



## TIIVISTELMÄRAPORTTI

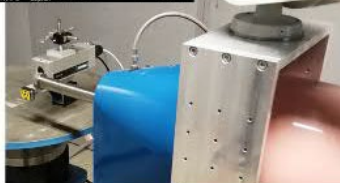
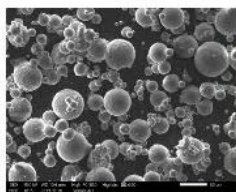
### Kylmäruiskutuksen käyttö vaativassa materiaalikorjauksessa

Heli Koivuluoto, (heli.koivuluoto@tuni.fi)  
Gaurav Mohanty ja Mari Honkanen  
Tampereen yliopisto, Materiaalitiede ja ympäristötekniikka

#### 1. Johdanto ja tavoitteet

Projekti keskittyi kylmäruiskutuksen optimoinnin kautta pinnoiteominaisuuksien tarkasteluun mikro- ja makrotasolla keskittyen samasta materiaalista valmistettuihin pintoihin vastaavan materiaalin päällä. Tässä tutkimuksessa keskityttiin materiaalikorjaukseen ja materiaali-parit valittiin sen mukaisesti. Pää tavoitteena oli saavuttaa pinnoitteella umpiainetta vastaavat ominaisuudet tarkasteltuna mikromekaanisen testauksen avulla. Projekti tavoitteena on niin kehittää pintoja, ymmärtää niiden ominaisuudet, saada lisää tieteellistä näkökulmaa sekä luoda pohja ja selvittää mahdollisuudet hyödynnettävyydelle ja jatkotoimenpiteille.

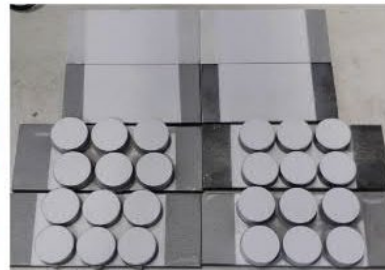
Kuvassa 1 on yhteenveto projektin sisällöstä.



Jauheen valinta ja online-monitorointi pinnoitusparametrien optimoimiseksi



Pinnoittaminen



Valmiit pinnoitteenäytteet rakenne- ja ominaisuustutkimuksiin

Mikrorakenne  
Tartunta  
Pinnoitustehokki  
Makro-, mikro- ja nanokovuus  
Mikromekaaninen testaus  
Rajapinta  
Rasitus

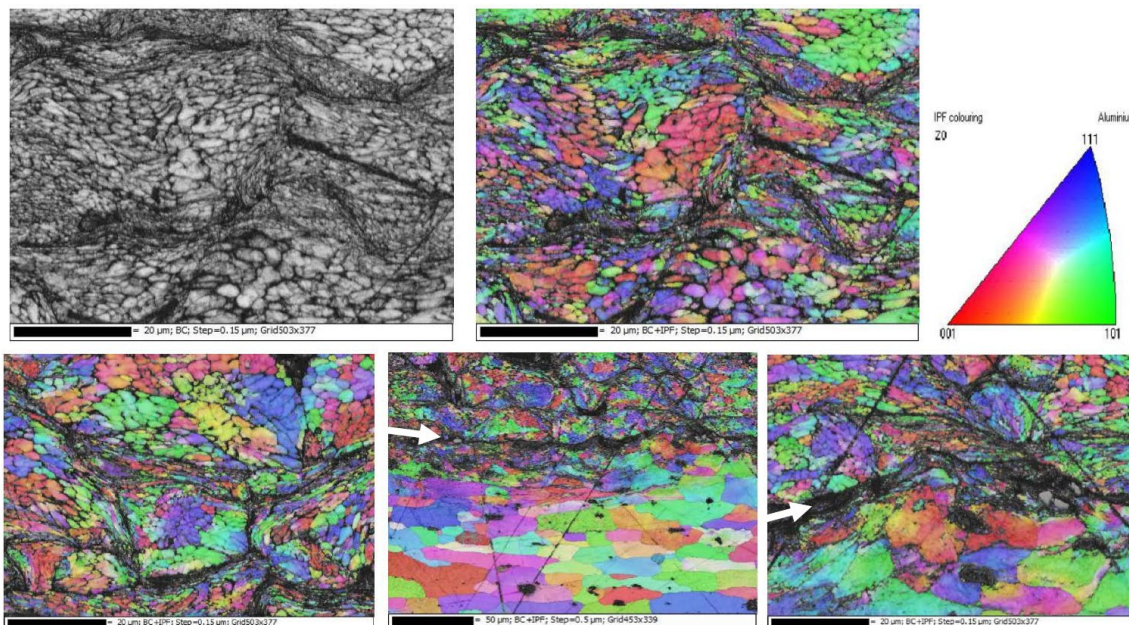
Kuva 1. Projektin sisältö ja eri tutkimusvaiheet.

Poikkeusolojen ja koronan erityisjärjestelyiden takia projektin kokeellinen tutkimus viivästyi ja muokkaantui. Erityisjärjestelyiden takia väsytestit korvattiin yhden kerran taivutuskokeilla, koska työskentely laboratorioissa oli hyvin rajoitettua eikä syklittäistä testiä ollut mahdollista toteuttaa.

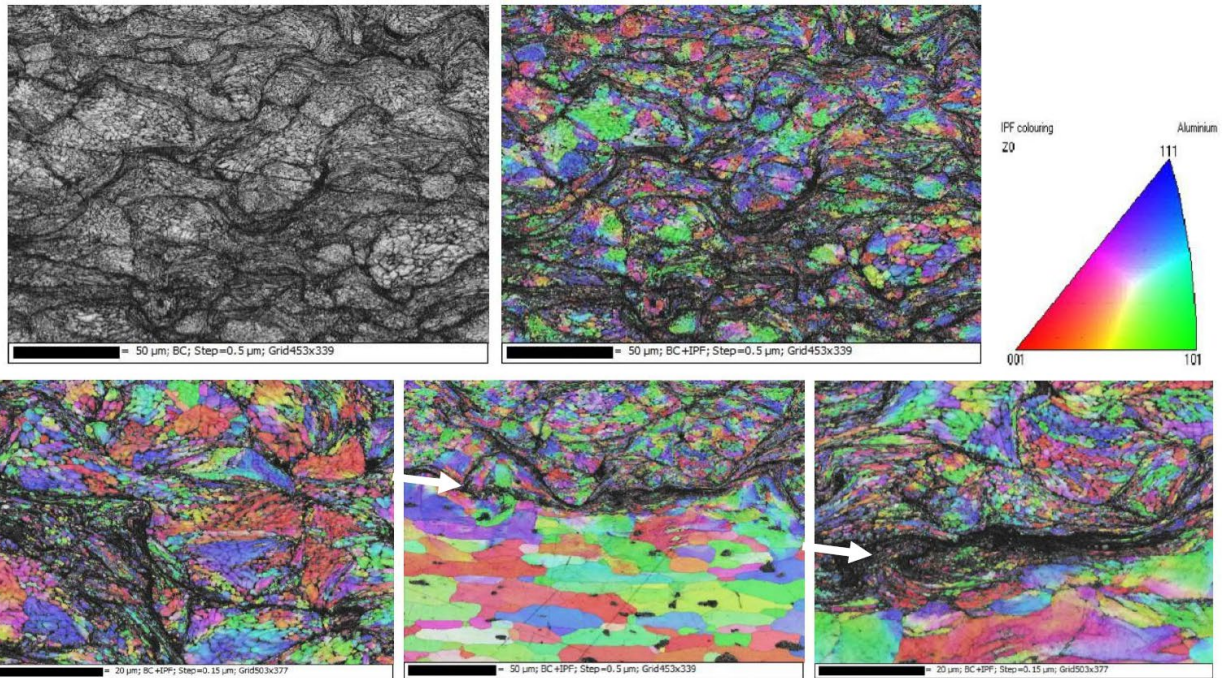
## 2. Tutkimuksen tulokset ja johtopäätökset

Kolmannen tutkimusjakson toimenpiteet keskittyivät yksityiskohtaisempaan rakennetarkasteluun, mikromekaaniseen testaamiseen, taivutustestien ja suolasumualtistuksen tekemiseen sekä näiden perusteella hyödynnettävyyssuunnitelman laatimiseen. Nämä on esitetty tässä raportissa ensin ja sen jälkeen on yhteenveto koko projektin tuloksista. Yksityiskohtainen rakennetarkastelu. Pinnoitteen sisäisen rakenteen sekä pinnoitteen ja pohjan välisen rajapinnan yksityiskohtaisessa analysoinnissa käytettiin kenttäemissioelektronimikroskopiaa (FESEM) yhdessä EBSD (Electron BackScatter Diffraction) -analysoinnin kanssa. Laitteisto oli FESEM (Zeiss, UltraPlus), jossa on käytössä alkuaineanalyysointilaite EDS (Oxford Instruments, XMaxN). FESEM+EBSD -analyysit tehtiin Al2024-pinnoitteille, jotka oli valmistettu eri pinnoitusparametreja käyttäen.

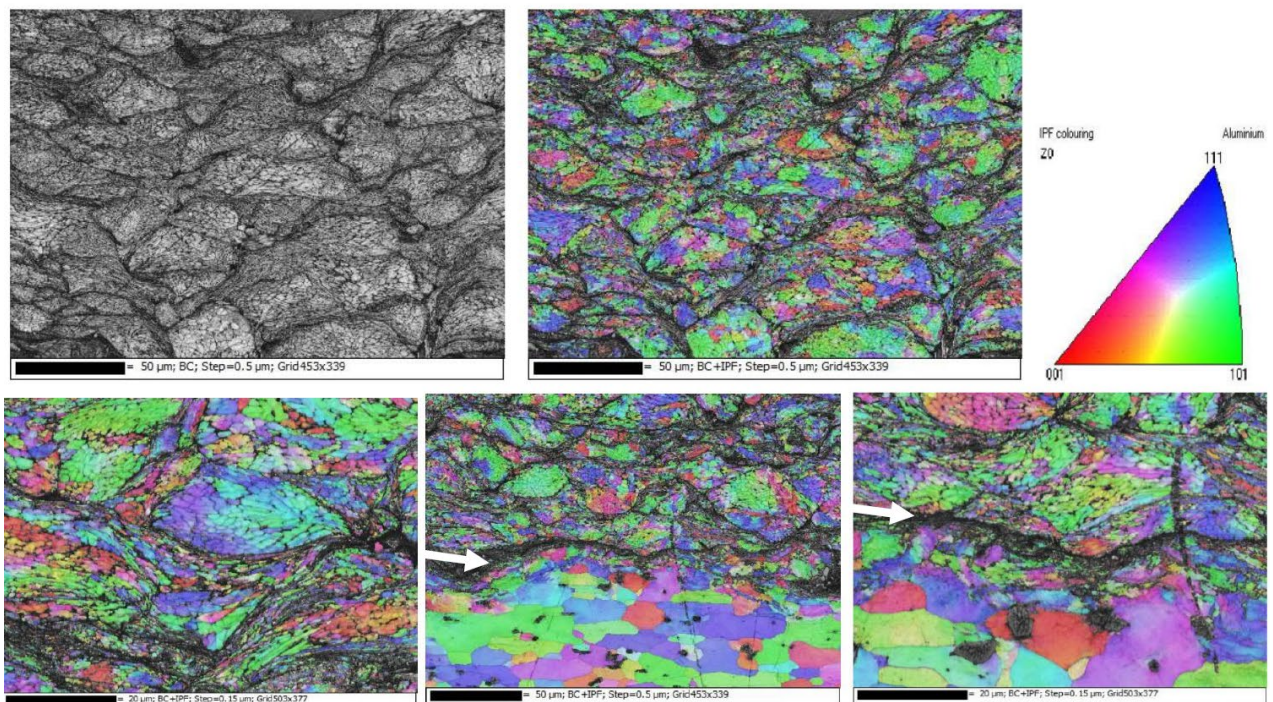
Rakennetta tarkastellaan eri kideorientaatioiden kontrastieroja hyödyntäen. Kuvissa 2-5 on esitetty kylmäruiskutettujen Al2024 -pinnoitteiden rakennetyksikohtia, joista näkyy partikkelien muokkautuminen erityisesti partikkelirajojen läheisyydessä, jossa partikkelin sisäinen raerakenne on hyvin hienojakoista. Mitä hienojakoisempi rakenne on, sitä muokkautuneempi pinnoite on. Lisäksi raerakenteen uudelleenkitetyminen on mahdollista pinnoituksen aikana lämpövaikutuksen seurauksena, mikä näkyy myös raekoon muutoksina partikkelien sisällä. Tämä puolestaan vaikuttaa pinnoitteen tiiveyteen sekä ominaisuuksiin. Mustia alueita (isommat pyöreät alueet) alkuaineanalyysointilaite ei pystynyt tunnistamaan, koska näiden tietokarttoja ei löytynyt laitteiston tietokannasta. Näitä alueita on sekä pinnoitteessa että samaa materiaalia olevassa pohjassa, joten niiden voidaan olettaa olevan Al2024-materiaaliin kuuluva tunnistamatonta yhdistettä. Puolestaan viivamaiset ja erityisesti partikkelirajoilla olevat mustat alueet ovat erittäin voimakkaasti muokkautuneita alueita johtuen suuresta dislokaatiotiheydestä eikä EBSD ohjelmisto pysty indeksoimaan näitä.



