



HLADNA METALIZACIJA

Aleksandar Maslarević¹,
Gordana M. Bakić²,
Milos B. Đukić²,
Bratislav Rajičić²,
Aleksandar Petrović²,

¹Inovacioni centar Mašinskog fakulteta
Univerziteta u Beogradu,
Beograd, Srbija

²Univerzitet u Beogradu,
Mašinski fakultet,
Beograd, Srbija

Rezime:

Nanošenje zaštitnih prevlaka na mašinske delove nalazi sve širu i učestaliju primenu u svim granama industrije. Osnovna funkcija zaštitnih prevlaka je produženje radnog veka mašinskih delova povećanjem otpornosti na eroziju, abraziju, oksidaciju, koroziju itd. Hladna metalizacija je postupak nanošenja dodatnog materijala u obliku praha u čvrstom stanju, na osnovni materijal (podlogu). Čestice dodatnog materijala dovode se u struju gasa koji se kreće velikim brzinama, pri čemu je temperatura struje gasa obavezno niža od temperature topljenja dodatnog materijala. Zbog relativno niske temperature u procesu nanošenja, ovim postupkom je moguće nanositi materijale koji su podložni oksidaciji (Al, Cu, Ti itd.) i razlaganju (WC, SiC itd.) na visokim temperaturama. U poređenju sa ostalim postupcima metalizacije, hladna metalizacija izdvaja se kao postupak sa najnižom temperaturom u procesu nanošenja prevlaka. Hladna metalizacija nalazi sve širu primenu u industriji, pre svega zbog izuzetnog kvaliteta dobijenih prevlaka. U ovom radu opisan je princip rada kao i područje primene postupka hladne metalizacije.

Ključne reči:

hladna metalizacija, prevlake, temperatura, brzina čestica.

1. UVOD

U poslednjih sto godina tehnološkog razvoja, nanošenje zaštitnih prevlaka na mašinske delove nalazi sve širu i učestaliju primenu. Osnovna funkcija zaštitnih prevlaka je produženje radnog veka mašinskih delova povećanjem otpornosti na eroziju, abraziju, oksidaciju, koroziju itd [1, 2]. Razvijeno je mnogo različitih postupaka nanošenja prevlaka, a jednu veliku grupu čine postupci metalizacije. Hladna metalizacija (Cold Spaying) je postupak metalizacije koji se konstantno razvija i predstavlja jedan od postupaka budućnosti [3]. U poslednjih nekoliko godina, zbog velike potražnje za proizvodnjom metalnih prevlaka u različitim industrijskim postrojenjima, postupci metalizacije i njihove tehnologije evoluirali su od početka (gasnoplamena metalizacija, elektrolučna metalizacija žicom itd.), koji je bilo relativno teško kontrolisati, u sve precizniji alat čiji je proces prilagođen na osnovu karakteristika dodatnog materijala kao i željenih karakteristika prevlake koju je potrebno izraditi. Danas su postupci metalizacije, odnosno prevlake, našli veoma široku primenu u:

Correspondence:

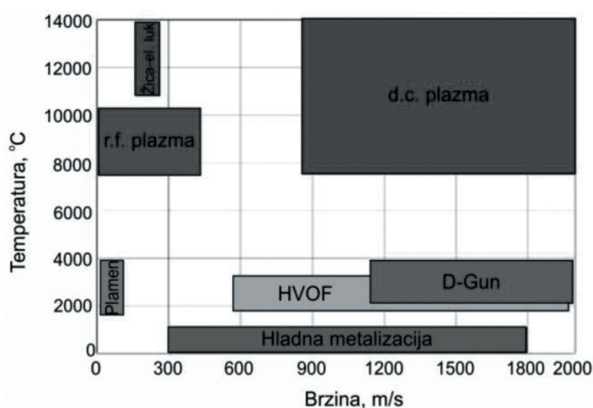
Aleksandar Maslarević

e-mail:

