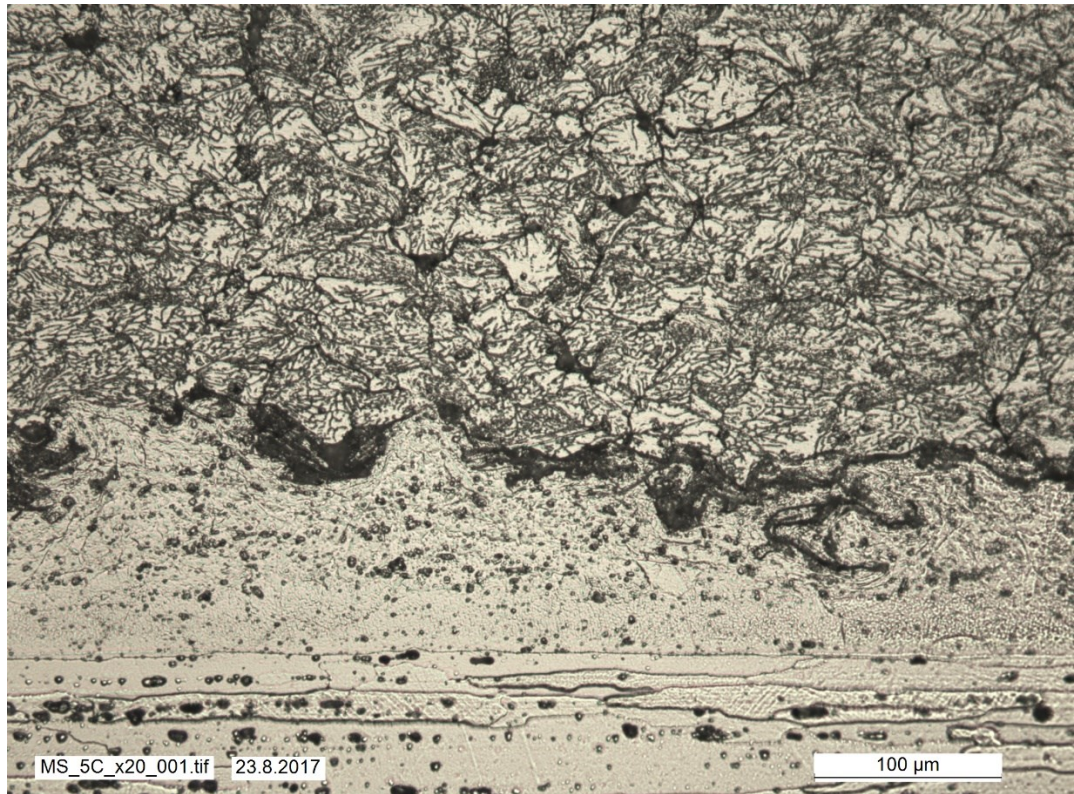


Kuva 16. MS_4C pinnoite-substraatti –rajapinnan suurennos.

