



UNIVERSITATEA TEHNICĂ “GHEORGHE ASACHI” din IAȘI
FACULTATEA DE MECANICĂ



TEZA DE DOCTORAT

**ÎMBUNĂȚIREA PROPRIETĂȚILOR DE REZISTENȚĂ MECANICĂ
ȘI UZURĂ A BLINDAJELOR ECHIPAMENTELOR MILITARE PRIN
METODE DE ACOPERIRE SUPERFICIALĂ**

- REZUMAT -

Coordonator științific:

Prof.univ.dr.ing. Corneliu MUNTEANU

Doctorand:

ing. drd. Ștefan ADRIAN

Iași 2025

CUPRINS

	Pag.	
Capitolul 1.	Stadiul actual al dezvoltării materialelor pentru blindajele echipamentelor militare	1
Capitolul 2.	Acoperiri superficiale realizate prin pulverizare la rece (Cold Spray)	3
Capitolul 3.	Obținerea acoperirilor prin CS pe substrat din oțel 4340	
3.1.	Mecanismul procesului de pulverizare la rece (Cold Spray)	5
3.2.	Parametrii de depunere	6
3.3.	Morfologia acoperirilor	8
3.4.	Analiza prin difracție de raze X	14
Capitolul 4.	Caracteristici mecanice convenționale ale acoperirilor Ni/CrC	
4.1.	Metode de testare aplicate pentru caracterizarea acoperirilor realizate prin Cold Spray	15
4.2.	Duritatea Rockwell C	15
4.3.	Microindentare Rockwell - standard ASTM E18	16
4.4.	Rezistență la micro zgârieturi - standard ASTM D7187	21
Capitolul 5.	Comportamentul la oboseala axială	
5.1.	Încercarea la tracțiune statică	26
5.2.	Încercarea la oboseală axială	27
5.3.	Comportamentul la oboseală al Probelor A – L	28
5.4.	Trasarea diagramei Wohler pentru probele testate la oboseală	39
Capitolul 6.	Caracteristici tribologice ale acoperirilor Ni/CrC depuse prin metoda Cold Spray	
6.1.	Analiza coeficienților de frecare pentru mișcări de translație	40
6.2.	Analiza coeficienților de frecare pentru mișcări de rotație	42
Capitolul 7.	Rezistența la coroziune a straturilor Ni/CrC depuse prin metoda Cold Spray	
7.3.	Rezultate experimentale obținute la testele de coroziune aplicate AISI 4340	46
7.4.	Rezultate experimentale obținute la testele de coroziune aplicate acoperirii Ni/CrC	48
7.5.	Interpretarea măsurătorilor electrochimice aplicate oțelului AISI 4340 și acoperirii Ni/CrC	49
Capitolul 8.	Concluzii și perspective	52
Bibliografie		

Capitolul 1. Stadiul actual al dezvoltării materialelor pentru blindajele echipamentelor militare

Conceptul de blindaj are origini vechi, fiind asociat cu nevoia de apărare și protecție a speciei umane încă din cele mai vechi timpuri. O definiție recentă, oferită de *Micul dicționar academic* (2010), descrie blindajul ca înveliș protector de plăci metalice al unui vas de război, tanc sau alt echipament militar, dar și ca material special pentru protecție sau înveliș de izolare [1].

Din perspectivă tehnică, protecția reprezintă ansamblul măsurilor constructive și tactice care urmăresc evitarea descoperirii și lovirii echipamentelor militare, dar și supraviețuirea acestora după un atac [3]. În ultimele decenii s-au înregistrat progrese importante în tehnologia blindajelor, vizibile prin reducerea masei acestora și creșterea performanțelor balistice [4]. Exemple istorice, precum tancul german King Tiger din cel de-Al Doilea Război Mondial, demonstrează legătura directă dintre nivelul de protecție, masa vehiculului și mobilitatea acestuia [5].

Evoluția blindajelor a fost strâns corelată cu dezvoltarea armelor și cu noile metode de procesare a materialelor. Apariția armelor reactive la explozibili, a materialelor compozite și a ceramicii, în ultimele 4–5 decenii, a determinat îmbunătățirea performanțelor blindajelor. Proiectarea acestora a beneficiat de tehnici moderne de diagnosticare și simulare numerică, ceea ce a permis testarea virtuală a diferitelor configurații [4].