amaslarevic@mas.bg.ac.rs

zaštiti od korozije, zaštiti od habanja, zaštiti od visokih temperatura, biomedicini (implanti), elektronskim uređajima itd. Tradicionalni postupci metalizacije kao što su metalizacija plazmom, metalizacija velikim brzinama u struji produkata sagorevanja (HVOF), metalizacija laserom, zahtevaju topljenje ili delimično topljenje dodatnog materijala (prah, žica ili šipka) koji se zatim naglo hladi usled udara o hladnu površinu podloge, i tako proizvodi prevlaku. Kod tradicionalnih postupaka metalizacije dodatni materijal je zagrejan do visokih temperatura, pa prevlake mogu da sadrže visok procentualni udeo oksida, što ograničava dalju širu upotrebu ovih postupaka. Ova ograničenja moguće je prevazići pomoću postupka hladne metalizacije, koji je razvijen relativno skoro [3-5]. Hladna metalizacija (Cold Spraying) u literaturi se može naći i pod drugim nazivima kao npr. hladna gasna dinamička metalizacija (Cold Gas Dynamic Spraying – CGDS) [6], kinetička metalizacija (Kinetic Spraying – KS) [7], dinamička metalizacija (Dynamic metallization – DYMET) [8] itd.

Pri hladnoj metalizaciji dodatni materijal je u obliku praha i on ostaje u čvrstom stanju u procesu nanošenja prevlaka na osnovni materijal (podlogu), što nam omogućuje korišćenje prahova osetljivih na oksidaciju kao što su Al, Cu, Ti itd. U ovom procesu metalizacije čestice dodatnog materijala dovode se u struju gasa koji se kreće velikim brzinama, pri čemu je temperatura struje gasa obavezno niža od temperature topljenja dodatnog materijala. Osnovne uticajne veličine na karakteristike novoformirane prevlake su temperatura čestica i brzina čestica u pri udaru u podlogu, što direktno zavisi od brzine i temperature struje gasa [1, 2]. U zavisnosti od temperature i brzine struje gasova, može se uočiti da je oblast hladne metalizacije sa najmanjim unosom toplote od svih postupaka.



Slika 1. Brzine i temperature gasova za različite postupke metalizacije [1, 2].

U ovom radu dat je kratak opis, princip rada i područje primene postupka hladne metalizacije.

2. RAZVOJ I KARAKTERISTIKE POSTUPKA

Prva verzija sistema za hladnu metalizaciju razvijena je sredinom 1980-ih godina u Rusiji, u Institutu za teorijsku i primenjenu mehaniku Ruske akademije nauka u Novosibirsku [9,10]. Od tada do danas razvijeno je više sistema za hladnu metalizaciju i kod svih varijantih rešenja dodatni materijal (prah) ostaje u čvrstom agregatnom stanju, što ovaj postupak i razlikuje od ostalih postupaka metalizacije. Princip rada postupka hladne metalizacije sastoji se iz dovođenja dodatnog materijala u struju gasa (vazduh, N₂, He, mešavina) velike brzine, koja nastaje ekspanzijom zagrejanog gasa pod visokim pritiskom na izlazu iz konvergentno-divergentne mlaznice, Slika 2.



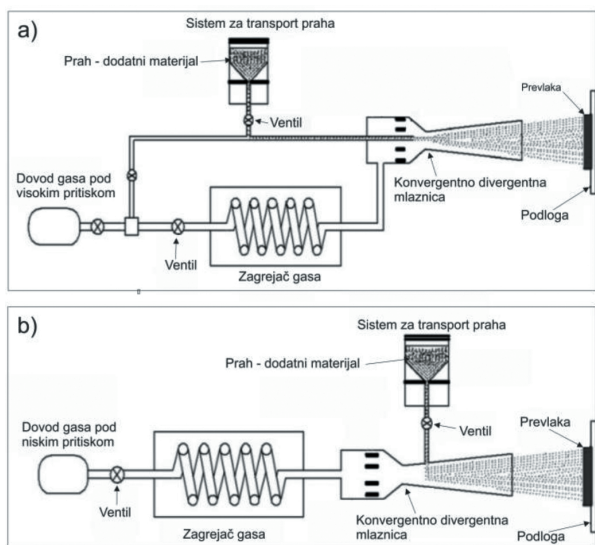
Slika 2. Izgled konvergentno-divergentne mlaznice.