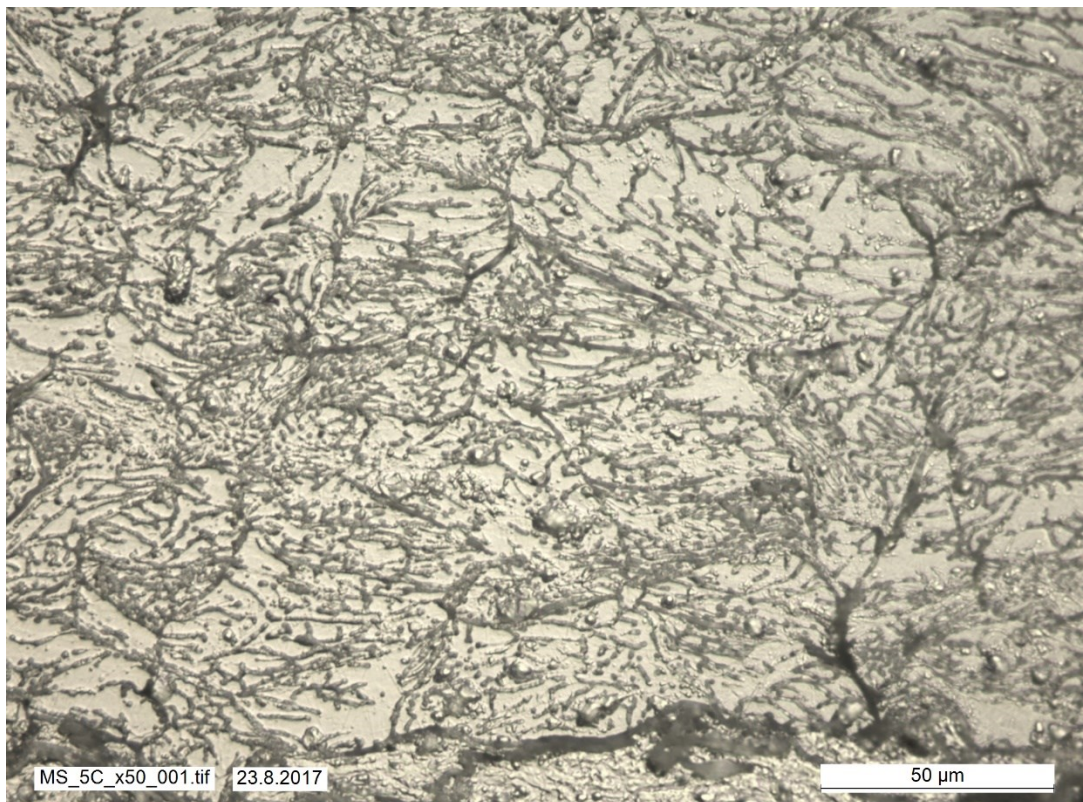


Kuva 17. MS_4C pinnoitteen suurennos.

Otetaan seuraavaksi tarkasteluun näytteen MS_5C rajapinta ja rakenne, joiden 20-kertainen suurennos on esitelty kuvassa 18. Ruiskutusparametrit näytteillä ovat laseravustusta lukuun ottamatta samat, joten erojen voidaan olettaa johtuvan siitä. 20-kertaisia suurennoksia tarkasteltaessa ei havaita vielä MS_4C:n ja MS_5C:n rakenteissa huomattavia eroja, mutta MS_5C:n rajapinta näyttää huomattavasti puhtaammalta. Teoreettisessa osuudessa todettiin laseravusteisuudella olevan mm. substratin pintaa puhdistavia vaikutuksia [2, s. 275]. Siirrytään 50-kertaiseen suurennokseen (kuva 19), ja havaitaan eroja rakenteessa. Partikkelien sisäiset rakeet ovat kokeneet MS_4C:stä poiketen muodonmuutosta myös partikkelien yläosissa. Tämä todennäköisesti johtuu laserin materiaalia pehmentävästä lämmöstä, joka lisää sen muokkaantuvuutta [2, s. 275].