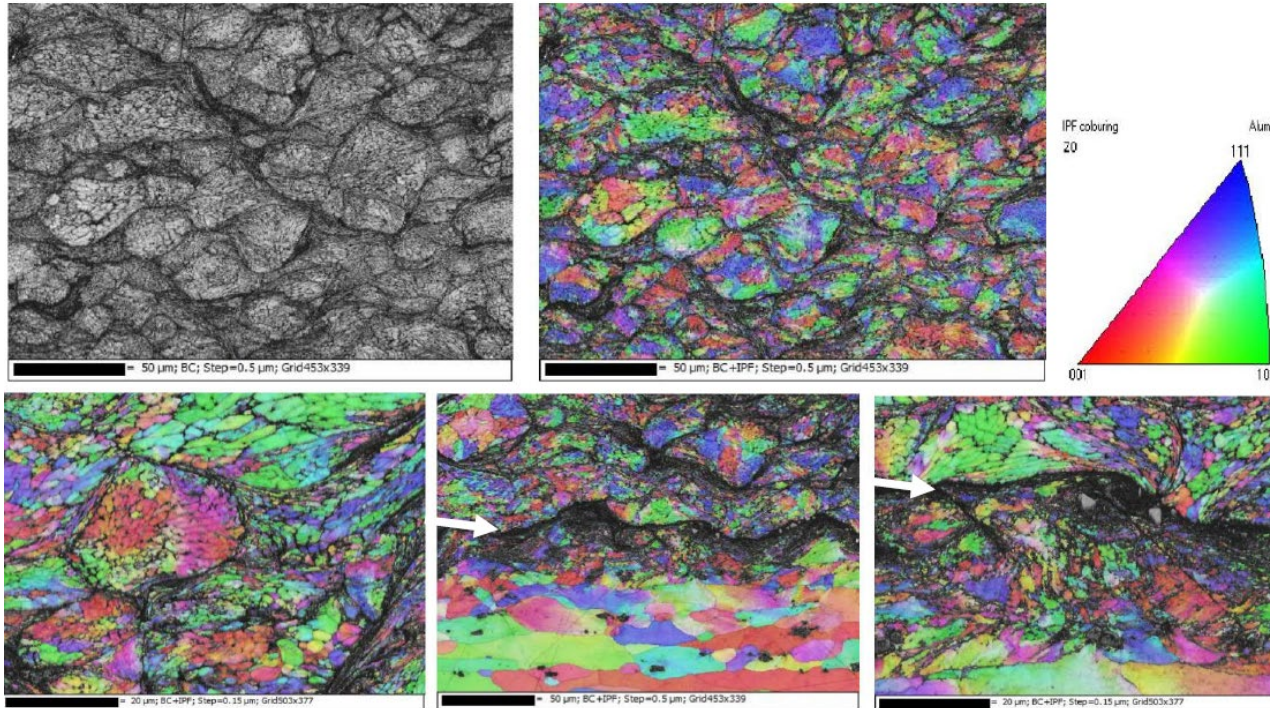
Kuva 2. EBSD-analyysi. CS Al2024 -pinnoite1: 450C/45bar, suutin2 (kovametallisuutin), partikkelienkeskinopeus 667 m/s. Nuoli osoittaa pinnoitteen ja pinnan välisen rajapinnan.



Kuva 3. EBSD-analyysi. CS Al2024 -pinnoite2: 450C/45bar, suutin1 (muovisuutin), partikkelien keskinopeus 764 m/s. Nuoli osoittaa pinnoitteen ja pinnan välisen rajapinnan.

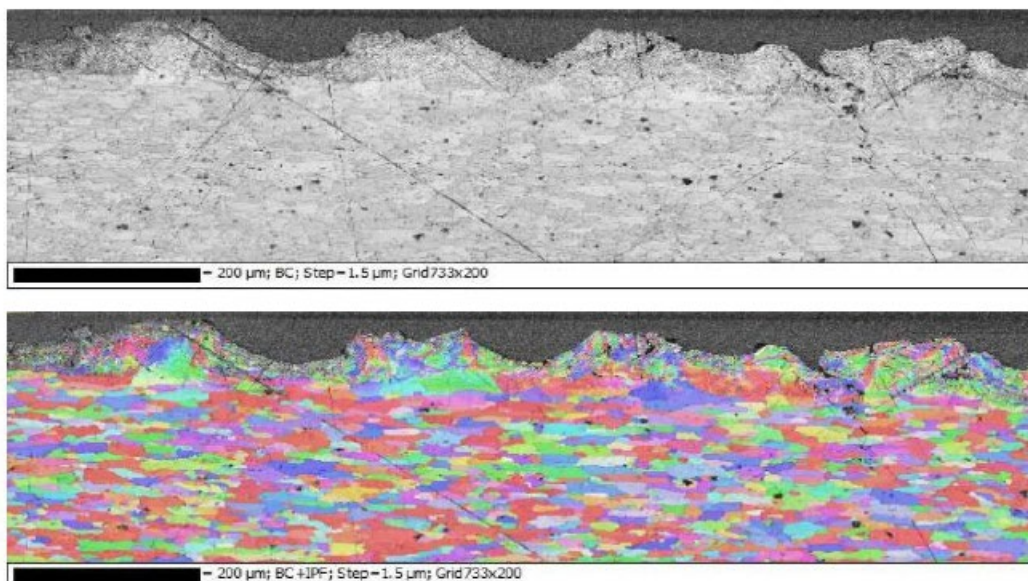


Kuva 4. EBSD-analyysi. CS Al2024 -pinnoite3: 450C/40bar, suutin1 (muovisuutin), partikkelien keskinopeus 749 m/s. Nuoli osoittaa pinnoitteen ja pinnan välisen rajapinnan.



Kuva 5. EBSD-analyysi. CS Al2024 -pinnoite4: 400C/40bar, suutin1 (muovisuutin), partikkelien keskinopeus 733 m/s. Nuoli osoittaa pinnoitteen ja pinnan välisen rajapinnan.

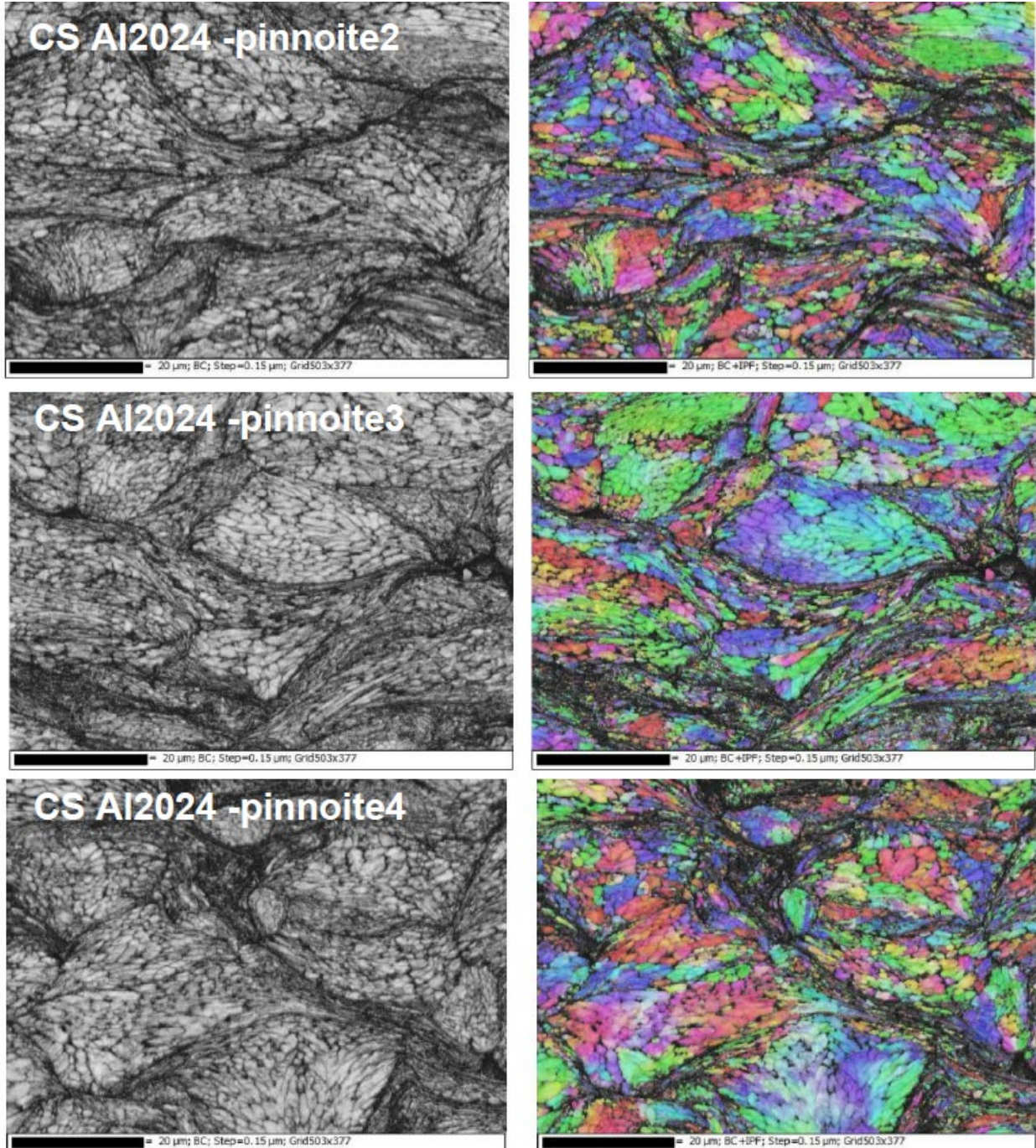
Kylmäruiskutetut Al2024-pinnoitteet ovat kaikki voimakkaasti muokkautuneita. Lisäksi rajapinnan lähellä pohjamateriaali on myös muokkautunut. Pohja muokkautuu partikkeliin voimakkaan iskeytymisen sekä pinnan lämpiämisen seurauksena mutta myös pinnoitusta edeltävä pinnan raepuhallus muokkaa osaltaan rakennetta. Kuvassa 6 on EBSD-analyysi Al2024-pohjasta, joka on raepuhallettu. Näytteen ylärajassa nähdään voimakkaammin muokkautunut alue (hienojakoinen raerakenne), joka on muodostunut raepuhalluksen seurauksena.



Kuva 6. EBSD-analyysi. Raepuhallettu Al2024-pohja ennen pinnoitusta.

CS Al2024 -pinnoite 1, jonka partikkelinopeudet olivat selvästi muita alhaisemmat, on vä-

hemmän muokkautunut kuin muut pinnoitteet. Kuvassa 7 on esitetty kootusti vielä CS Al2024 - pinnoite2-4 voimakkaasti muokkautunut partikkeli- ja raerakenne.



Kuva 7. Yhteenvedo EBSD-analyysistä. Kylmäruiskutettujen Al2024 -pinnoitteiden partikkeli ja raerakenne.

### Mekaaniset ominaisuudet

Valikoitujen Al2024-pinnoitteiden mekaanisia ominaisuuksia tarkasteltiin nanoindentaatiomittauksilla, jotka tehtiin insitu-SEM -nanoindentaatiomittauksilla. Näin päästään tarkastelemaan indentaatiokohtia samanaikaisesti testauksen yhteydessä. Mittaukset tehtiin huoneenlämpötilassa sekä korotetussa lämpötilassa. Tuloksista analysoitiin pinnoitteen ja poh-

jan nanokovuudet ja indentaatio-kimmomoduulit.