Blindajele pot fi clasificate după tipul de protecție: blindaje pentru persoane (armuri, veste antiglonț, căști), blindaje pentru vehicule terestre, aeriene și maritime, precum și blindaje structurale pentru clădiri. Protecția individuală s-a dezvoltat de la armurile din piele și metal din Antichitate la vestele moderne din Kevlar și plăci ceramice [6]. În prezent, echipamentele individuale includ veste antiglonț cu inserții ceramice, protejând zonele vitale împotriva proiectilelor și fragmentelor [3].

Vehiculele militare blindate constituie principalul domeniu de utilizare. Tratatul de la 19 noiembrie 1990 definește cinci categorii de forțe armate convenționale care includ vehicule blindate și artilerie [7]. Primele vehicule blindate au apărut la începutul secolului XX, culminând cu utilizarea tancurilor în Primul Război Mondial („Little Willie”, „Mark I”, Renault F.T.) [10][11]. De-a lungul timpului au fost introduse modele precum Panzer IV, T-34, M4 Sherman, Tiger I, Centurion, M60 Patton, Merkava, M1 Abrams și Leopard 2, caracterizate prin blindaje progresiv mai complexe și mai eficiente [13].

În domeniul aeronavelor militare, blindajul a fost limitat de restricțiile legate de greutate. Primele încercări au inclus avioane blindate germane în Primul Război Mondial, urmate de eforturi de a utiliza aliaje de magneziu și materiale compozite în timpul celui de-Al Doilea Război Mondial [15][16]. În prezent, se folosesc panouri modulare pe bază de carbura de bor, Dyneema®, Kevlar® și carbura de siliciu, conform standardelor NIJ 0108.01 și STANAG 4569 [17][18][19]. Un exemplu modern este produsul CeraShield®, bazat pe oxizi de aluminiu de densitate mare, carburi de siliciu și bor, care asigură greutate redusă și duritate ridicată [21].

În ceea ce privește navele militare, primele blindaje au fost aplicate pe navele din lemn, folosind fier forjat de peste 100 mm grosime, cum a fost cazul fregatei franceze Gloire (1859) și al navei britanice HMS Warrior (1861) [22]. Evoluția a continuat cu blindaje compuse din plăci de oțel dur și fier forjat, iar mai târziu cu blindaje cimentate Krupp. În prezent, navele moderne nu se mai bazează pe blindaje grele, ci pe sisteme defensive active și senzori [4].

Tipologia blindajelor include sisteme pasive și reactive. Blindajele pasive opresc proiectilele prin rezistența materialului, în timp ce blindajele reactive (explozive – ERA sau cu plăci alunecătoare)

răspund activ la impact, deturnând sau neutralizând proiectilul [24]. Din punct de vedere constructiv, se disting blindajele omogene (RHA, DHA) și cele stratificate (neomogene), cum este cazul blindajelor de tip Chobham, alcătuite din plăci metalice și straturi ceramice [26].

Materialele utilizate pentru blindaje pot fi perturbatoare (oțeluri de înaltă rezistență, ceramici) sau absorbante (polimeri, compozite) [4]. Cele mai utilizate metale sunt oțelurile, aliajele de aluminiu, magneziu și titan, fiecare având standarde militare specifice [28]. Oțelurile (RHA, HHA, Armox, Domex Protect) rămân dominante prin raportul bun între cost, rezistență și prelucrabilitate [31]. În România, blindajele sunt realizate din oțeluri OB1–OB6, cu caracteristici mecanice reglementate [3]. Aliajele de aluminiu, utilizate pentru vehicule blindate ușoare precum M113, au fost dezvoltate în mai multe generații (5083, 7039, 2519-T87), dar sunt sensibile la coroziunea sub tensiune [32][33][34]. Aliajele de magneziu, precum AZ31B sau Elektron 675, prezintă densitate redusă și performanțe balistice competitive, dar sunt predispuse la benzi de forfecare adiabatică [35][36][37]. Cercetările recente explorează aliaje bimetalice Mg-Al extrudate, care îmbină absorbția de energie a magneziului cu duritatea aluminiului [49].

Aliajele de titan (Ti–6Al–4V) oferă reducerea masei cu 30–40% comparativ cu oțelurile RHA, dar au costuri ridicate [50][51]. Ele sunt deja utilizate pe vehicule precum M2 Bradley și M1 Abrams, dar și la obuziere și vehicule tactice [52][53].