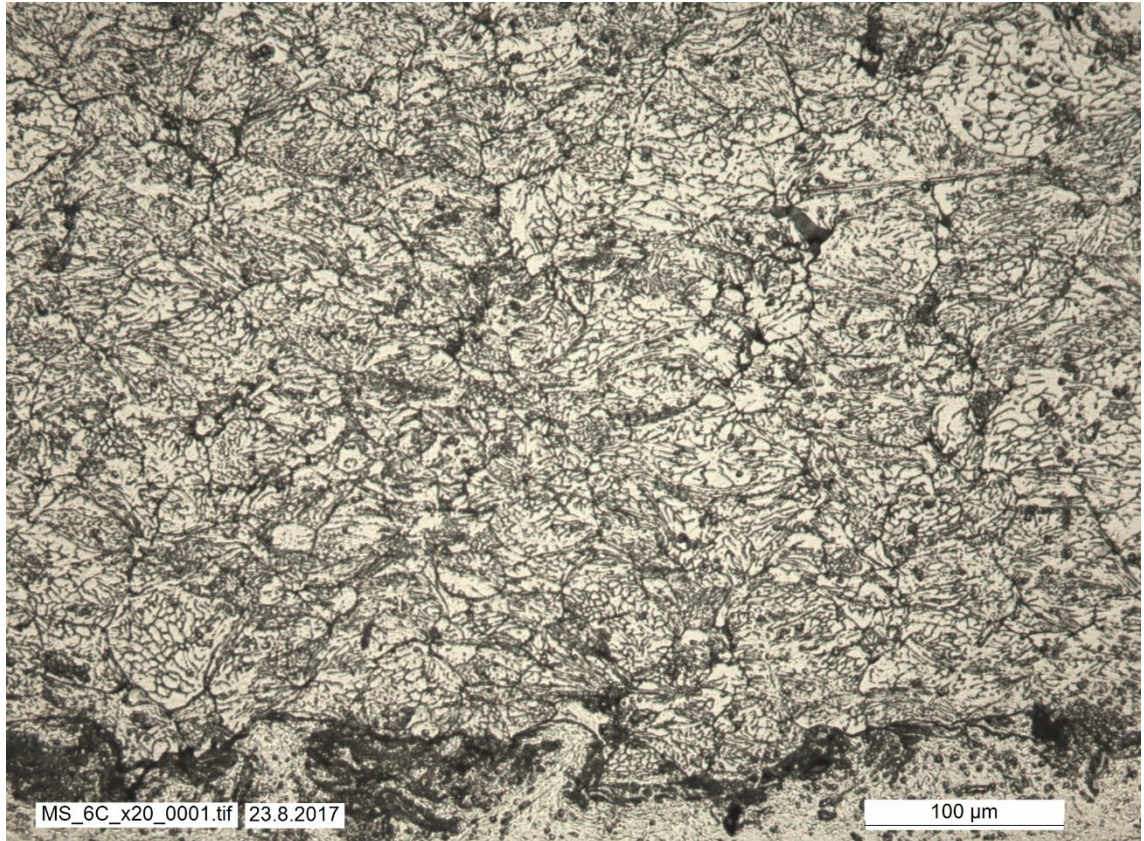


Kuva 18. MS_5C pinnoite-substraatti –rajapinnan suurennos.