## Nanoindentaatiomittaukset huoneenlämpötilassa

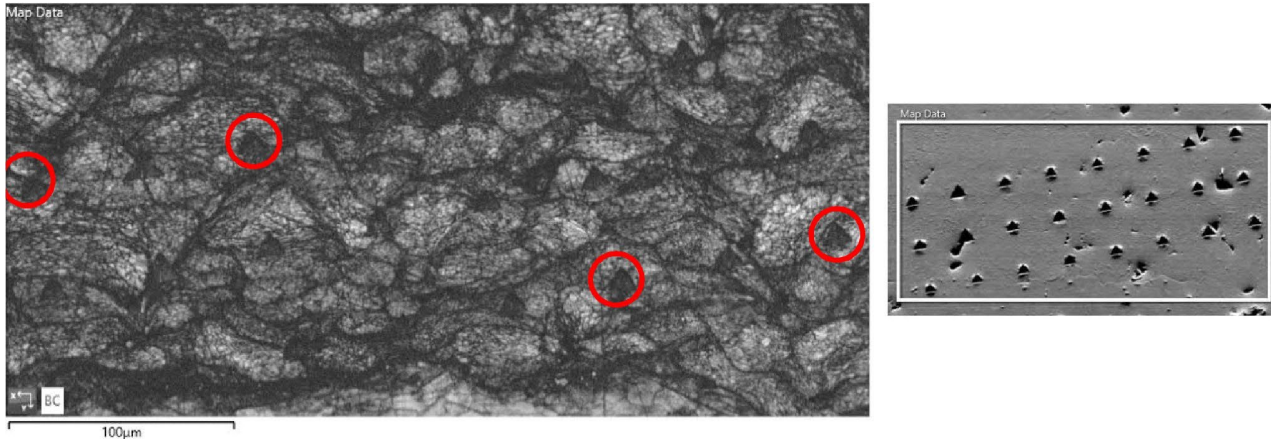
Nanoindentaatiomittauksissa keskityttiin tarkastelemaan kylmäruiskutettuja Al2024 -pinnoitteita, joiden muokkautuminen oli voimakasta EBSD-analyysin ja rakennetarkastelun perusteella. Taulukossa 1. on esitetty pinnoitteiden ja niiden pohjamateriaalien nanokovuudet ja kimmomoduulit sekä laskennallisesti keskiarvot pinnoitteelle ja pohjamateriaalille. Pinnoitteiden nanokovuudet ovat hieman suurempia kuin vastaavan pohjamateriaalin johtuen pinnoitepartikkelien voimakkaasta muokkautumisesta ja muokkauslujittumisesta. Kimmomoduulit puolestaan ovat pinnoitteella hieman alhaisemmat kuin vastaavalla pohjamateriaalilla, mihin vaikuttaa pinnoitteen rakenteessa olevat viat ja epäjatkuvuudet. Arvot ovat kuitenkin melko lähellä toisiaan ja voidaan todeta, että kylmäruiskutetuilla Al2024-pinnoitteilla saadaan hyvin lähelle umpiainetta vastaavat ominaisuudet, mikä kuvastaa pinnoitteiden hyvää suorituskykyä. Pinnoitteiden keskihajonnat ovat myös hieman pohjamateriaali suuremmat, mikä johtuu rakenteen suuremmasta vaihtelevuudesta umpiaineeseen nähden. Tähän puolestaan vaikuttaa pinnoitusprosessin lisäksi alkuperäisen pinnoitettavan jauheen partikkelien rakenne ja rakennetyiskohtien jakautuminen. Lisäksi tuloksista havaitaan, kun pinnoituksessa käytetään korkeita ("kuumia") pinnoitusparametreja, pinnoitteen sekä pohjan kovuudet ja kimmomoduulit ovat alhaisemmat suhteessa kylmemmillä parametreilla pinnoitettaessa. EBSD-mittausten perusteella kaikissa pinnoitteissa havaittiin voimakasta muokkautumista mutta nanoindentaatiomittaukset tuovat lisätietoa parametrien vaikutukseen ja näin voidaan todeta, että parhaimmat tulokset tässä tutkimuksessa saatiin käyttämällä pinnoituksessa esilämmitystä 400C ja painetta 40bar. Vaikka partikkelinopeus kasvaa edelleen käytettäessä suurempaa lämpötilaa ja painetta, niin lämpövaikutus nousee myös, mikä puolestaan voi jo relaxoida rakennetta kuten nähdään molempien sekä pinnoitteen että pohjan arvojen pienenä muutoksena. Kaiken kaikkiaan kylmäruiskuttamalla voidaan valmistaa laadukkaita ja mekaanisilta ominaisuuksiltaan hyviä pinnoitteita.

Taulukko 1. Nanoindentaatiomittausten tulokset: nanokovuus ja kimmomoduuli keskihajonnoineen. T tarkoittaa pinnoituksessa käytettyä esilämmityslämpötilaa ja p painetta.

Näyte	T/p	Nanokovuus (GPa)	Kimmomoduuli (GPa)
CS Al2024-pinnoite	450C/45bar	1.56±0.28	74±6.4
Al2024-umpiaine		1.51±0.07	78±1.4
CS Al2024-pinnoite	450C/40bar	1.77±0.23	78±2.2
Al2024 umpiaine		1.50±0.09	80±3.2
CS Al2024-pinnoite	400C/40bar	1.89±0.21	83±4.3
Al2024-umpiaine		1.69±0.07	86±2.6
<b>CS Al2024-pinnoite, keskiarvo</b>		<b>1,74</b>	<b>78</b>
<b>Al2024-umpiaine, keskiarvo</b>		<b>1,57</b>	<b>81</b>

Tutkimuksessa saadut kovuus- ja kimmomoduuliarvot kuvastavat koko pinnoiterakennetta. Kuvassa 8 on esitetty EBSD-analyysi indentaatiomittausten jälkeen. Tästä havaitaan, että indentaatiojäljet, joista laskenta on tehty, ovat tasaisesti rakenteessa niin partikkelien sisäisessä rakenteessa, että partikkelien välissä rajapinnoissa.

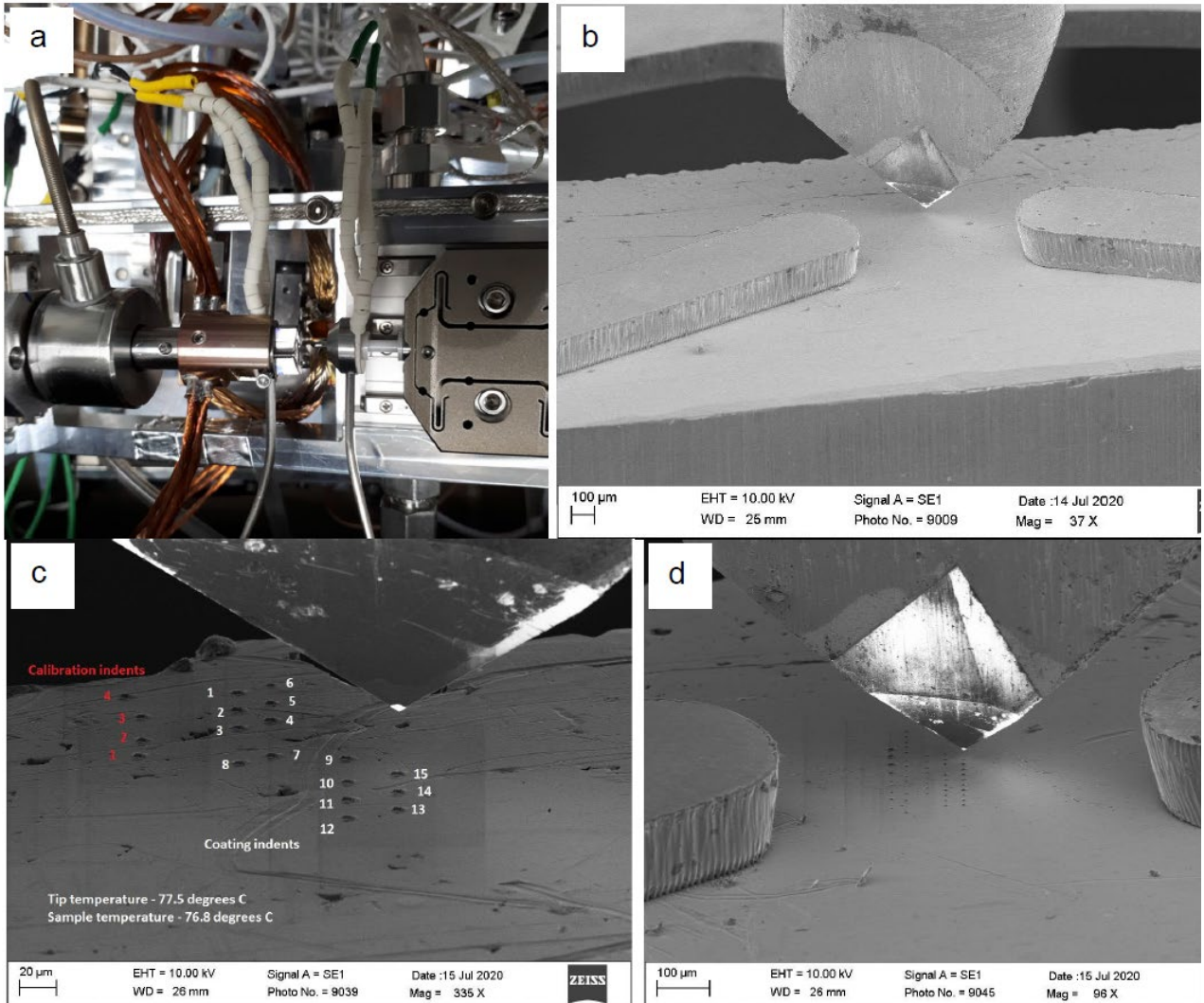
EBSD Layered Image 8



Kuva 8. EBSD-analyysi pinnoitteesta nanoindentaatiomittausten jälkeen. Punaiset ympyrät osoittavat esimerkkinä indentaatiojälkiä.

### Nanoindentaatiomittaukset korotetussa lämpötilassa

Korotetun lämpötilan nanoindentaatiotutkimukset tehtiin kylmäruiskutetulle Al2024 – pinnoitteelle (pinnoite4, 400°C/40bar) Al2024-pohjan päällä. Lämpötilaa korotettiin lämpötilaan 270°C asti. Koska Al2024 materiaalin tyypillinen sulamislämpötila on ~502–638°C (ASM Aerospace specifications), testin maksimilämpötilaksi valittiin 0.7Tm alhaisemmasta raportoidusta sulamislämpötilasta 502°C. Korkeanlämpötilan nanoindentaatiotestit tehtiin käyttäen Berkovich-kärkeä, joka on pyramidin muotoinen (kuva 9) ja joka, oli sijoitettu SEM-mikroskoopin sisälle insitumittauksena. Testeissä käytettiin erillistä lämmitystä kärjelle ja näytteelle. Kalibrointi suoritettiin ensin kuparinäytteelle kontrolloidussa lämpötilassa, jotta saatiin kalibroituja lämpötilaerot kärjessä. Mittauksen virhemarginaali on hyvin pieni kärjen ja näytteen pinnan välillä oli ~1°C ja lämmön poikkeama alle 10nm/min. Tällaiseen tarkkuuteen päästään vain muutamassa laboratoriossa koko maailmassa mukaan lukien tässä tutkimuksessa käytetty laitteisto. Lisäksi meidän tietämyksemme mukaan tässä tutkimuksessa tehdyt mittaukset olivat ensimmäistä kertaa Suomessa tehdyt mittaukset näin vaativassa ja tarkassa korkeanlämpötilan testauksessa.

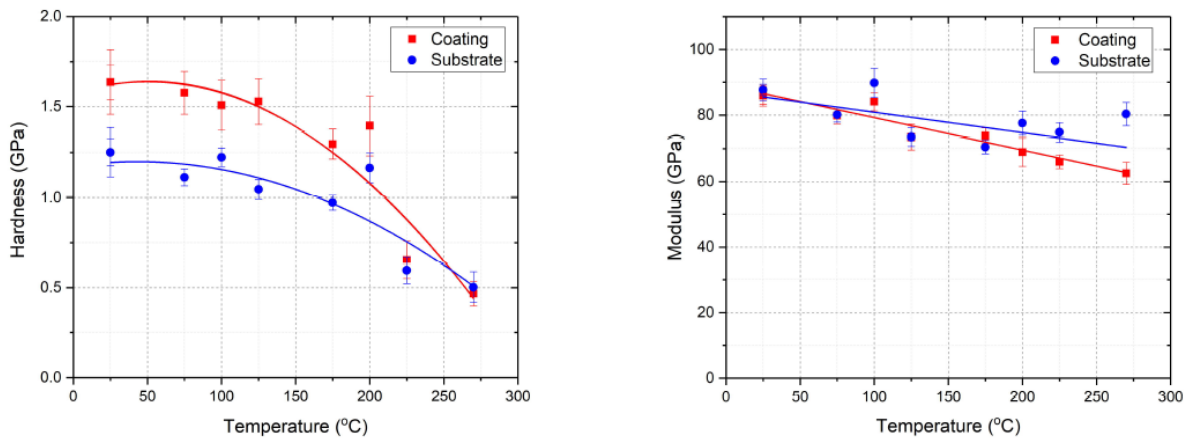


Kuva 9. a) Korkean lämpötilan insitu-SEM-nanoindentaatiomittausjärjestelmä erillisellä näyttö- ja kärjen lämmityksellä, b) SEM-kuva pyramidinmuotoisesta mittauskärjestä näytteen (poikkileikkaus) päällä ennen indentaatiota, c) mittausjäljet pinnoitteessa ja d) mittausjäljetpohjamateriaalissa.