Materialele ceramice (Al_2O_3 , B_4C , SiC, TiB_2 , WC, AlN, Si_3N_4) sunt frecvent folosite pentru blindaje datorită raportului ridicat rezistență/densitate [54]. Alumina este avantajoasă prin costuri, SiC oferă un echilibru între proprietăți și preț, iar B_4C are performanțe superioare dar este fragil la șocuri mari. CMC (compozite cu matrice ceramică) și spinelul Al-Mg sunt exemple de materiale hibride utilizate în vehicule blindate [54]. MMC (compozite cu matrice metalică) precum AlNPB ranforsat cu SiC sau CNT oferă proprietăți tribologice și mecanice superioare [56].

În domeniul protecției personale, compozitele textile pe bază de Kevlar®, UHMWPE și nanocompozite cu fibre polimerice și nanoparticule (grafen, CNT, Al_2O_3 , SiC) reprezintă soluțiile moderne pentru vestele antiglonț și echipamentele flexibile de protecție [58].

În concluzie, evoluția materialelor pentru blindaje a urmat trei etape majore – utilizarea materialelor naturale și simple, trecerea la blindaje metalice grele și introducerea materialelor compozite și reactive. În prezent, tendința generală este orientată spre maximizarea raportului protecție/greutate, integrarea simulărilor numerice și diversificarea materialelor (oțeluri avansate, aliaje de aluminiu și magneziu, titan, ceramici, MMC și nanocompozite), pentru a răspunde noilor amenințări balistice.

Capitolul 2. Acoperiri superficiale realizate prin pulverizare la rece (Cold Spray)

Pulverizarea la rece (Cold Spray – CS) este o tehnologie relativ recentă, încadrată în familia procedeelor de pulverizare termică. Este cunoscută și sub alte denumiri, precum pulverizare dinamică cu gaz rece, pulverizare cinetică, consolidarea particulelor cu viteză mare sau depunerea supersonică de particule [59].

Ideea de a utiliza energia de impact a particulelor solide accelerate într-un jet de gaz pentru a obține acoperiri datează de la începutul secolului XX, fiind inspirată de invenția pulverizării termice a lui Schoop. Primele brevete au fost înregistrate în 1902 (Thurston) și 1915 (Schoop). În anii 1970–1980, Papyrin și colaboratorii săi de la ITAM RAS (Novosibirsk) au dezvoltat primele aplicații practice și au brevetat metoda CS. În anii 1990–2000, tehnologia a fost transferată în SUA prin NCMS și ASB Industries, iar ulterior Germania a inițiat cercetări extinse prin consorții academice și industriale. Din 2006, CS a fost recunoscută ca tehnologie industrială viabilă, utilizată pe scară largă în aplicații variate, iar numărul de publicații și brevete în domeniu a crescut semnificativ [59][60].

Principalele **avantaje** ale tehnologiei CS sunt:

- depunere la temperaturi sub punctul de topire al materialului, evitând oxidarea, transformările de fază și tensiunile termice [60–62];
- formarea de straturi dense, cu microstructură apropiată de cea a materialelor forjate și cu proprietăți mecanice superioare;
- inducerea de tensiuni reziduale de compresiune care cresc stabilitatea și aderența;
- precizie ridicată și flexibilitate geometrică, cu depuneri ghidate CAD;
- posibilitatea depunerii de materiale sensibile (Al, Cu, Ti, nanomateriale, compozite ceramico-metalice) fără degradare structurală;
- eficiență mare în reparații și recondiționări;
- randamente ridicate de până la 90% în sistemele de înaltă presiune (HPCS).

Printre **dezavantaje** se numără: limitările privind materialele (necesitatea deformării plastice), ductilitate scăzută „as-sprayed”, costurile ridicate (echipamente, gaze de proces), eficiență redusă la presiuni joase (LPCS), uzura echipamentului și proprietăți mecanice limitate pentru unele aliaje (ex. Inconel, MMCs) [60–62].