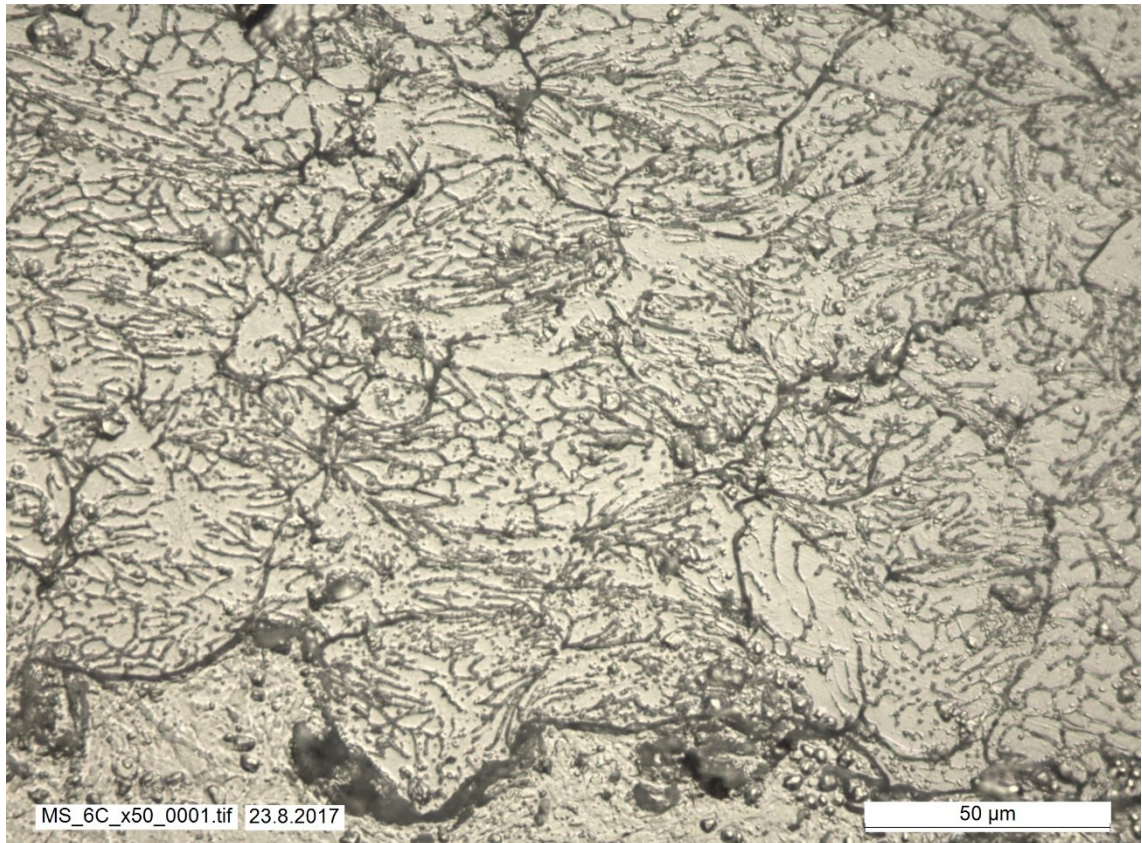


Kuva 19. MS_5C pinnoite suurennos.

Siirrytään tarkastelemaan näytettä MS_6C, joka eroaa MS_4C:stä vain ruiskun siirtonopeuden ja substraatin ylittämiskertojen määrän suhteen. 20-kertainen suurennos on esitelty kuvassa 20 ja 50-kertainen kuvassa 21. Rajapintaa ja rakennetta verrattiin näytteeseen MS_4C, mutta ei havaittu kummassakaan tapauksessa merkittäviä eroja. 50-kertaisessa suurennoksessakaan ei havaittu merkityksellisiä muutoksia, joiden voitaisiin olettaa johtuvan muuttuneista ruiskutusparametreista.

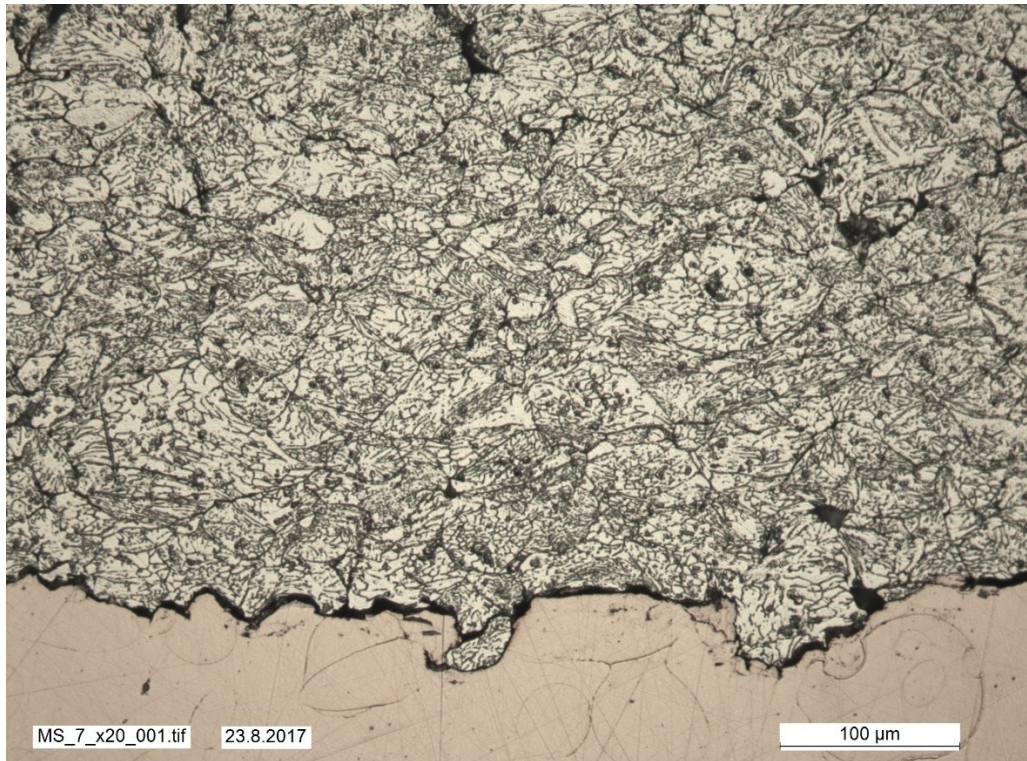


Kuva 20. MS_6C pinnoite-substraatti –rajapinnan suurennos.