Kylmäruiskutetun Al2024 -pinnoitteen ja Al2024-pohjamateriaalin kovuus ja kimmomoduuli lämpötilan suhteen on esitetty kuvassa 10. Molemmissa tapauksissa kovuus laskee hitaasti lämpötilaan ~200°C asti ja sen jälkeen tippuu voimakkaammin. Lähtötilanteessa, huoneenlämpötilassa, pinnoitteella on pohjaa suurempi kovuus johtuen pinnoitustapahtuman aikana tapahtuneesta suuresta muokkautumisesta ja muokkauslujittumisesta. Lämpötilan kohotessa kovuuden lasku on voimakkaampaa pinnoitteella johtuen pienemmästä raekoosta ja uudelleenkitäytymisestä korkeammassa lämpötiloissa.

Pinnoitteen ja pohjan kimmomoduulit puolestaan olivat samaa luokkaa lähtötilanteessa, kuva 10. Lämpötilan kasvaessa kimmomoduuli laskee lineaarisesti ja se on voimakkaampaa pinnoiteellaverrattuna pohjamateriaalin käyttäytymiseen mutta ovat melko lähellä toisiaan. Pinnoitteen hieman alhaisemmat kimmomoduulin arvot johtunevat mikrorakenteen hienommosta raerakenteesta ja sen vaikutuksesta. Voidaan kuitenkin todeta, että pinnoitteen korkeanlämpötilan mekaaniset ominaisuudet ovat hyvin lähellä vastaavan umpiaineen ominaisuuksia, mikä lisää pinnoitteiden potentiaalia korjauspinnoituksessa myös eri lämpötiloissa.

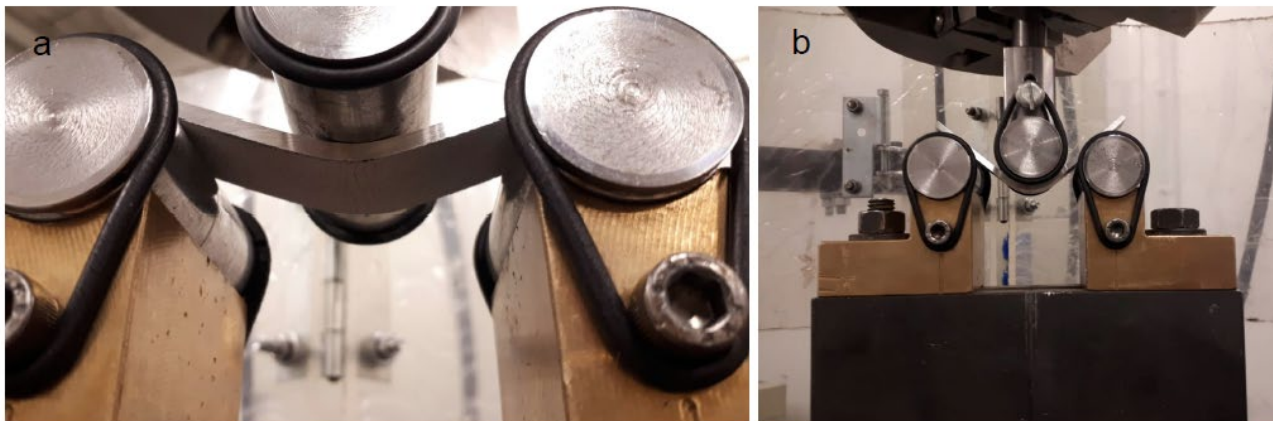




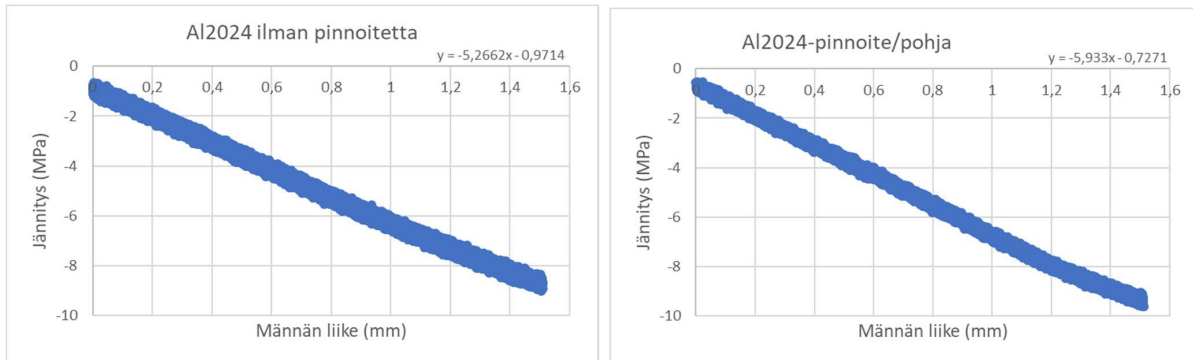
Kuva 10. Kylmäruiskutetun Al2024 -pinnoitteen ja Al2024-pohjamateriaalin kovuus ja kimomoduuli lämpötilan suhteen. Mittaukset on tehty insitu-nanoindentaatiomittauksina.

### Taivutustestit

Taivutuskokeet tehtiin kolme-pistetaivutuksena mekaanisella aineenkoetuslaitteella, kuva 11. Näytteet taivutettiin kuvan 9b verran. Taivutusnopeus pidettiin 1 mm/min ja mittausväli oli 0.005 s. Neljä rinnakkaista näytettä testattiin sekä kylmäruiskutetusta Al2024 - pinnoitteesta (400°C/40bar) että Al2024-umpiainemateriaalista. Näyte koko oli 20 x 100 mm. Testin aikana mitattiin jännitystä, liikettä, ja näiden perusteella analysoitiin pohjan ja pinnoite-pohjasysteemin ominaisuudet sekä laskennallisesti pinnoitteen ominaisuudet. Taivutusdatasta analysoitiin elastisen muutoksen alueelta taivutusmoduulit umpiaineelle, pinnoite-pohjasysteemille ja pinnoitteelle sekä plastisen muutoksen alueelta murtovetolujuus umpiaineelle ja pinnoite-pohjasysteemille. Kuvassa 12 on esitetty esimerkkinä jännitys-liike -kuvaajat elastiselta alueelta, josta taulukon 2 mukaiset tulokset on laskettu.



Kuva 11. Kolme-pistetaivutus vetokoneella.



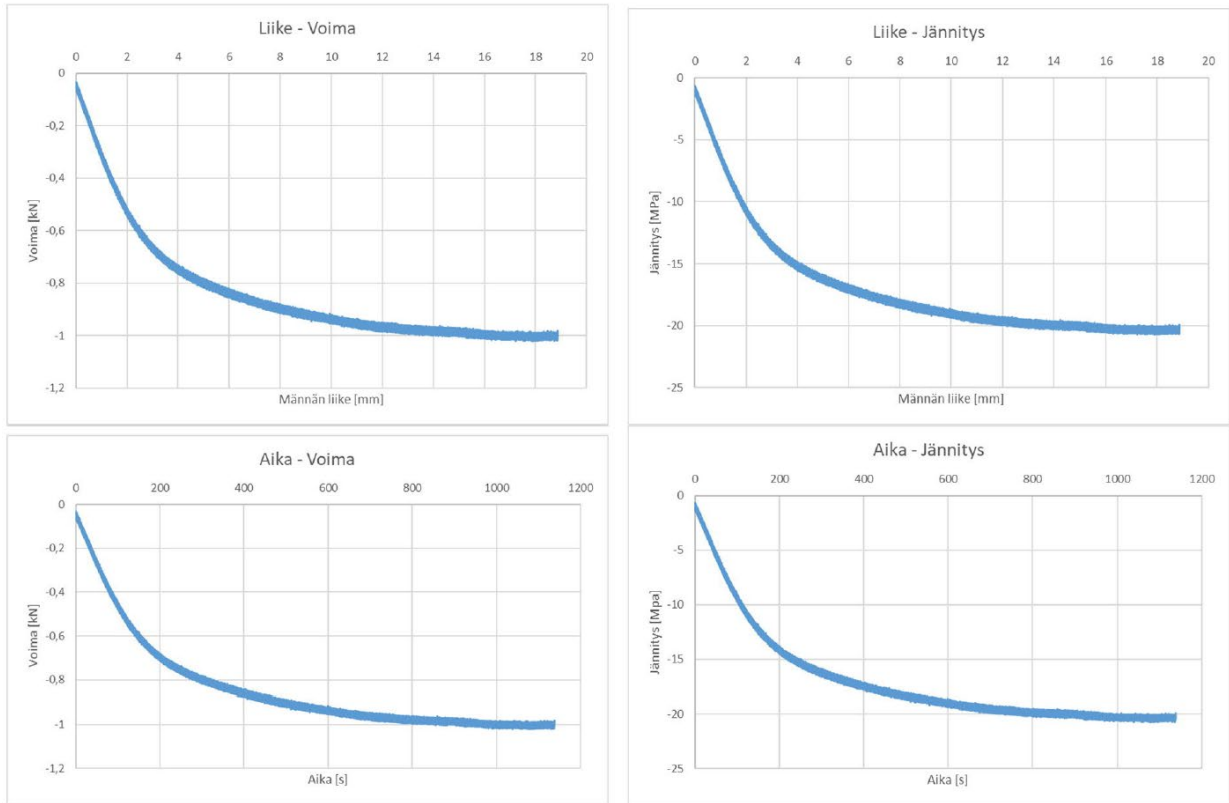
Kuva 12. Esimerkki taivutustestidatan analysoinnista. Elastisen alueen jännitys männän liikkeen funktiona a) Al2024-umpiaine ja b) CS Al2024 -pinnoite Al2024-pohjan päällä.

Neljälle rinnakkaiselle Al2024-umpiaineelle sekä CS Al2024 -pinnoite-pohjasysteemille ja näiden perusteella lasketuille CS Al2024 -pinnoitteelle lasketut taivutusmoduulit on esitetty taulukossa 2. Pinnoite-pohjasysteemin taivutusmoduuli on hieman vastaavaa umpiainetta korkeampi ja erityisesti hyvä tulos saatiin pinnoitteelle, jonka taivutusmoduuli on selkeästi korkeampi kuin umpiaineen. Tämä tukee kylmäruiskutetun pinnoitteen hyviä, ainakin umpiainetta vastaavia ominaisuuksia. Taivutustesteissä käytettiin CS Al2024 -pinnoite4 (400°C/40bar) vastaavia näytteitä, koska näiden ominaisuudet olivat parhaimmat nanoindentatiomittauksissa.

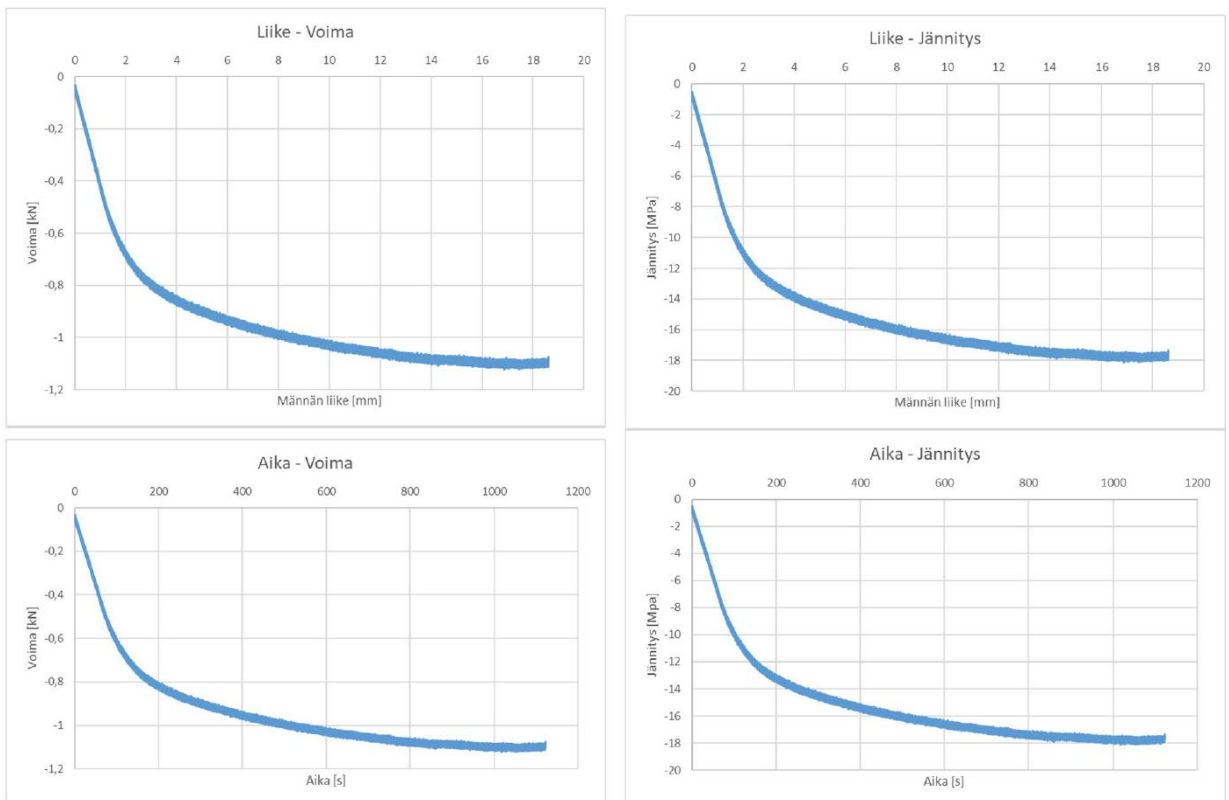
Taulukko 2. Taivutustestitulokset.