Metoda CS permite depunerea diferitelor tipuri de materiale, dintre care pot fi menționate:

- **metale pure** (Al, Cu, Ni, Ti, Ag, Zn) [63];
- **aliaje** (oțeluri inoxidabile, Inconel, Hastelloy, MCrAlY);
- **compozite** (Cu-W, Al-SiC, Al-Al₂O₃, oxizi metalici);
- **aliaje cu entropie ridicată (HEA)**;
- **polimeri și materiale hibride**.

Acoperirile pe bază de **Ni** sunt intens studiate datorită rezistenței ridicate la coroziune, uzură și temperaturi extreme, precum și datorită ductilității. Studii pe substraturi din oțel inoxidabil 15Cr-5Ni PH acoperite cu CrC-Ni prin CS au arătat reducerea rugozității și creșterea duratei de viață la oboseală [65]. Depuneri Ni-20Cr pe IN718 au prezentat porozități reduse (2,43% după tratament HIP), densități mari și stabilitate la oxidare ciclică la 900 °C [66]. Straturi Ni-20Cr, Ni-20Cr-TiC și Ni-20Cr-TiC-Re depuse pe oțel T22 au arătat reducerea coroziunii cu până la 90% [68]. Alte cercetări

au confirmat rolul tratamentelor termice și al gazelor utilizate (He, N₂) în optimizarea proprietăților mecanice și tribologice [69–75].

Acoperirile pe bază de **Al** au fost utilizate pe scară largă. Stratouri Al6061 depuse pe substraturi similare au arătat comportamente de oboseală comparabile cu materialul forjat, dar cu morfologii diferite de rupere [76]. Cercetări asupra depunerilor Al-SiC pe AZ31B au arătat creșterea durității și a rezistenței la uzură [79]. Acoperiri AA7050 pe AA6061 au prezentat îmbunătățiri ale rezistenței la tracțiune și alungire după tratamente termice [80]. Studiile au raportat și creșteri ale rezistenței la coroziune pentru aliajele de aluminiu depuse prin CS [84][85].

Acoperirile pe bază de **Cu** au demonstrat microstructuri dense și proprietăți mecanice îmbunătățite, inclusiv duritate și rezistență la forfecare superioare cuprului turnat [91]. Stratouri CuCrZr au prezentat conductivitate termică ridicată și stabilă la temperaturi înalte [93]. Aliaje Cu-Ni, CuSn și CuNiSiCr au obținut densități peste 99% și durități de până la 188 HV [95]. Compozite Cu-AlN sau Cu-ZrC au arătat creșteri semnificative ale rezistenței la uzură și la coroziune [97][98].

Au fost investigate și acoperiri pe bază de **titan, fier și aliaje HEA**, precum și stratouri polimerice sau hibride cu adaosuri de nanoparticule. De exemplu, acoperiri Ti-6Al-4V au atins rezistențe de peste 1100 MPa după tratamente termice, iar acoperiri Fe amorfe au prezentat microstructuri rafinate [103–107]. Stratouri HEA depuse pe substraturi metalice au demonstrat durități ridicate (până la 10 GPa) și rezistențe la uzură și coroziune îmbunătățite [108–110].

CS este utilizat pentru reparații și recondiționări (vehicule militare, aeronave, echipamente industriale), fabricarea de stratouri protectoare anticorozive și tribologice, acoperiri funcțional gradate (FGM) și aplicații medicale. În domeniul militar, CS a fost folosit pentru înlocuirea plăcilor cu crom și nichel pe componente precum elicoptere, aeronave, vehicule blindate, sisteme Patriot și portavioane clasa Nimitz [115–119]. Aplicațiile medicale includ acoperiri antimicrobiene și bioactive (Ti/HA, Ta/Ag), care au arătat eficiență împotriva bacteriilor și favorizarea osteointegrării implanturilor [128–131].

Procedeele Cpld Spray se diferențiază prin depunerea la temperaturi sub punctul de topire, ceea ce conferă straturilor densitate ridicată, porozitate redusă și aderență bună. Este aplicabilă la o gamă largă de materiale (metale, aliaje, compozite, polimeri, HEA), cu avantaje în protecția la uzură și coroziune, în reparații militare și industriale, dar și în aplicații biomedicale. Limitările actuale vizează costurile, compatibilitatea materialelor și necesitatea tratamentelor post-depunere [125–127].