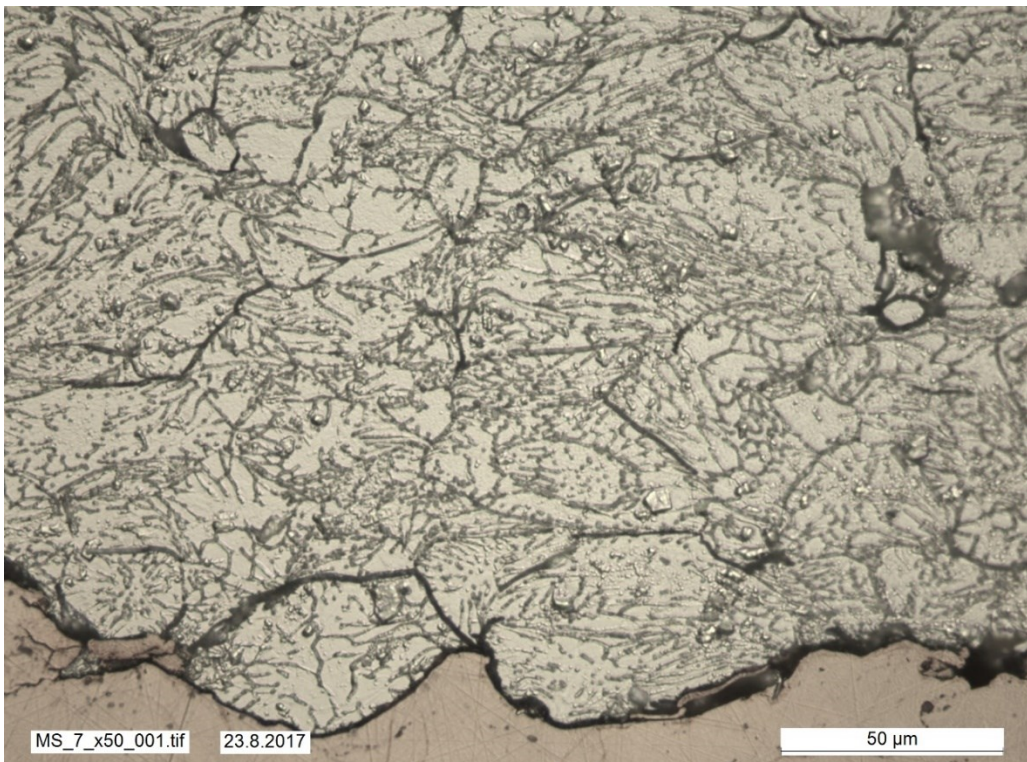


Kuva 21. *MS_6C pinnoite-substraatti –rajapinnan suurennos.*

Viimeisenä analysoidaan näytteen MS_7 rakennetta ja pinnoite-substraatti –rajapintaa. Kuvassa 22 on nähtävissä 20-kertainen suurennos, josta nähdään rakenteen olevan jokseenkin samanlainen samat pinnoitusparametrit omaavan näytteen MS_4C:n kanssa. Ei havaita suuria muutoksia 50-kertaisellakaan suurennoksella (kuva 23). Rajapinnassa puolestaan havaitaan selvä ero aiempiin näytteisiin verratessa. Nähtävissä ei ole selvää muutosaluetta, mutta tämä johtuu pronssin raepuhaltamisen helppoudesta. Al7075-pohjaa on tarvinnut raepuhaltaa voimakkaammin, minkä seurauksena pinnan läheisyydessä esiintyy muutosaluetta.



Kuva 22. MS_7 pinnoite-substraatti –rajapinnan suurennos.