Näyte	Taivutusmoduuli (MPa)	Taivutusmoduuli	Taivutusmoduuli	Paksuus (mm)	Rule of mixtures (MPa*mm)
<b>Al2024 umpiaine</b>		<b>Keskiarvo (MPa)</b>	<b>Keskihajonta (MPa)</b>		
1	5,26	5,40	0,211	2480	13042,82
2	5,27			2480	13060,18
3	5,70			2480	14148,15
4	5,35			2480	13269,98
<b>CS Al2024 pinnoite-pohja</b>		<b>Keskiarvo (MPa)</b>	<b>Keskihajonta (MPa)</b>		
1	5,51	5,75	0,276	2960	16295,39
2	5,51			2970	16377,47
3	6,03			2940	17738,49
4	5,93			2990	17739,67
<b>CS Al2024 pinnoite</b>		<b>Keskiarvo (MPa)</b>	<b>Keskihajonta (MPa)</b>		
1	6,78	7,53	0,956	480	
2	6,77			490	
3	7,81			460	
4	8,76			510	

Näytteet taivutettiin reilusti, jotta voitiin analysoida murtovetolujuus (UTS) sekä myös pinnoitteen tartuntaa pohjaansa että pinnoitteen sisäisen koheesion käyttäytymistä. Kuvassa 13 on esitetty tulokset Al2024 -umpiaineelle ilman pinnoitetta männän liike voiman ja jännityksen suhteen sekä aika voiman ja jännityksen suhteen. Vastaavasti tulokset CS Al2024 -pinnoitteelle Al2024-pohjan päällä on esitetty kuvassa 14.



Kuva 13. Al2024 -umpiaineen taivutuskäyttäytyminen elastisella ja plastisella alueella.



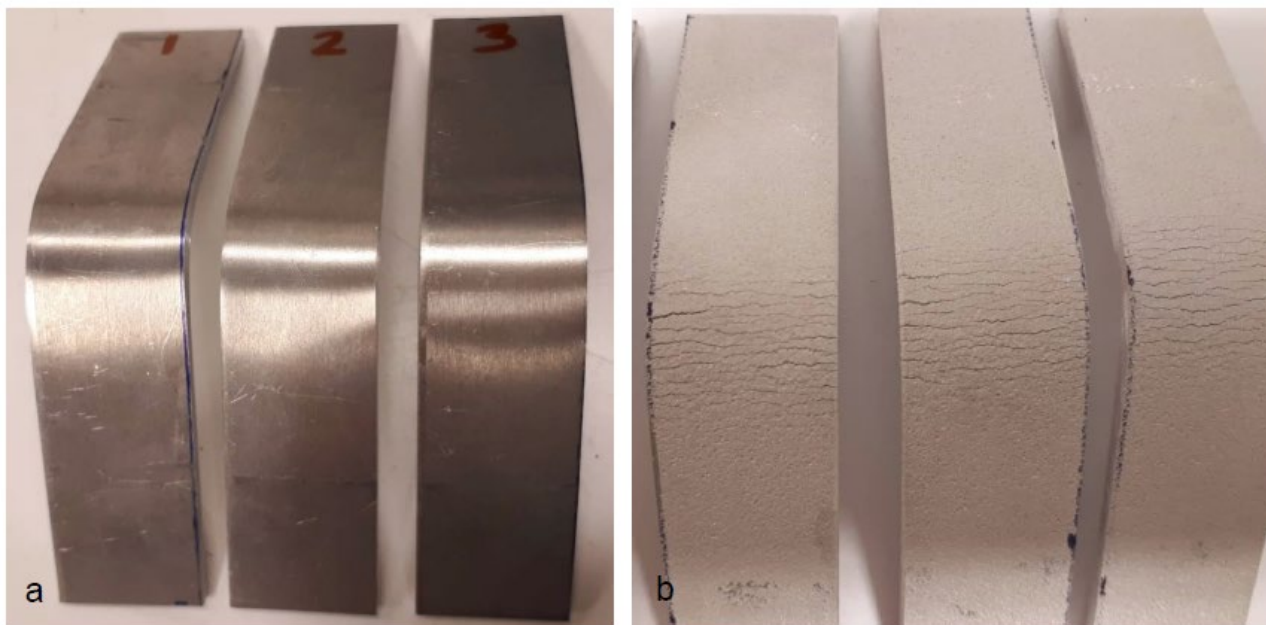
Kuva 14. CS Al2024 -pinnoite-pohjasysteemin taivutuskäyttäytyminen elastisella ja plastisella alueella.

Taivutusdatan perusteella Al2024-umpiaineelle ja CS Al2024 -pinnoitteelle Al2024-pohjanpäällä laskettiin murtovetolujuudet taivutuksessa. Tulokset on esitetty taulukossa 3. Pinnoitepohjasysteemillä on hieman alhaisempi murtovetolujuus kuin vastaavalla umpiaineella mutta arvot ovat melko lähellä toisiaan, joten voidaan todeta, että pinnoitepohjasysteemi toimii lähes umpiaineen tavoin. Voimakkaassa taivutuksessa kuitenkin havaittiin pinnoitteen pinnassa murtumia (kuva 15 ja kuva 16). Pinnoitteeseen muodostui murtumia taivutussuunnassa mutta pinnoitteen irtoamista ei havaittu, mikä kuvastaa riittävää tartuntaa pinnoitteen ja pohjan välillä. Umpiainenäytteissä ei havaittu murtumia pinnassa taivutusten jälkeen.

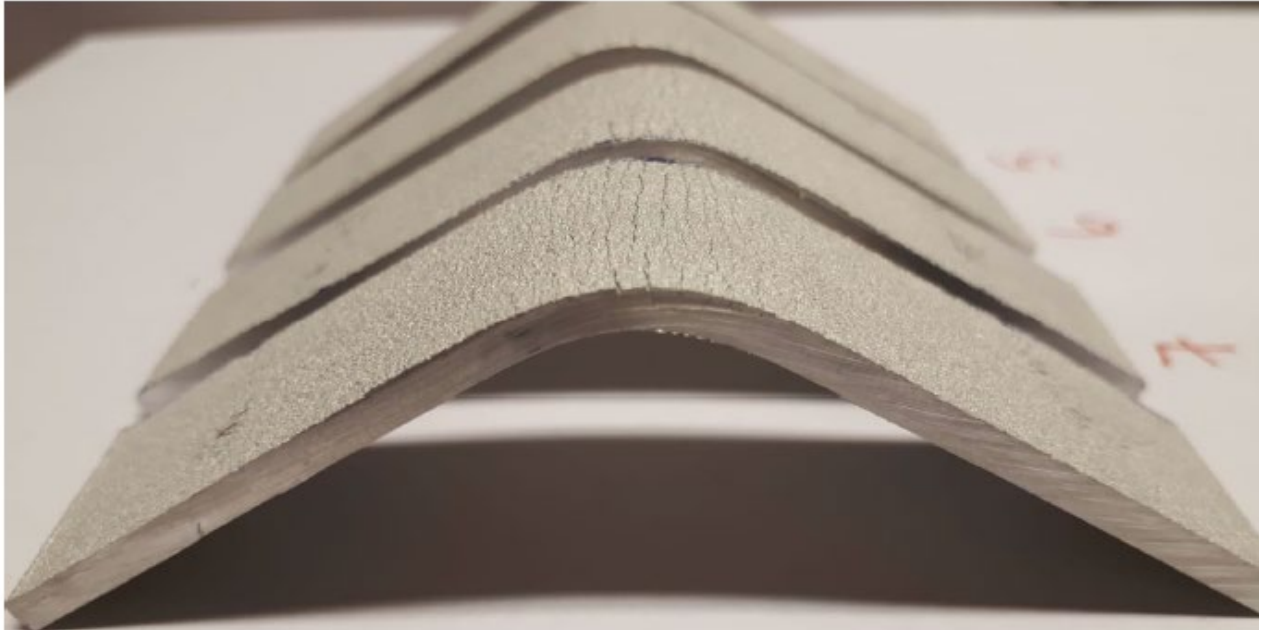
Taulukko 3. Murtovetolujuustulokset taivutuksessa.

Näyte	Murtovetolujuus (MPa) taivutuksessa		
<b>Al2024 umpiaine</b>		<b>Keskiarvo (MPa)</b>	<b>Keskihajonta (MPa)</b>
1	20,4	<b>20,58</b>	<b>0,171</b>
2	20,8		
3	20,6		
4	20,5		
<b>CS Al2024 pinnoite-pohja</b>		<b>Keskiarvo (MPa)</b>	<b>Keskihajonta (MPa)</b>
1	18,0	<b>18,08</b>	<b>0,171</b>
2	17,9		
3	18,3		
4	18,1		

Kuvassa 15 on esitetty taivutusnäytteet testin jälkeen sekä kuvassa 16 kylmäruiskutettu Al2024-pinnoite Al2024-pohjan päällä taivutuksen jälkeen sivusta tarkasteltuna.



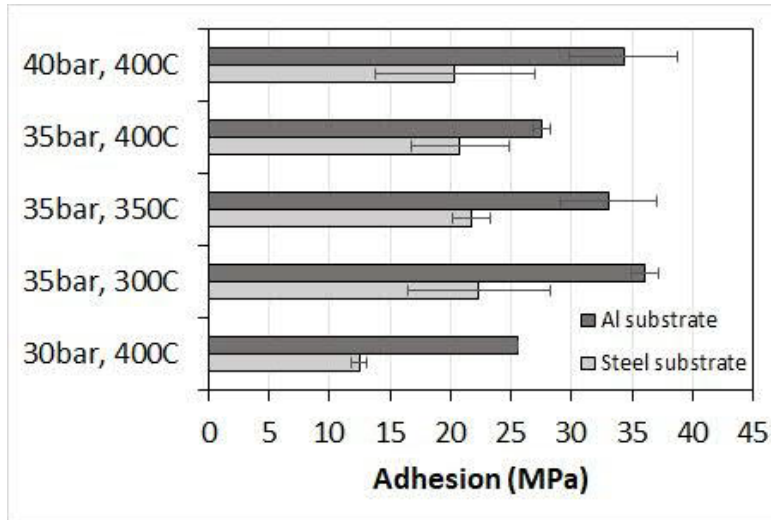
Kuva 15. Näytteet taivutuksen jälkeen a) Al2024-umpiainenäytteet ja b) CS Al2024 -pinnoitenäytteet.



Kuva 16. Näytteet sivuprofilista kuvattuna. Kylmäruiskutetut Al2024 -pinnoitteet Al2024-pohjan päällä taivutuksen jälkeen.