Capitolul 3. Obținerea acoperirilor prin Cold Spray pe substrat din oțel 4340

3.1. Mecanismul procesului de pulverizare la rece (Cold Spray)

Principiul de bază al procesului de pulverizare la rece este unul simplu: un jet de gaz cu viteză foarte mare (300 până la 1200 m/s), format cu ajutorul unei duze deLaval sau a unei duze convergente/divergente similare, este utilizat pentru a accelera particulele de pulbere (1 până la 50 μm) pe care le pulverizează pe un substrat, situat la aproximativ 25 mm de la ieșirea duzei, de care acestea se lovesc și formează un strat de acoperire (figura 3.1) [59].

Energia cinetică a particulelor și nu temperatura ridicată, face ca acestea să se deformeze plastic la impact și să formeze splaturile, care se unesc între ele pentru a produce acoperirea. Astfel se evită sau minimizează multe dintre neajunsurile metodelor tradiționale de pulverizare termică, cum ar fi oxidarea la temperaturi înalte, evaporarea, topirea, cristalizarea, tensiunile reziduale, eliberarea de gaze. În cazul acestui procedeu, particulele de pulbere sunt accelerate de către jetul de gaz supersonic la o temperatură care este întotdeauna mai mică decât punctul de topire al materialului, rezultând un strat de acoperire format din particule în stare solidă și, prin urmare, pulberile nu suferă niciun proces de topire și solidificare ca în cazul procesului tradițional de pulverizare termică.

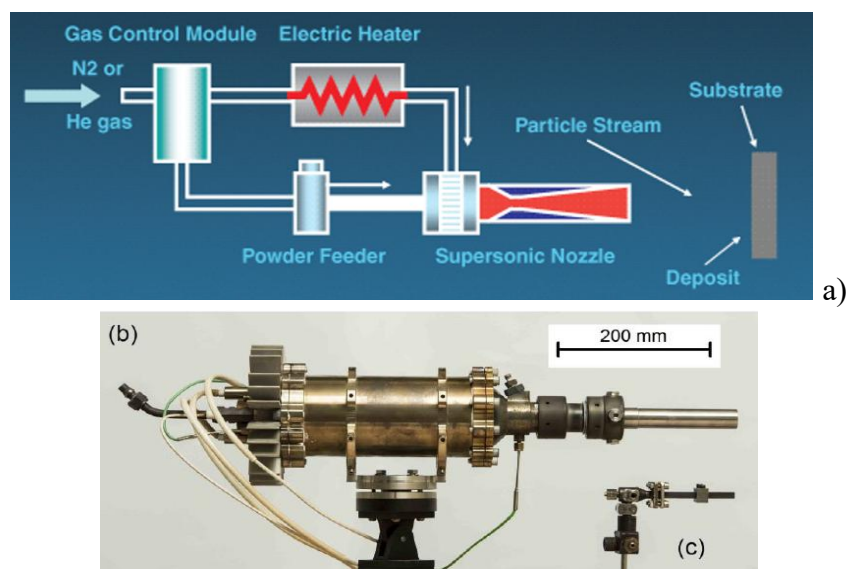


Figura 3.1. Prezentarea generală a unui sistem de pulverizare la rece: (a) reprezentarea schematizată a principiului de funcționare [119], (b) pistol disponibil comercial, proiectat la Universitatea Helmut Schmidt, și (c) pistol original dezvoltat de Anatolii Papyrin [59].

Un sistem CS poate fi executat în sisteme portabile sau manuale și robotizate sau fixe. Pentru a propulsa particulele de pulbere se utilizează în general gaze cu proprietăți aerodinamice, ca: 1) Helium, 2) Azot, 3) Amestec de He și N₂, 4) Aer uscat (79% N₂ - 21% O₂).

Principalele componente ale unui astfel de sistem, exemplificate în figura 3.2.a, includ:

- alimentator de pulberi – „powder feeder” (pulberile utilizate au diametru cuprins între 1 și 50 μm);
- sursa de gaz comprimat;
- încălzitor de gaz, pentru compensarea răcirii datorată expansiunii rapide în duză – „gas heater”;
- duză supersonică (duză deLaval) – „spray nozzle”, montată optional pe braț robotizat – „robot arm”. Duzele pot fi proiectate și executate de mai multe configurații, în funcție de tipul stratului depus și de numărul de pulberi folosite. În figura 3.2.b este prezentat designul unei duze cu injecție singulară (carburi, pentru piese cu un diametru interior de 1.8”, pentru distanță de pulverizare de 0.5”), iar în

figura 3.2.c este prezentat designul unei duze cu injecție dublă (aliaj Co-Cr, piese cu un diametru interior de 1.5", pentru distanță de pulverizare de 0.5");

- cameră de pulverizare cu un sistem de deplasare – „fume hood”;
- sistem de monitorizare și control al parametrilor de pulverizare (pentru a măsura și controla temperatura și presiunea gazului).