Kuva 23. MS_7 pinnoite suurennos.

Tarkastellaan vielä lisättyjen ainekerroksien paksuuksia, sekä vertaillaan saatuja kovuus-
arvoja. Aloitetaan paksuuksien tarkastelusta. Ei oteta paksuuden tarkastelussa huomioon

näytettä MS_7, jonka ruiskutettua kerrosmäärää ei ole kirjattu. Lasketaan yksittäisten ruiskutettujen kerroksien paksuuksia ja verrataan niitä keskenään. Pinnoitteiden paksuus arvot on esitetty taulukossa 6, mutta referenssinäytteelle ei poikkeuksellisesti ole esitetty paksuusarvoja. Tämä johtuu kappaleen hitsatun pinnan epäsymmetrisestä muodosta, eikä sillä ole merkitystä työn kannalta.

Taulukko 6: Näytteiden pinnoitepaksuudet ja yksittäisten kerroksien keskimääräiset paksuudet

| Näyte | Keskimääräinen paksuus (μm) | Paksuuden keskihajonta (μm) | Kerrospaksuus (μm) | Syövytysaika (s) |
|------------------------|--|--|---------------------------------|------------------|
| MS_4C | ~2139 | ~55 | 107 | 90 |
| MS_5C | ~2301 | ~51 | 115 | 70 |
| MS_6C | ~1946 | ~45 | 487 | 90 |
| MS_7 | ~1655 | ~17 | - | 50 |
| CMT_A1 (referenssi) | - | - | - | 90 |

Todetaan MS_5C-näytteen kerrospaksuuden olevan ~7.5 % paksumpi kuin MS_4C-näytteessä, minkä seurauksena MS_5C saa kaikkien kerroksien ruiskuttamisen jälkeen selvästi paksumman pinnoitekerroksen. Tämä tulos oli jo ennakoitu tähän työhön kerätyssä teoriassa, jossa kerrottiin laseravustuksen johtavan ruiskutettujen partikkelien parempaan tarttumiseen [2, s. 275]. Näytteen MS_6C rakentamisessa ruiskutettiin vain 4 kerrosta tähdäten muita näytteitä vastaavaan pinnoitepaksuuteen, minkä seurauksena yksittäisen ruiskutuskerroksen paksuus on selvästi muita näytteitä suurempi.

5. YHTEENVETO

Tutkimuksen aikana kylmäruiskutus todettiin kohtuullisen uudeksi ainetta lisäävän valmistuksen menetelmäksi, jolla on jo olemassa vahva teoriapohja, jota tässä työssä suoritettu kokeellinen osuus tuki. Todettiin ainetta lisäävän kylmäruiskutuksen olevan riippuvainen materiaalikohtaisista ruiskutusparametreista, joihin sisältyi mm. paine, kaasunlämpö ja virtausnopeus, minkä seurauksena materiaalivaihtoehdot rajoittuvat käytetystä menetelmästä riippuen. Näin ollen todettiin laajemman materiaalivalikoiman KPKR ainetta lisäävänä menetelmänä MPKR:sta kattavammaksi menetelmäksi. Kylmäruiskutukseen soveltumattomat materiaalit ovat yleisesti heikkojen plastisten ominaisuuksien materiaaleja, mutta nykyisin on kehitetty menetelmiä, jotka mahdollistavat näidenkin materiaalien käytön kylmäruiskutuksessa. Laseravusteisen kylmäruiskutuksen todettiin omaavan pintoja puhdistavia ja materiaalin tarttumista parantavia ominaisuuksia. Kokeellisen osuuden tukemana havaittiin teoriassa oletettu pinnoitepaksuuden kasvu. Laseravusteinen ruiskutus saavuttaa paremmin teoreettiset tiheysarvot ja sillä voidaan valmistaa nopeasti kovettuvia yhtäläisen tiheyden omaavia kerrostumia, mikä implikoi ainetta lisäävän valmistuksen kannalta vähempää jälkityöstön tarvetta.