Prah se posebno dovodi i ubrizgava u struju gasa u samu mlaznicu ili neposredno ispred mlaznice, Slika 3. Ako se prah ubrizgava u struju gasa pre mlaznice u pitanju je hladna metalizacija visokim pritiskom (HMVP), Slika 3a, pri čemu je pritisak gasa 20-45 bar, a temperatura gasa 20-800 °C. Za razliku od HMVP, ako se prah ubrizgava u struju gasa u mlaznici, u pitanju je hladna metalizacija niskim pritiskom (HMNP), Slika 3b, pri čemu je pritisak gasa 6-8 bar a temperatura gasa 20-550 °C [4, 9, 11-13]. Usled delovanja struje gasa velike brzine, čestice praha mogu dostići brzinu do 1200 m/s [14]. Čestice dodatnog materijala udaraju u pripremljenu površinu, usled čega dolazi do deformacije površine podloge i čestica praha, i na taj način formira se veza čestica/podloga. Svaka naredna čestica koja udari u površinu, po istom mehanizmu formira vezu sa prethodno deponovanim slojem. Prevlake dobijene ovim postupkom karakteriše nizak procentualni udeo poroznosti i velika sila adhezije prevlake za osnovni materijal. Naziv ovog postupka „hladna metalizacija“ usvojen je zbog relativno niske temperature mlaza gasa na izlasku iz mlaznice (Slika 1) [11].

Postupkom hladne metalizacije, problemi kao što su visoko temperaturna oksidacija, isparavanje i topljenje praha, kao i kristalizacija, zatezni zaostali naponi u prevlaci i oslobađanje gasa koji se javljaju kod većine ostalih



postupaka metalizacije, svedeni su na minimum ili su u potpunosti eliminisani [9].



Slika 3. Šema sistema za hladnu metalizaciju:

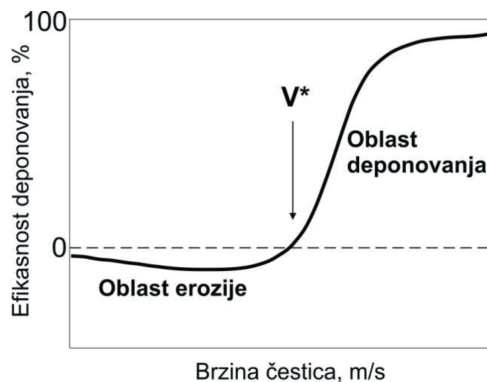
a) visokim pritiskom (HMVP), b) niskim pritiskom [4].

Dokazano je da kod ovog procesa metalizacije brzina čestica dodatnog materijala ima najveći uticaj na kvalitet dobijene prevlake [12-17]. U procesu hladne metalizacije prisutan je termin kritična brzina čestica (V^*), što predstavlja graničnu brzinu čestica dodatnog materijala. Ako je brzina čestica manja od V^* , ne samo da neće doći do formiranja prevlake na površini osnovnog materijala, nego će čestice dobiti ulogu erodenta koji će erodirati podlogu. Samo u slučaju kada brzina čestica pređe vrednost V^* stižu se uslovi pri kojima može doći do formiranja prevlake, što direktno utiče na efikasnost deponovanja [9, 12-14]. Sa povećanjem brzine čestica dodatnog materijala povećava se i efikasnost deponovanja sve do dostizanja granice zasićenja, koja je inače uvek manja od jedan, Slika 4.

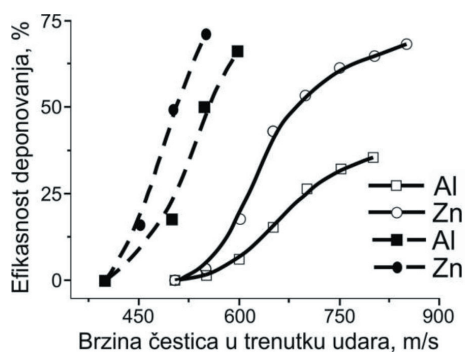
Na Slici 5 prikazani su eksperimentalni rezultati koji su pokazali uticaj brzine čestica na efikasnost deponovanja u trenutku udara u osnovni materijal [15-17].

Nakon što čestice dodatnog materijala dostignu kritičnu brzinu, uočeno je da se prevlaka ne formira trenutno nego je potrebno da površina podloge bude izložena udaru čestica određeni vremenski period koji se naziva „inkubacioni period uspešne adhezije” [15-17]. Za vreme inkubacionog perioda, usled udara čestica dodatnog materijala, dolazi do aktivacije površine podloge. Sa povećanjem brzine čestica dolazi do smanjenja broja udara u osnovni materijal, koji su potrebni za aktivaciju površine podloge, odnosno do skraćenja inkubacionog perioda.