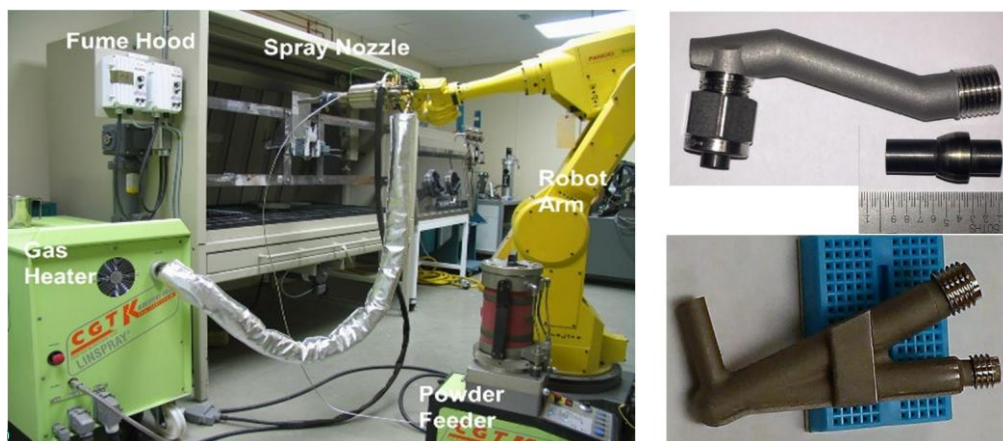


Figura 3.2. Elemente componente ale unei instalații de depunere prin procedeul CS: a) aspect general, b) duză cu injecție singulară; c) duză cu injecție dublă [64].

3.2. Parametrii de depunere

Oțelul AISI 4340 este un oțel cu conținut mediu de carbon, slab aliat cu nichel-crom-molibden (vezi tabelul 3.1), cunoscut pentru duritatea și rezistența sa în secțiuni relativ mari [134]. Oțelul aliat 4340 este, în general, furnizat în stare călită și cu revenire în intervalul de tracțiune de 930 - 1080 MPa [135]. Oțelurile 4340 călite și revenite în prealabil pot fi durificate suplimentar la suprafață prin călire cu flacăra sau prin inducție și prin nitrurare [136]. Oțelul 4340 are o bună rezistență la șocuri și la impact, rezistență la uzură și abraziune în stare călită, respectiv o bună ductilitate în stare recoaptă, ceea ce îi permite să fie supus mai multor tipuri de operațiuni de deformare [137]. Acest tip de material este adesea utilizat acolo unde alte oțeluri aliate nu au capacitate de călire pentru a oferi rezistența necesară. Oțelul aliat AISI 4340 poate fi, de asemenea, prelucrat prin toate metodele obișnuite și este o alegere excelentă pentru piesele foarte solicitate [138].

Tabel 3.1. Compoziția chimică și mărcile echivalente ale oțelului 4340.

Standarde echivalente	Mărci echivalente	C	Mn	P	S	Si	Ni	Cr	Mo
ASTM A29	4340	0.38-0.43	0.60-0.80	0.035	0.040	0.15-0.35	1.65-2.00	0.70-0.90	0.20-0.30
EN 10250	36CrNiMo4/1.6511	0.32-0.40	0.50-0.80	0.035	0.035	≤0.40	0.90-1.20	0.90-1.2	0.15-0.30
BS 970	EN24/817M40	0.36-0.44	0.45-0.70	0.035	0.040	0.1-0.40	1.3-1.7	1.00-1.40	0.20-0.35
JIS G4103	SNCM 439/SNCM8	0.36-0.43	0.60-0.90	0.030	0.030	0.15-0.35	1.60-2.00	0.60-1.00	0.15-0.30

Epruvetele studiate în cadrul acestei teze de doctorat au fost acoperite cu un amestec de pulbere de carbură de crom și Ni cu ajutorul unui sistem de depunere prin pulverizare la rece (Cold

Spray) de tip VRC, Gen-III (VRC Metal Systems, LLC, SD, SUA) [118]. Parametrii utilizați pentru pulverizarea amestecului sunt prezentați în tabelul 3.2.