Kylmäruiskutuksen eri menetelmiä hyödynnetään useissa eri sovelluksissa. Ainetta lisääviä menetelmiä on jo hyödynnetty mm. saumattomien putkien ja vapaamuotoisten kappaleiden valmistamisessa. Kylmäruiskutetut rakenteet soveltuvat ominaisuuksiensa ansiosta mainiosti lämpötilaherkkiin tarkoituksiin. Menetelmiä hyödynnetään mm. energia- ja lentoteollisuudessa.

Kylmäruiskutus on ainetta lisäävänä menetelmänä riippuvainen ruiskutuspuheen koosta, joka vaikuttaa ruiskutusjäljen tarkkuuteen. Nykyisillä systeemeillä kyetään saavuttamaan 1 mm halkaisijan ruiskutusalueita, mikä on laajalti teollisuuden kannalta riittävä. Rakennetuissa rakenteissa esiintyy käytetystä menetelmästä ja ruiskutusparametreista riippuen partikkelien pintaan tarttumiskyvyn vaihtelua, mutta menetelmillä ei ole kovuusarvojen kannalta merkittävää vaikutusta. Rakenteet pysyvät käytännössä samana. Kaiken kaikkiaan voidaan todeta, että kylmäruiskutustekniikoilla on potentiaalia ainetta lisäävässä valmistuksessa ja niitä on jo hyödynnetty teollisuudessa. Lisätutkimuksen kohteena voisi olla esimerkiksi monimutkaisempien rakenteiden valmistus kylmäruiskuttamalla.

LÄHTEET

- [1] H. Koivuluoto, J. Lagerbom, P. Vuoristo, HITSAUSTEKNIKKKA, Matalapaine-kylmäruiskutus DYMET-tekniikalla. Suomen Hitsausteknillinen yhdistys r.y, 2007. Saatavissa: http://www.shy-hitsaus.net/portals/shy/iBooklet/2007/ht_6_07/files/assets/basic-html/page16.html.
- [2] J. Villafuerte, Modern Cold Spray: Materials, Process and Applications, Springer International Publishing, Cham, 2015. Saatavissa: <http://ebookcentral.proquest.com/lib/tut/detail.action?docID=4068034>
- [3] T. Schmidt, H. Assadi, F. Gärtner, H. Richter, T. Stoltenhoff, H. Kreye, T. Klassen, From Particle Acceleration to Impact and Bonding in Cold Spraying, Journal of Thermal Spray Technology, Vol. 18, Iss. 5–6, Springer US, 2009. Saatavissa: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11666-009-9357-7>.
- [4] H. Koivuluoto, Microstructural Characteristics and Corrosion Properties of Cold-Sprayed Coatings, Tampere University of Technology, 2010. Saatavissa: [https://tutcris.tut.fi/portal/en/publications/microstructural-characteristics-and-corrosion-properties-of-coldsprayed-coatings\(c7d9e0ac-9993-4d07-abdf-e5059c824408\).html](https://tutcris.tut.fi/portal/en/publications/microstructural-characteristics-and-corrosion-properties-of-coldsprayed-coatings(c7d9e0ac-9993-4d07-abdf-e5059c824408).html)
- [5] V.K. Champagne, D.J. Helfritch, S.P.G. Dinavahi, P.F. Leyman, Theoretical and Experimental Particle Velocity in Cold Spray, Journal of Thermal Spray Technology, Vol. 20, Iss. 3, Springer US, 2011. Saatavissa: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11666-010-9530-z>.
- [6] A. Sova, S. Grigoriev, A. Okunkova, I. Smurov, Potential of cold gas dynamic spray as additive manufacturing technology, The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, Vol. 69, Iss. 9-12, Springer London, 2013. Saatavissa: <https://link.springer.com/article/10.1007/s00170-013-5166-8>.
- [7] R. Ghelichi, M. Guagliano, Frattura ed Integrità Strutturale, Vol. 8, Gruppo Italiano Frattura, 2009. Saatavissa: <https://search.proquest.com/docview/1565496191?pq-origsite=summon>
- [8] M. E. Dickinson, M. Yamada, Nanoscience and Nanotechnology Letters, Vol. 2, American Scientific Publishers, 2010. Saatavissa: https://www.researchgate.net/publication/272205757_A_New_Method_for_Measuring_Shear_Adhesion_Strength_of_Ceramic_Cold_Spray_Splats