### Tartuntamittaukset

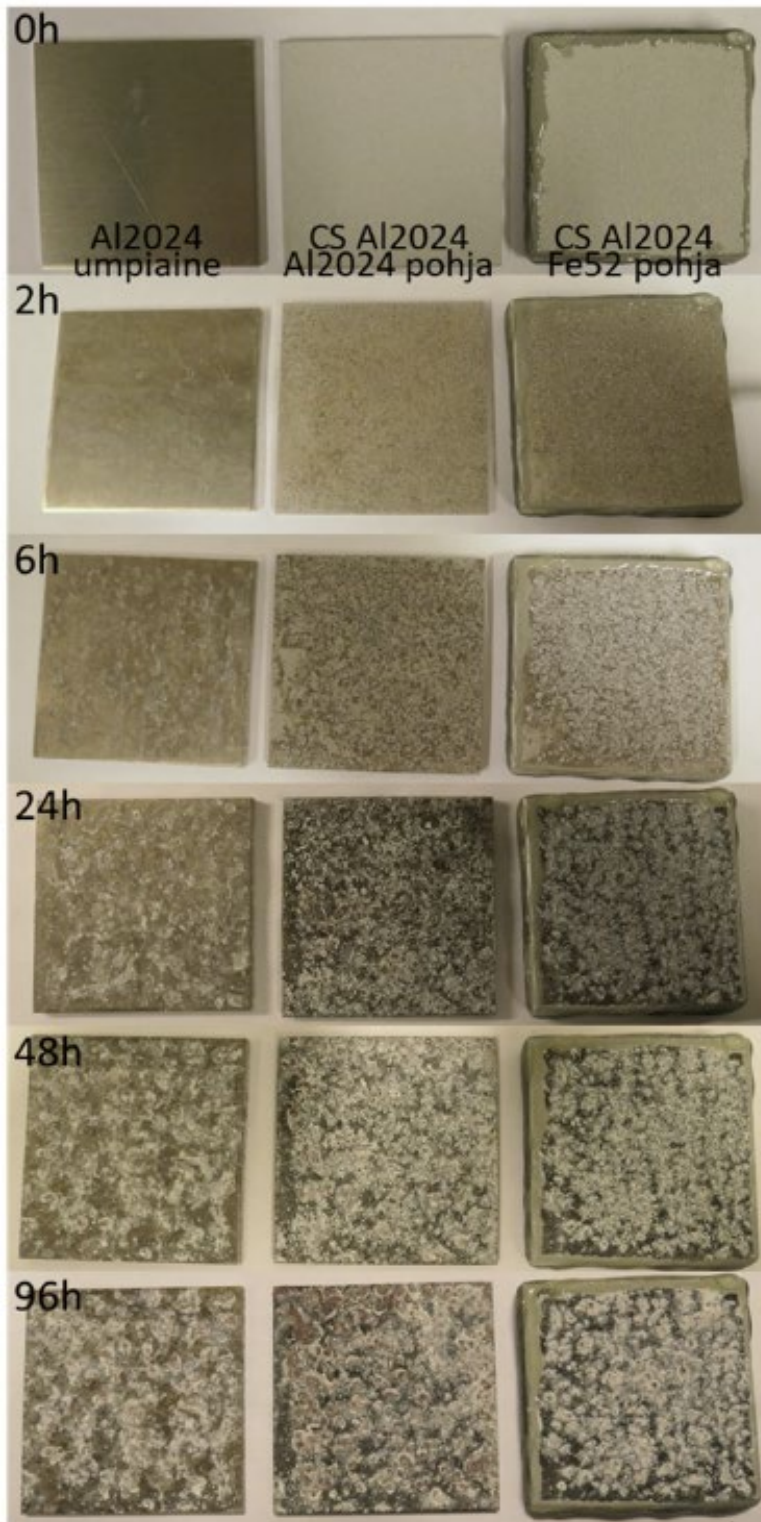
Taivutustestit osoittivat, että kylmäruiskutetun Al2024-pinnoitteen tartunta vastaavan pohjan päällä on hyvä, koska pinnoite ei irronnut pohjastaan voimakkaan taivutuksen jälkeenkään. Kuvasta 16 nähdään, että taivutuksen jälkeen pinnoitteessa on vain murtumia muttei irtoamista. Taivutuksessa plastiseen alueeseen asti, jos ei ole irtoamista havaittavissa, voidaan todeta tartunnan olevan erittäin hyvä. Valitettavasti tartuntatestejä ei päästy tekemään Al2024-pinnoitteille vallitsevan pandemian takia mutta voidaan olettaa Al6061-pinnoitteiden käyttäytyvät samankaltaisesti kuin Al2024-pinnoitteet, koska mekaaniset ominaisuudet ovat lähellä toisiaan sekä pinnoitteen valmistus ja pohjan esikäsitteilyt (raepuhallus) on tehty molemmilla pinnoitemateriaaleilla vastaavalla tavalla. Al6061-umpiaineen kimmomoduuli on 68.9 GPa ja kovuus 107 Vickers ja Al2024-umpiaineen vastaavasti 73.1 GPa ja 137 Vickers (ASM Aerospace specifications). Kylmäruiskutettujen Al6061-pinnoitteiden tartuntalujuudet eri pinnoitusparametreja käyttäen on esitetty kuvassa 17. Nämä mittaukset tehtiin Roomassa (Sapienzan yliopisto, Rooma, Italia). Kylmäruiskutetun Al6061-pinnoitteen tartunta alumiinin päällä on noin 35 MPa, mikä on ihan kohtuullinen tartuntalujuus. Kylmäruiskutetut Al2024-näytteet ovat valmiina tartuntatesteihin, joten ne voidaan suorittaa projektin päättymisen jälkeen, kun se on taas mahdollista.



Kuva 17. Kylmäruiskutettujen Al6061-pinnoitteiden tartuntalujuudet.

### Suolasumualtistus

Kylmäruiskutettujen pinnoitteiden korroosionkäyttäytymistä määritettiin suolasumualtistuksella standardin ASTM B117 mukaisesti. Testauksessa käytettiin 5%NaCl-liuosta, jota sumutettiin tasaisesti koko testiajan suolasumukammioon. Testilämpötila oli 35C ja kokonaiskestoaika 96h (4 vrk). Testaukseen valittiin kylmäruiskutettu Al2024-pinnoite valmistettuna 400C/40bar -parametreilla sekä vastaava umpiainemateriaali referenssinä. Näytteet olivat CS Al2024-pinnoite Al2024-pohjan päällä, CS Al2024-pinnoite Fe52-pohjan päällä sekä Al2024-umpimateriaalinäyte. Kylmäruiskutettu pinnoite valmistettiin kahden eri pohjamateriaalin päälle, jotta voitiin tarkastella myös läpimenevää huokoisuutta Fe52-pohjan päältä sekä pinnoite-pohjasysteemin käyttäytymistä pinnoitetta itseään vastaavan materiaalin päällä. Kuvassa 18 on näytteet eri altistusajojen jälkeen kuvattuna ylhäältä visuaalista tarkastelua varten. Kaikissa pinnoissa on havaittavissa samanlaisia altistusjälkiä eri altistusajojen jälkeen. Kaikkiin pintoihin muodostui samankaltainen korroosiotuotekerros ja tämän perusteella voidaan todeta, että kylmäruiskutetut Al2024-pinnoitteet käyttäytyivät samalla tavalla kuin vastaava Al2024 umpiainemateriaali.



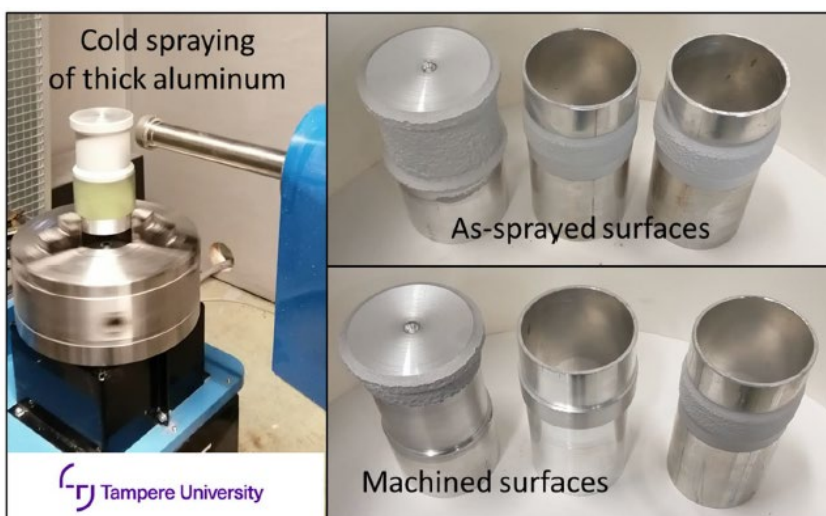
Kuva 18. Suolasumualtistetut näytteet ennen testiä (0h), 2h, 6h, 24h, 48h ja 96h altistuksen jälkeen. Vasemmalla on Al2024-umpiaine toimitustilassa, keskellä kylmäruiskutettu Al2024 (CS Al2024) -pinnoite Al2024-pohjan päällä ja oikealla kylmäruiskutettu Al2024 (CS Al2024) -pinnoite mustan raudan (Fe52) päällä.

### 3. Hyödyntämissuunnitelma

Umpiainetta vastaavat ominaisuudet tekevät kylmäruiskutetuista pinnoitteista potentiaalisia pinnoiteratkaisuja erilaisiin materiaalikorjausta vaativiin kohteisiin. Tässä tutkimuksessa Al2024-materiaalista onnistuttiin valmistamaan tiiviitä, hyvien mekaanisten ominaisuuksien omaavia pinnoitteita, joiden ominaisuudet ovat lähellä vastaavaa Al2024-umpiainetta. Tämä puolestaan kuvastaa näiden pinnoitteiden käyttömahdollisuutta korjauskohteissa, joissa käytetään Al2024-materiaalia. Seuraava askel olisikin pinnoitteen testaaminen oikeassa sovelluskohteessa huomioiden sen asettamat vaadittavat ominaisuudet. Kylmäruiskutettu Al2024-pinnoite on osoittanut toimivuutensa, kun se on valmistettu optimoiduilla pinnoiteparametreilla laadukkaasta lähtöaineesta. Mekaaniset ominaisuudet niin makro- kuin mikro-tasolla tukevat pinnoitteen mahdollisuutta toimia mekaanista rasitusta omaavissa kohteissa. Kulumiskestävyyttä ei tutkittu tässä projektissa mutta mekaanisten ominaisuuksien perusteella sen on mahdollista olla vastaavan umpiaineen luokkaa. Tätä tulisi tutkia seuraavassa vaiheessa huomioiden sovelluskohteen kulumisympäristön ja -mekanismit.

Kylmäruiskuttamalla valmistettiin laadukkaita pinnoitteita myös Al6061- ja SS316L -materiaaleista vastaavien materiaalien päälle. Korjauspinnoitus on mahdollista myös näillä materiaaleilla kohteissa, joihin ne soveltuvat. Toisaalta Al7075- ja Ti6Al4V -materiaalien kohdalla tarvitaan lisätutkimusta pinnoiteominaisuuksien parantamiseksi. Nämä materiaalit osoittautuivat haastaviksi. Pinnoitteet valmistettiin onnistuneesti mutta ominaisuudet eivät olleet vastaavien umpiaineiden tasolla. Tutkimus osoitti, että jauhetta tulisi vielä optimoida, jotta saadaan parannettua pinnoitteen ominaisuuksia ja tästä voisi keskustella jauhevalmistajien kanssa. Toisaalta kylmäruiskutettujen pinnoitteiden ominaisuuksia voidaan parantaa myös jälkikäsittelyillä kuten lämpökäsittelyillä mutta näitä ei tutkittu tässä tutkimuksessa.

Ainetta lisäävä valmistus on myös yksi kylmäruiskutuksen mahdollisuuksista mutta se on vielä melko uusi tutkimusalue ja vaatisi lisätutkimusta. Tämä mahdollistaisi komponenttien valmistamisen pelkästään kylmäruiskutusta käyttäen yhdessä jälkikoneistuksen kanssa, mikä lisää menetelmän hyödyntämismahdollisuutta. Kuvassa 19 on esimerkkinä paksujen pintojen valmistamisesta ja jälkikoneistuksesta kylmäruiskutettu Al-pinnoite Al-putken päällä.



Kuva 19. Esimerkki paksujen pintojen valmistamisesta kylmäruiskuttamalla.

Seuraavassa on esitetty muutama esimerkki maailmalta kylmäruiskutuksen käytöstä korjauksessa ja sen soveltuvuudesta. COC Aerospacellä oli tarve F-5E/F -laskutelineiden osien korjaamiselle kuten männät ja sylinterit. Korjaukset tehty MOOGin toimesta kylmäruiskuttamalla standardin MIL-STD-3021 mukaan ja niillä on sertifikaatit MIL-STD-3012 ja AS9100 Rev 'C'.