Au fost pregătite mai multe categorii de epruvete, în funcție de tipul testelor programate: probe paralelipipedice pentru testele de scratch, indentare și frecare liniară, probe de tip disc pentru testele de frecare circulară și probe cu secțiune cilindrică pentru testele de oboseală (ASTM E46), acestea fiind prezentate în detaliu în capitolele următoare.

Tabel 3.2. Parametrii de depunere a acoperirii Ni-Cr

Parametru	Valoare
Gaz	Azot
Presiune	6.2 MPa (900 psi)
Temperatură	675°C
Tip duză	WC NNZL0060
Dimensiunea gâtuirii duzei	2 mm
Viteza alimentatorului cu pulbere	8 rpm
Viteza gazului purtător	105 slm
Distanța de pulverizare	25 mm
Unghiul de pulverizare	90°
Viteza de pulverizare la nivelul duzei	250mm/s
Pasul de pulverizare (de deplasare al duzei)	0.5 mm
Grosimea țintă a stratului	0.508 mm
Pulberea depusă	WIP – C1 [143]
Pulberea depusă pentru stratul intermediar	WIP – BC1 și 60° [144]

Amestecul de pulberi este disponibil comercial sub denumirea WIP-C1, are o compoziție chimică formată din Ni (31wt%) – C (3wt%) – Cr (bal.), iar aspectul particulelor ce o formează este prezentat în figura 3.10 [145]. Acest material din carbură de crom este realizat prin aglomerare cu nichel pentru a obține proprietăți foarte dure, rezistente la uzură și impact. A fost conceput pentru fabricarea acoperirilor aplicate prin pulverizare la rece cu azot sau heliu și poate fi realizat până la grosimi de acoperire > 0,25 inch cu porozitate minimă [146]. Depunerile pot fi prelucrate fie prin frezare, fie prin strunjire și/sau rectificare. WIP-C1 are o fluiditate foarte mare și la ambalare este sigilat în vid pentru o durată lungă de viață la depozitare și transport.

Înainte ca suprafața să fie acoperită cu pulberea WIP-C1, s-a aplicat pe suprafața probelor un strat intermediar dintr-o pulbere compatibilă disponibilă comercial cu denumirea WIP-BC1 (figura 3.11), cu o orientare a duzei de 60 de grade. Acest material de legătură pe bază de carbură de crom este realizat prin aglomerare cu nichel, are o compoziție chimică formată din Ni (29wt%) – C (3wt%) – Cr (bal.), utilizând o distribuție optimizată a dimensiunii particulelor [147].

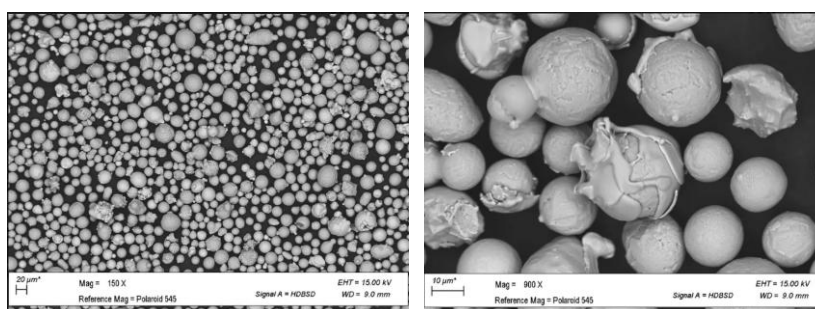


Figura 3.10. Imagine SEM a particulelor pulberii WIP C1, la puteri de mărire de (a) 150x, (b) 900x [145].

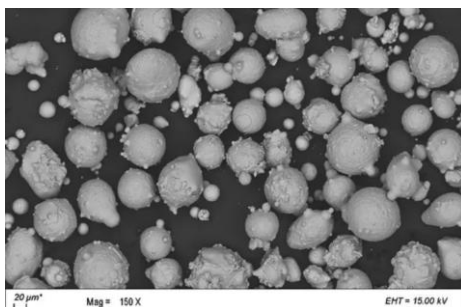


Figura 3.11. Imagine SEM a particulelor ce formează pulberea WIP BC1 (150x) [148].