- [9] R. S. Lima, A. Kucuk, C. C. Berndt, J. Karthikeyan, C. M. Kay, J. Lindemann, Deposition efficiency, mechanical properties and coating roughness in cold-sprayed titanium, *Journal of Materials Science Letters*, Vol. 21, Kluwer Academic Publishers, 2002. Saatavissa: <https://link.springer.com/article/10.1023%2FA%3A1020833011448>
- [10] H. Singh, T.S. Sidhu, S.B.S. Kalsi, Cold spray technology: future of coating deposition processes, *Frattura ed Integritá Strutturale*; Cassino, Iss. 22, Gruppo Italiano Frattura ,2012. Saatavissa: <https://search.proquest.com/docview/1565485836?pq-origsite=summon>.
- [11] V. K. Jr.Champagne, D. Helfritch, P. Leyman, S. Grendahl, B. Klotz, Interface material mixing formed by the deposition of copper on aluminum by means of the cold spray process, *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol. 14, Springer US, 2005. <https://link.springer.com/article/10.1361%2F105996305X59332>
- [12] A. Moridi, S.M. Hassani-Gangaraj, M. Guagliano, M. Dao, Cold spray coating: review of material systems and future perspectives, *Surface Engineering*, Vol. 30, Iss. 6, Taylor & Francis, 2014. Saatavissa: <http://dx.doi.org/10.1179/1743294414Y.0000000270>.
- [13] H. Assadi, T. Schmidt, H. Richter, J.-. Kliemann, K. Binder, F. Gärtner, T. Klassen, H. Kreye, On Parameter Selection in Cold Spraying, *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol. 20, Iss. 6, Stringer US, 2011. Saatavissa: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11666-011-9662-9>.
- [14] C.M. Kay, J. Karthikeyan, High Pressure Cold Spray: Principles and Applications, ASM International, Materials Park, OH, 2016. Saatavissa: <https://ebook-central.proquest.com/lib/tut/detail.action?docID=4700111>
- [15] E.O. Olakanmi, M. Doyoyo, Laser-Assisted Cold-Sprayed Corrosion- and Wear-Resistant Coatings: A Review, *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol. 23, Iss. 5, Springer US, 2014, pp. 765-785. Saatavissa: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11666-014-0098-x>.
- [16] J. Villafuerte, Current and future applications of cold spray technology, *Metal Finishing*, Vol. 108, Iss. 1, Elsevier Inc., 2010, pp. 37-39. Saatavissa: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0026057610800054>.
- [17] S. Pathak, G.C. Saha, Development of Sustainable Cold Spray Coatings and 3D Additive Manufacturing Components for Repair/Manufacturing Applications: A Critical Review, *Coatings*, Vol. 7, Iss. 8, MDPI AG, 2017, pp. 122. Saatavissa: <http://www.mdpi.com/2079-6412/7/8/122>.

- [18] J. Villafuerte, Considering Cold Spray for Additive Manufacturing, *Advanced Materials & Processes*, Vol. 172, Iss. 11, ASM International, 2014, pp. 50-52. Saatavissa: http://supersonicspray.com/knowledge-docs/en/Julio_Villafuerte-AM&P-Article.pdf
- [19] Cold spray for melt-less direct manufacturing, CSIRO, [Viitattu 16.9.2017] Saatavissa: <https://www.csiro.au/en/Research/MF/Areas/Metals/Cold-Spray>.
- [20] CSIRO Additive Manufacturing - Aug 14 -diasitys, 2014, Saatavissa: https://www.slideshare.net/SME_Engagement/csiro-additive-manufacturing.
- [21] P. Wang, S. Hu, J. Shen, Y. Liang, Characterization the contribution and limitation of the characteristic processing parameters in cold metal transfer deposition of an Al alloy, *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 245, Iss. Supplement C, Elsevier, 2017, pp. 122-133. Saatavissa: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924013617300729>.