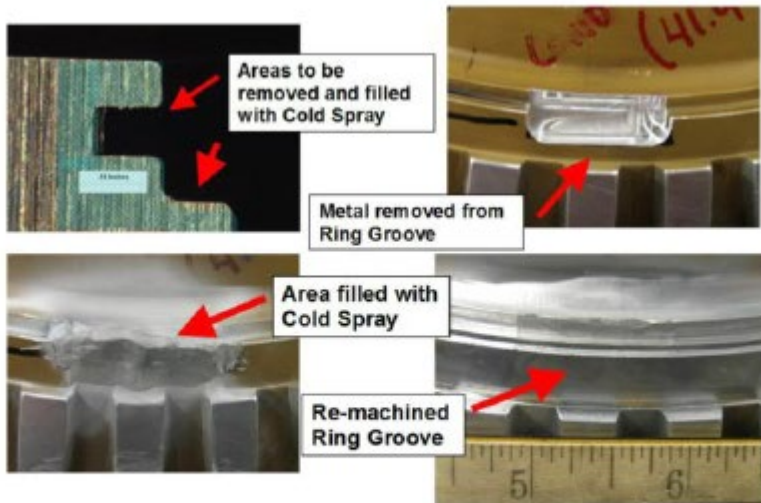




[1] Cold spray Repair, COC Aerospace, <http://www.coc-aerospace.com/portfolio-item/case-study-1/>



[2] Esimerkkinä F/A-18 superhornetin AMADin vaihdelaatikon korjaus kylmäruiskuttamalla (vasemmalla tilanne ennen korjausta ja oikealla korjauksen jälkeen). NAVAIR FRCSW North Island Cold Spray Implementation Team, <https://www.secnav.navy.mil/innovation/Pages/2016/05/FRCSWColdSpray.aspx>

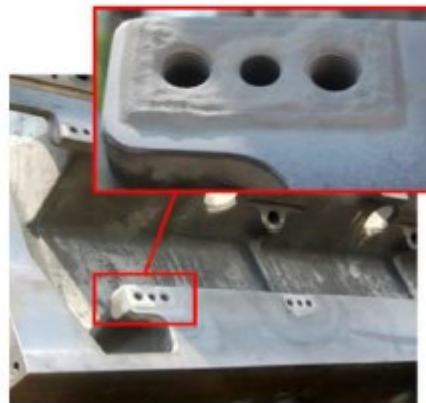


7 Repair of helicopter aluminium mast support



As-Received → Pre-Machined → Cold Sprayed → Finish Machined

9 Magnesium gearbox repair by portable cold spray



[3] V. Champagne, D. Helfritsch, Critical Assessment 11: Structural repairs by cold spray, Materials Science and Technology, 31 (6) 2015, 625-634, doi:10.1179/1743284714Y.0000000723

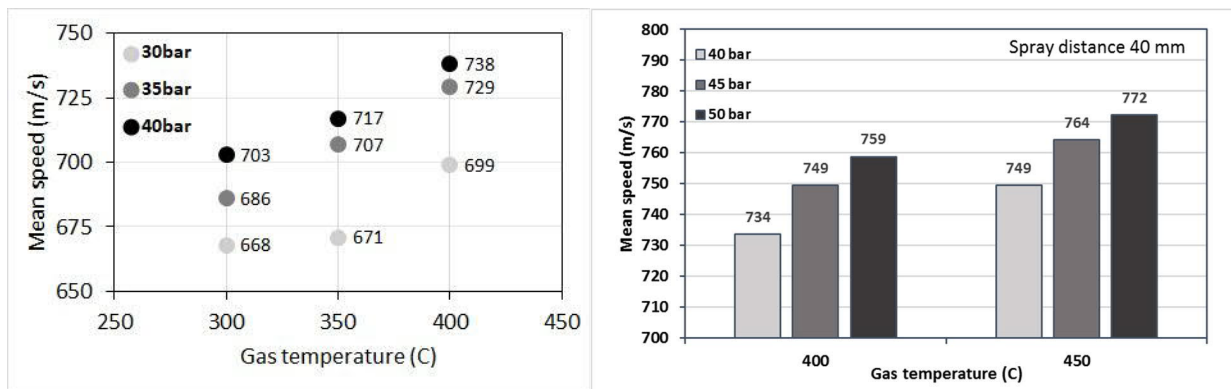
#### 4. Yhteenveto

Projektissa "Kylmäruiskutuksen käyttö vaativassa materiaalikorjauksessa" keskityttiin kylmäruiskuttamalla valmistettuihin pinnoitteisiin ja niiden ominaisuuksiin, jotta voitiin arvioida menetelmän soveltuvuutta korjauspinnoitukseen ja pinnoitteiden suorituskykyä. Tutkimuksessa keskityttiin alumiinipohjaisiin materiaaleihin (Al2024, Al6061, Al7075), titaaniseokseen (Ti6Al4V) ja ruostumattomaan teräkseen (SS316L). Puolustusvoimien (edustajana Arttu Laaksonen) kiinnostus oli erityisesti Al2024-, Al7075- ja Ti6Al4V -materiaaleissa. Al6061-materiaali valittiin esitesteihin muiden alumiinipohjaiset seosten tueksi ja SS316L edustamaan kovempaa pinnoitemateriaalia. Kaikki pinnoitteet valmistettiin itseään vastaavan ma-

teriallin umpiaineen päälle, koska tutkimuksessa keskityttiin materiaalikorjaukseen ja sen mahdollisuuksiin.

### Prosessioptimointi

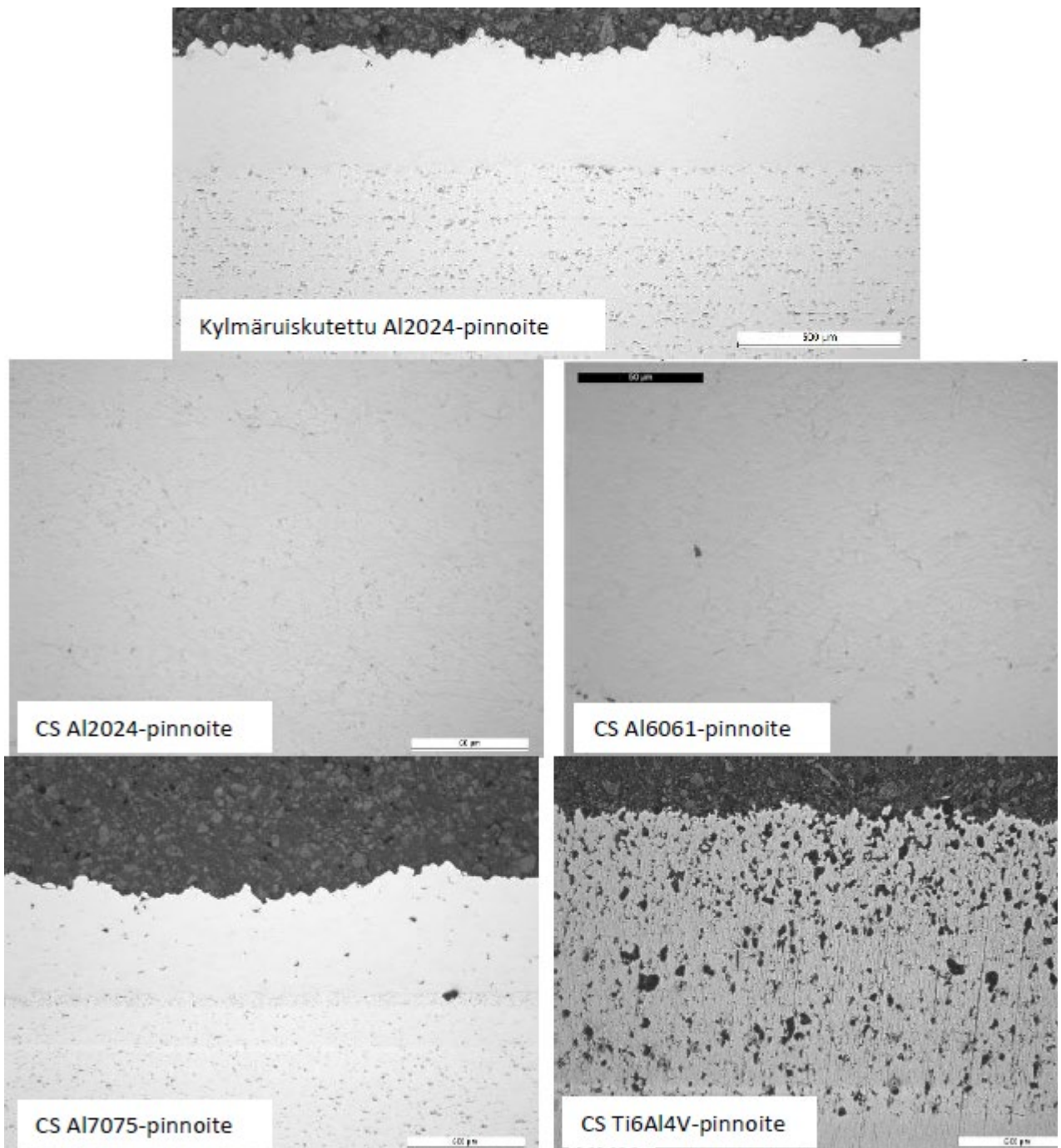
Eri pinnoitemateriaalien kylmäruiskutusprosessin optimoinnissa käytettiin avuksi diagnostiikkaa, jossa online-monitoroinnissa käytettiin HiWatch-HR2 -kameraa partikkelien nopeuden ja koon määrittämisessä pinnoitusetaisyydeltä kaasu-jauhesuihkusta. Kyseinen kamera on optimoitu kylmäruiskutusprosessiin, jossa on käytössä suuret partikkelinopeudet ja kohtuullisen pienet partikkelikoot. Tutkimuksessa käytössä ollut kylmäruisku PCS-100 oli uusi ja se lisäsi prosessimonitoinnin tarvetta, jotta saatiin kokonaiskäsitys laitteiston mahdollisuuksista. Diagnostiikka on hyvä apuväline prosessioptimoinnissa mutta sillä ei voi pelkästään tehdä päätelmiä optimaalisista pinnoitusolosuhteista mutta sitä voi käyttää tukena ja laadunvarmistuksena. Kun optimaaliset pinnoitusparametrit on löydetty, toistettavuutta voidaan analysoida diagnostiikan avulla eri pinnoitustapahtumien välillä. Kuvassa 20 on esitetty esimerkkinä Al6061- ja Al2024 -jauheiden mittaustulokset eri pinnoitusparametreja käyttäen. Yhteenvedona partikkelinopeuksista voidaan todeta, että Al2024-jauheelle saatiin nopeudet 670 – 780 m/s, Al7075-jauheelle 670-680 m/s, Ti6Al4V-jauheelle 655 m/s, Al6061-jauheelle 670-740 m/s ja SS316L-jauheelle 600-680 m/s. Partikkelinopeudet ja niiden riittävät arvot pinnoitteen muodostumisen kannalta ovat materiaalikohtaiset ja siksi ruiskutusikkuna onnistuneelle pinnoitukselle tulee optimoida materiaalikohtaisesti.



Kuva 20. Partikkelinopeudet pinnoituksessa käytetyn esilämmityksen ja paineen suhteen a) Al6061-jauheelle ja b) Al2024-jauheelle.