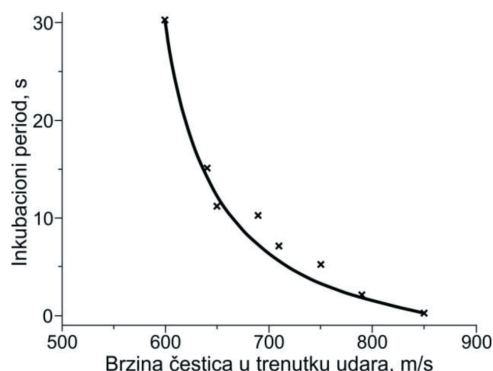
Na Slici 6 prikazana je zavisnost inkubacionog perioda od brzine čestica u trenutku udara, pri čemu je kao dodatni materijal korišćen Al u obliku praha, a osnovni materijal bio je čelik [15, 16].



Slika 4. Dijagram zavisnosti brzine čestica i efikasnosti deponovanja [10].



Slika 5. Efikasnost deponovanja u funkciji od brzine čestica dodatnog materijala u trenutku udara u supstrat (pune linije: struja gasne mešavine He i vazduha na 20 °C; isprekidane linije: struja gasne mešavine He i zagrejanog vazduha) [15-17].



Slika 6. Promena inkubacionog perioda u zavisnosti od brzine čestica dodatnog materijala u trenutku udara [15-17].



Da bi bilo moguće upešno formiranje prevlake pomoću čestica dodatnog materijala u čvrstom stanju, potrebno je da se ispune sledeći uslovi:

- ♦ temperatura gasa u mlazu uvek mora da je niža od temperature topljenja ili omekšavanja čestica dodatnog materijala;
- ♦ veličina čestica mora da bude u opsegu 1-50 μm ;
- ♦ u zavisnosti od vrste i veličine čestica dodatnog materijala, brzina čestica mora da bude od 300 do 1200 m/s [14, 15, 28].

U zavisnosti od vrste dodatnog materijala menja se i kritična brzina, pa tako na primer za prahove Al, Cu, Ni i nerđajućeg čelika, V^* je u opsegu od 450 do 800 m/s, pri sobnoj temperaturi gasne smeše [18]. Takođe, u zavisnosti od vrste dodatnog materijala, tj. pre svega od njegove specifične gustine, kao i od samih parametara procesa nanošenja prevlaka, postupkom hladne metalizacije moguće je ostvariti deponovanje 3-15 kg/h.

3. PRIMENA HLADNE METALIZACIJE

Postupkom hladne metalizacije moguće je nanositi čitav niz dodatnih materijala u obliku praha. Tako je moguće nanositi čiste metale (Ag, Al, Cu, Fe, Zn itd), nisko legirane čelike, Cr-Ni legure, superlegure na bazi Ni, nerđajuće čelike, legure Al, legure Zn, legure Cu, MAX faze itd. Dokazano je da su za postupak hladne metalizacije najpogodniji dodatni materijali sa niskom tačkom topljenja i relativno niskim vrednostima određenih mehaničkih karakteristika. Dodatni materijali kao što su Al, Zn [19, 20] i Cu [21, 22] izdvajaju se kao idealni za ovaj postupak metalizacije. Materijali na bazi Fe i Ni zahtevaju znatno višu temperaturu procesa i veću brzinu čestica, u cilju dobijanja prevlaka sa niskim udelom poroznosti, što povećava troškove proizvodnog procesa. Prevlake nikla, nanete postupkom hladne metalizacije, često se koriste kao osnovni (vezivni) sloj ili kao međusloj kod višeslojnih prevlaka.

Primena hladne metalizacije veoma je široka, pa se tako u automobilskoj industriji koristi za formiranje prevlaka u lokalnim zonama šasije automobila. U oblasti avio i kosmičke tehnike proučavane su karakteristike prevlaka tipa: MCrAl – prevlake za vezivne slojeve, koje su otporne na oksidaciju, kao i inkonel (IN718) za lokalne reparature [23, 24]. Postupkom hladne metalizacije moguće je nanositi i Ti, a prevlake ovog tipa pokazale su potencijal u primeni protiv zamora materijala, kao i za zaštitu od habanja, na primer na unutrašnjim površinama cilindara u motorima sa unutrašnjim sagorevanjem, pumpama

i hidrauličnim cilindrima za automobilsku industriju, građevinske mašine itd. Pokazalo se da hladna metalizacija može da bude alternativno rešenje za postupak metalizacije plazmom u vakumu, kojim se nanosi Ta.

Postupak hladne metalizacije našao je primenu u nanošenju kompozitnih prevlaka, i to prevlaka koje se sastoje iz metalne matrice i tvrdih faza (Metal Matrix Composite – MMC). Ove prevlake karakteriše nizak udeo poroznosti i veoma dobra veza metalne matrice sa dispergovanim tvrdim česticama. Veoma niske temperature u samom procesu hladne metalizacije, u nekim slučajevima i 20 °C, omogućavaju nanošenje tvrdih materijala koji bi se razložili u vazduhu na temperaturama iznad 1100-1500 °C (WC, SiC itd.). Takođe, postupkom hladne metalizacije moguće je nanositi i MAX faze tipa Ti₂AlC, pre svega zbog niske temperature u procesu nanošenja i velike brzine čestica dodatnog materijala [25]. Ovaj materijal poseduje ogroman potencijal u zaštiti od oksidacije na visokim temperaturama, u primeni kao vezivni sloj kod višeslojnih prevlaka itd. [26, 27].

4. ZAKLJUČAK

Hladna metalizacija je postupak nanošenja prevlaka koji za ostvarenje veze prevlaka/podloga, za razliku od ostalih postupaka metalizacije, u većoj meri koristi kinetičku energiju čestica u odnosu na toplotnu energiju. Postupkom hladne metalizacije, zbog nižih temperatura u procesu nanošenja, mogu se nanositi materijali osetljivi na visoke temperature, što je dodatno proširilo spektar primene ovog postupka. Hladna metalizacija nalazi sve širu primenu u industriji, pre svega zbog izuzetnog kvaliteta dobijenih prevlaka.

LITERATURA

- [1] P. L. Fauchais, J. V. R. Heberlein and M. I. Boulos, „Thermal spray fundamentals – from powder to part,“ New York: Springer Science+Business Media, 2014.
- [2] A.M. Maslarević, B.M. Rajičić, G.M. Bakić, M.B. Đukić and A.V. Đorđević, „High velocity oxygen fuel (HVOF) spraying,“ International Scientific Conference of IT and Business-Related Research – Synthesis 2015, pp. 262-267, Belgrade, Serbia, 2015.
- [3] R. Lupoi and W. O’Neill, „Powder stream characteristics in cold spray nozzles,“ Surf. Coat. Technol, vol. 206, pp. 1069–1076, 2011.
- [4] H. Singh, T.S. Sidhu, S.B.S. Kalsi and J. Karthikeyan, „Development of cold spray form innovation to