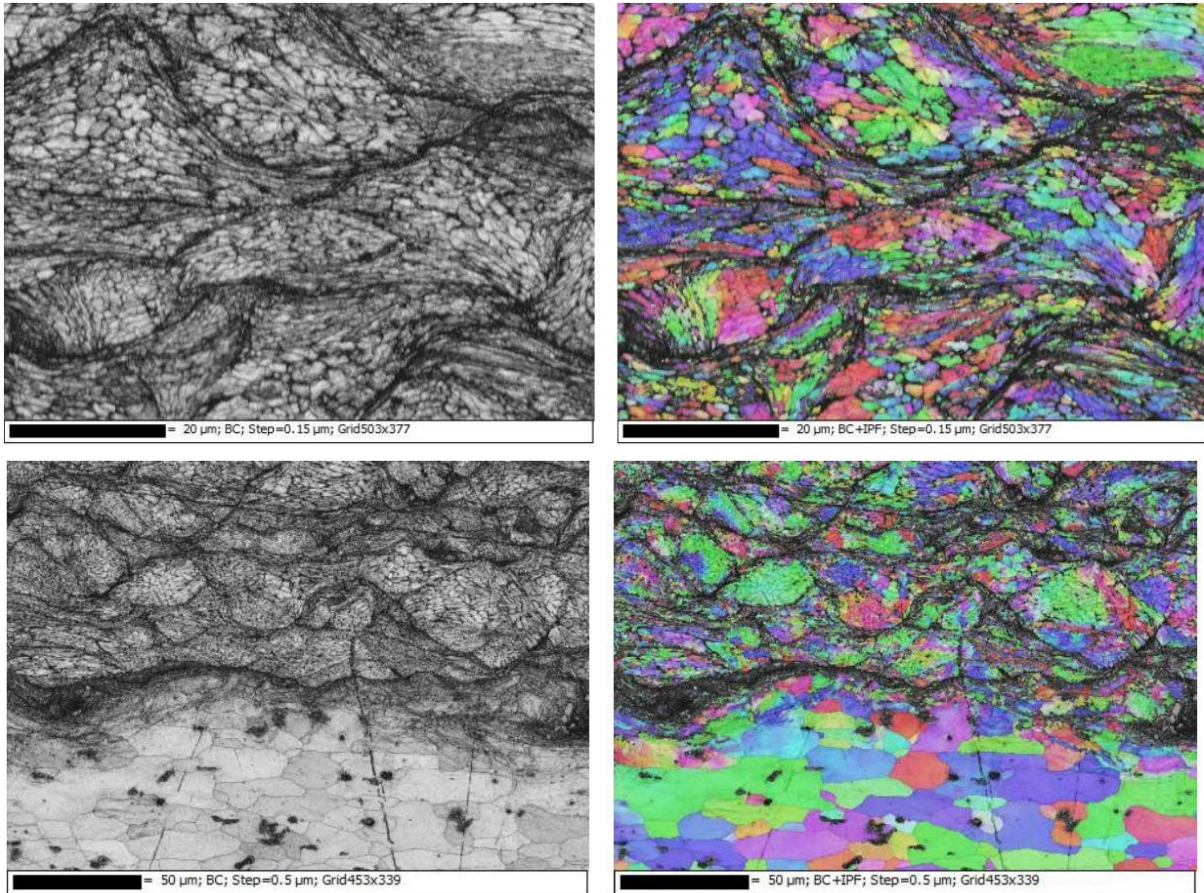
### Rakenne

Pinnoitusparametrit vaikuttavat pinnoitteen muodostumiseen ja ominaisuuksiin kylmäruiskutuksessa. Tässä tutkimuksessa onnistuttiin valmistamaan täysin tiiviitä pinnoitteita ja voimakkaasti muokkautuneita Al-pinnoitteita. Kuvassa 21 on esimerkkinä CS Al2024-, Al6061-, Al7075- ja Ti6Al4V -pinnoitteet. Kylmäruiskutetut Al2024- ja Al6061 -pinnoitteet ovat täysin tiiviitä, kun taas CS Ti6Al4V -pinnoite sisälsi huokoisuutta. Jauheen optimoinnilla sekä mahdollisilla pinnoitteen jälkikäsittelyillä voidaan rakennetta saada tiiviimmäksi mutta se vaatii lisätutkimusta. Puolestaan CS Al7075 -pinnoite on melko tiivis. Aiemmin vastaavasta materiaalista ei ole onnistuttu valmistamaan pinnoitetta keskipaineisella kylmäruiskulla, joten tämän tutkimuksen tulokset ovat potentiaalisia ja kannustavat jatkamaan kehitystyötä Al7075-pinnoitteiden valmistamisessa.



Kuva 21. Kylmäruiskutettujen pinnoitteiden rakenteet kuvattuna optisella mikroskoopilla.

Erytysen onnistuneesti saatiin valmistettua Al2024-pinnoitteet ja sen takia lisätutkimukset keskittyivät näihin pintoihin. Voimakas muokkautumista sekä pinnoitteen ja pohjan rajapinta tarkasteltiin EBSD-analyysin avulla, josta esimerkkinä kuva 22. Partikkelien muokkautuminen ja partikkelien sisäisten rakeiden muokkautuminen on erityisesti keskittynyt partikkelin rajapinnoille, mikä mahdollistaa hyvän tartunnan partikkelien välillä.



Kuva 22. Esimerkkinä EBSD-analyysi CS Al2024-pinnoitteelle Al2024-pohjan päällä. Voimakkaasti muokkautunut rakenne.

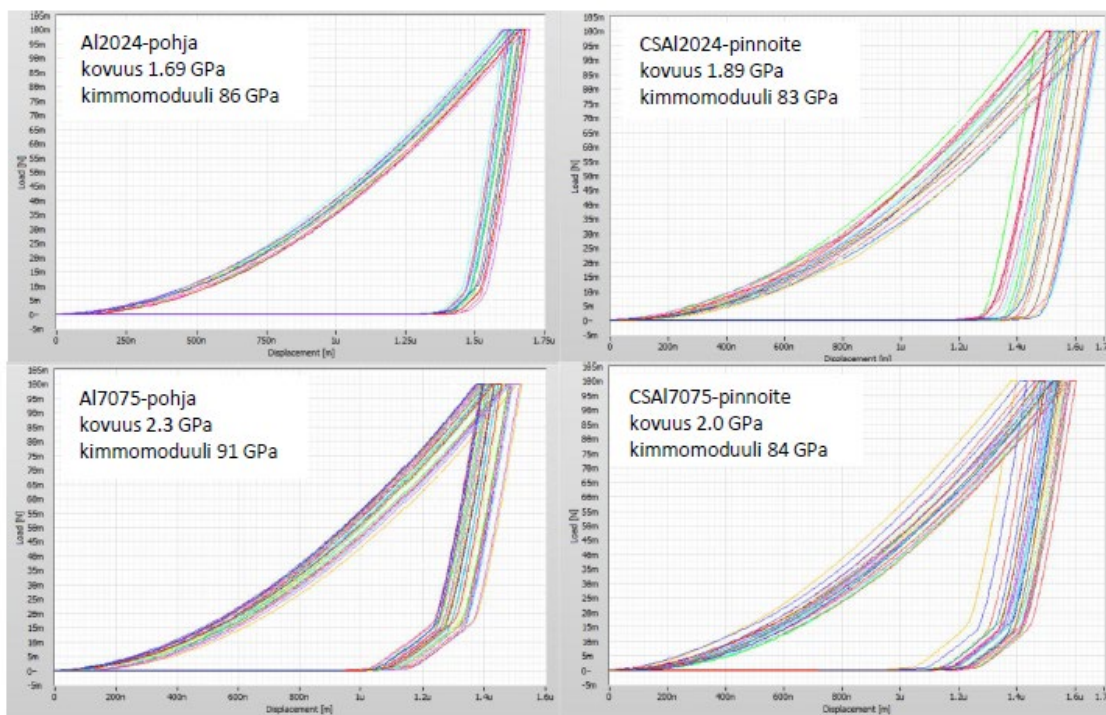
### Mekaaniset ominaisuudet

Pinnoitteiden ja umpiaineiden mekaanisista ominaisuuksista tarkasteltiin mikrokovuutta, tartuntalujuutta, nanokovuutta, kimmomoduulia ja taivutusmoduulia. Pinnoitteen ollessa voimakkaasti muokkautunut ja rakenteeltaan tiivis, pinnoitteen kovuus on yleensä vastaavaa umpiainetta korkeampi (tai samalla tasolla) muokkauslujittumisen seurauksena. Kuvassa 23 on esitetty yhteenvedo mikrokovuusmittauksista eri pinnoite- ja pohjamateriaaleille.

Pinnoite	Pohja	HV <sub>0.3</sub>	
CS Al2024	Al2024	130±8	Tiivis rakenne; umpiaineen kaltainen kovuus
Al2024 umpiaine	-	129±2	
CS Al7075	Al7075	132±6	Pinnoitteen valmistaminen onnistuu; haastava materiaali; potentiaalia
Al7075 umpiaine	-	169±2	
CS TiAlV	TiAlV	224±60	Tarvitaan vielä lisäkehitystä; rakenteessa huokoisia; hajontaa laadussa
TiAlV umpiaine	-	320±5	
CS 316L	SS316L	273±32	Tiivis rakenne; muokkauslujittunut
SS316L umpiaine	-	162±5	

Kuva 23. Pinnoitteiden ja vastaavien umpiaineiden (pohjamateriaalien) mikrokovuudet ja niiden keskihajonnat.

Materiaalien pienemmän mittakaavan mekaanisia ominaisuuksia tarkasteltiin insitu-SEM-nanoindentaation avulla. Kylmäruiskutettujen Al2024-pinnoitteiden nanokovuus ja kimmomoduuli ovat hyvin lähellä vastaavaa umpiainetta, mikä osoittaa kylmäruiskutuksen olevan soveltuva menetelmä materiaalin valmistukseen. Kylmäruiskutetun Al7075-pinnoitteen kovuus ja kimmomoduuli olivat puolestaan alhaisemmat kuin vastaavalla umpiaineella. Tähän vaikuttaa pinnoitteen rakenteessa olevat viat. Arvot ovat kuitenkin melko lähellä umpiainetta, joten potentiaalisuutta tällä materiaalilla on mutta lisäoptimointia tarvitaan. Tulokset on esitetty kuvassa 24. Kylmäruiskutetulla Al2024-pinnoitteen mekaaniset ominaisuudet (nanokovuus ja kimmomoduuli) olivat hyvin lähellä vastaavan Al2024-umpiaineen ominaisuuksia korotetussa lämpötilassa, mikä myös tukee menetelmän soveltuvuutta korkean suorituskyvyn pinnoitteiden valmistamisessa.



Kuva 24. Insitu-nanoindentaatiomittauskäyrät sekä kovuudet ja kimmomoduulit Al2024- ja Al7075 -pinnoitteille ja -umpiaineille.

Alumiinipinnoitteiden tartuntalujuus oli 35 MPa luokkaa vetokokeella määritettynä. Testit tehtiin Al6061-pinnoitteelle sekä Al2028- että Fe52 -pohjan päällä. Mittaukset tehtiin Roomassa (Sapienzan yliopistossa). Lisäksi taivutustestit tukevat pinnoitteen hyvää tartuntaa pohjaan, koska voimakkaassa taivutuksessa pinnoite ei irronnut pohjasta, ainoastaan pinnoitteessa oli halkeamia lopputilanteessa. Lisäksi rakennetarkastelu myös osaltaan tukee hyvää tartuntaa, kun katsotaan rajapintaa pinnoitteen ja pohjan välillä. Se on hyvin kiinnoleva eikä sisällä vikoja eikä epäjatkuvuuskohtia.

Al2024-umpiaineen taivutusmoduuliksi saatiin  $5.4 \pm 0.21$  MPa ja CS Al2024-pinnoitteen ja Al2024-pohjan taivutusmoduuliksi  $5.8 \pm 0.28$  MPa. Pinnoitteella pohjan päällä on pelkkää pohjaa parempi taivutusmoduuli, mikä kuvastaa pinnoite-pohjasysteemillä olevan parempi kuin pelkkä pohja. Lisäksi tulosten perusteella laskettiin pelkän pinnoitteen taivutusmoduuli huomioiden pohjan ja pinnoitteen paksuudet ja näin pinnoitteen arvoksi saatiin  $7.5 \pm 0.96$  MPa. Pinnoitteen taivutusmoduuli on suurempi kuin vastaavan umpiaineen, mikä osoittaa myös pinnoitteen parantavaa vaikutusta materiaalin käyttäytymiseen, kun tarkastellaan elastista taivutusaluetta. Tämä puolestaan kuvastaa, ettei pinnoite ainakaan heikennä väsymiskäyttäytymistä vaan ennemminkin tulisi parantamaan sitä.

## Korroosiokäyttäytyminen

Kylmäruiskutetun Al2024-pinnoitteen korroosiokäyttäytymistä testattiin suolasumuaaltistuksella ja verrattiin käyttäytymistä Al2024-umpiaineeseen. Pinnoite käyttäytyi samankaltaisesti kuin vastaava umpimateriaali suolasumuaaltistuksessa (5% NaCl-liuos). Tämän perusteella voidaan todeta, että pinnoitteet korroosio-ominaisuudet vastaavat umpiaineen vastaavia ominaisuuksia.

## Tutkimuksen tuottamat tieteelliset julkaisut ja muut mahdolliset raportit

1. Cold-Sprayed Stainless Steel Coatings: Process Optimization by Online Spray Monitoring, H. Koivuluoto, J. Larjo, G. Pulci, F. Marra, M. Trebala, S.-P. Hannula, RIPT9 konferenssi, esitelmä12/2019, Julich, Saksa
2. Cold-Sprayed Al6061 Coatings: Online Spray Monitoring and Influence of Process Parameters on Coating Properties, H. Koivuluoto, J. Larjo, Coatings, 10 (4) 2020, Open Access, tieteellinen julkaisu, doi:10.3390/coatings10040348
3. Cold spraying of aluminum alloys – Connection between particle in-flight velocities and microstructural details for process optimization, H. Koivuluoto, J. Larjo, M. Honkanen, M. Vippola, G. Mohanty, (koronapandemian takia ITSC2020 -konferenssi, 5/2020, Itävallassa peruttiin), abstrakti lähetetään ITSC2021 -konferenssiin, 5/2021, Quebec, Kanada. Lisäksi tästä on suunnitteilla tieteellinen julkaisu.