- emerging future coating technology," *J. Braz. Soc. Mech. Sci*, vol. 35, pp 231-245, 2013.
- [5] J. Villafurerte, „Current and future applications of cold spray technology," *Met. finish*, vol. 108, pp. 37–39, 2010.
- [6] I. Burlacov, J. Jirkovský, L. Kavan, B. Ballhorn, R.B. heimann, "Cold gas dynamic spraying (CGDS) of TiO₂ (anatase) powders onto poly(sulfone) substrates: Microstructural characterisation and photocatalytic efficiency," *J. Photochem. Photobiol., A*, vol. 187, pp. 285-292, 2007.
- [7] S. Yoon, C. Lee, H. Choi, H. Jo, "Kinetic spraying deposition behavior of bulk amorphous NiTiZrSiSn feedstock," *Mater. Sci. Eng., A*, vol. 415, pp. 45-52, 2006.
- [8] E. Irissou, J.-G. Legouc, A.N. Ryabinin, B. Jodoin, C. Moreau, "Review on Cold Spray Process and Technology: Part I—Intellectual Property" *J. Therm. Spray Techn*, vol. 17, pp. 495-516, 2008.
- [9] Anatolii Papyrin, „Cold spray technology," *Adv. Mater. & Processes*, pp. 49-51, 2001.
- [10] F. Gärtner, T. Stoltenhoff, T. Schmidt and H. Kreye, „The cold spray process and its potential for industrial applications," *J. Therm. Spray Tech*, vol. 15, pp. 223-232, 2006.
- [11] V. K. Champagne, „The cold spray materials deposition process – fundamentals and applications," Woodhead Publishing Limited, Cambridge England, 2007.
- [12] Q. Wang and M.X. Zhang, „Review on recent research and development of cold spray technologies," *Key Eng. Mat*, vol. 533, pp 1-52, 2013.
- [13] A. Moridi, S.M. Hassani-Gangliano and M. Dao, "Cold spray coating: review of material systems and future perspectives," *Surf. Eng*, vol. 36, pp 369-395, 2014.
- [14] P. Fauchais and G. Montavon, „Thermal and cold spray: recent developments," *Key Eng. Mat*, vol. 384, pp 1-59, 2008.
- [15] A.P. Alkhimov, V.F. Kosarev and A.N. Papyrin, „A method of "cold" gas dynamic spraying," *Sov. Phys. Dokl.* vol. 35, pp. 1047-1049, 1990.
- [16] A.P. Alkhimov, V.F. Kosarev and A.N. Papyrin, „New materials and technologies, theory and practice of materials hardening in extremal processes, Nauka, Novosibirsk, 1992 (in Russian).
- [17] S.V. Klinkov, V.F. Kosarev and M. Rein, „Cold spray deposition: significance of particle impact phenomena" *Aerosp. Sci. Technol.* vol. 9, pp. 582-591, 2005.
- [18] T. Schmidt, H. Assadi, F. Gärtner, H. Richter, T. Stoltenhoff, H. Kreye and T. Klassen „From particle acceleration to impact and bonding in cold spray," *J. Therm. Spray Tech*, vol. 18, pp 794-808, 2009.
- [19] W.-Y. Li, C. Zhang, X.P. Guo, H. Liao and C. Coddet, in: *Thermal Spray 2007: Global Coating Solutions*, edited by B.R. Marple M. Hyland, Y.-C. Lau, C.-J. Li, R. Lima, G. Montavon, ASM International, 2007, Materials Park OH, USA.
- [20] E. Sansoucy, G.E. Kim, A.L. Moran and B. Jodoin, „Mechanical characteristics of Al-Co-Ce coatings produced by the cold spray process," *J. Therm. Spray Tech*, vol. 16, pp. 651-660, 2007.
- [21] P. S. Phani, D. S. Rao, S.V. Joshi and G. Sundararajan, „Effect of process parameters and heat treatments on properties of cold sprayed copper coatings," *J. Therm. Spray Tech*, vol. 16, pp. 425-434, 2007.
- [22] E. Calla, D.G. McCartney and P.H. Shipway, „Effect of deposition conditions on the properties and annealing behavior of cold-sprayed copper," *J. Therm. Spray Tech*, vol. 15, pp. 255-262, 2006.
- [23] Y. Ichikawa, K. Sakaguchi, K. Ogawa, T. Shoji, S. Barradas, M. Jeandin and M. Boustie, in: *Thermal Spray 2006: Science, Innovation, and Application*, edited by B. R. Marple, C. Moreau, ASM International, 2006, Materials Park, OH, USA.
- [24] T. Marrocco, D.G. McCartney, P.H. Shipway and A.J. Sturgeon, in: *Thermal Spray 2006: Science, Innovation, and Application*, edited by B. R. Marple, C. Moreau, ASM International, 2006, Materials Park, OH, USA.
- [25] H. Gutzmann, F. Gärtner, D. Hoche, C. Blawert and T. Klassen, „Cold Spraying of Ti₂AlC MAX-phase coatings," *J. Therm. Spray Techn*, vol. 22, pp. 406-412, 2013.
- [26] M.W. Barsoum and M. Radovic, „Elastic and mechanical properties of the MAX Phases," *Annu. Rev. Mater. Res.* vol. 41, pp. 195-221, 2011.
- [27] M.W. Barsoum, „MAX phases – properties of machinable ternary carbides and nitrides," Wiley-VCH, 2013.
- [28] A.P. Alkhimov, S.V. Klinkov and V.F. Kosarev, "Experimental study of deformation and attachment of a microparticles with an obstacle upon high-rate impact," *J. Appl. Mech. Tech. Phys.* vol. 41, pp. 245-250, 2000.



COLD SPRAYING

Abstract:

Application of protective coatings on the surface of machine parts is increasingly and more widely used in different industrial applications. The main function of protective coating is remaining useful life extension of mechanical parts due to increased resistance to erosion, abrasion, oxidation, corrosion, etc. The cold spraying process is a coating deposition technique in which solid powders are accelerated toward a substrate. Powder particles are accelerated to very high velocities by the high speed gas stream, whereby the temperature of the gas stream is always below the particle material's melting point. Due to the relatively low heat input and temperature during cold spraying process, this process can be successfully applied in the case of materials that are susceptible to oxidation (Al, Cu, Ti, etc.) and dissolution (WC, SiC, etc.) at high temperatures. In comparison with other thermal spraying process, cold spraying stands out as a process with the lowest temperature during protective coating deposition. Cold spraying is widely used in different industries primarily due to the exceptional quality of the coating. This paper describes the principle of operation as well as area of application of cold spraying process.

Keywords:

cold spraying, coatings, temperature, particle speed.