WIP-BC1 este conceput pentru a fi pulverizat la rece ca prim strat, pentru a pregăti în mod corespunzător substraturi mai dure pentru acoperiri. Materialul este utilizat pentru a stabili o legătură mai puternică între substrat și acoperire atunci când este necesar un substrat dur. WIP-BC1 are o fluiditate foarte ridicată și este sigilat inert în vid pentru o durată lungă de valabilitate și transport. Această serie particulară de materiale este concepută exclusiv ca material de acoperire de legătură și poate fi pulverizată la rece fie cu azot, fie cu heliu, gaz purtător. WIP-C1, WIP-C2 și WIP-W1 aderă bine la acest strat de legătură, eliminând riscul de delaminare a acoperirii și de porozitate interfacială.

Pulverizarea cu o orientare de 60° a duzei are efecte multiple de îmbunătățire, curățare și texturare a suprafeței, pe lângă crearea unui strat subțire de strat de acoperire WIP-BC1. În plus, stratul intermediar îmbunătățește aderența stratului WIP-C1.

Pentru procesul de depunere, epruvetele cilindrice au fost montate pe un strung, iar straturile de acoperire WIP-BC1 / WIP-C1 au fost aplicate prin deplasarea axială a duzei, menținând-o în același timp în poziție normală la axa epruvetei, aspectul acoperirii obținute fiind cel prezentat în figura 3.13.

3.3. Morfologia acoperirilor

Pentru analiza morfologiei acoperirilor au fost utilizate metodele clasice de analiză: observația directă și cea realizată cu ajutorul microscopiei optice (Microscop optic tip LEICA DMI5000 M) și electronice (cu obținerea de imagini de electroni secundari), cea din urmă fiind cea mai utilizată, împreună cu analiza chimică elementală realizată prin EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy).

Probele au fost analizate cu ajutorul unui microscop electronic cu baleiaj marca Quanta 200 3D, produs de FEI Company (Olanda, 2008), dotat cu un sistem de analiză chimică elementală furnizat de AMETEK (Olanda, 2008). Au fost folosite două moduri de lucru pentru achiziția de imagini prin microscopie electronică: modul Low Vacuum (LV), cu detectorul LFD (Large Field Detector) la tensiuni de 20kV și presiune de 60 Pa, respectiv modul High Vacuum (HV), cu detectorul ETH (Everhart-Thornley Detector) la tensiuni de accelerare a fascicului de electroni de 30kV.

Aceste analize au fost completate și de imaginile de electroni secundari realizate cu ajutorul microscopului electronic VEGA II LMH TESCAN (care a funcționat în modul High Vacuum la 30 kV) la care a fost cuplat și un detectorul EDS marca Brucker. În ambele cazuri probele au fost folosite ca atare sau debitate (când a fost cazul) la dimensiunile potrivite pentru a fi analizate în incintele microscopelor electronice, fiind montate pe suportul de aluminiu cu ajutorul unor benzi speciale de carbon cu fețe dublu - adezive.

Morfologia acoperirilor a fost analizată atât în plan transversal (în secțiune), longitudinal (pe suprafață) cât și în casură, toate abordările prezentate în continuare fiind menite să asigure tabloul complet al structurii stratului depus.

Probele au fost prelevate din materialul de studiu cu ajutorul Mașinii de debitat Metkon Metacut 302 (masina manuala de debitat abraziv cu panou de comanda frontal, motor de 3kW, sistem

electronic de franare, capacitate de debitare de până la 115/90 mm și discurile de debitare abrazive cu diametru de 300/250mm).

După debitare, o parte dintre acestea au fost înglobate în suport de rășină, la cald, cu ajutorul Mașinii de înglobat Ecopress 52 (automată cu un cilindru, cu acționare electrohidraulică, cu parametrii editabili: timpul de încălzire, temperatură de răcire, ciclul start/stop) dotată cu indicator de presiune, controlul puterii de încălzire (max. 1650W), ciclul automat de răcire, selectarea matritei (25-50mm), semnal audio când operația este gata.

Toate probele au fost pregătite din punct de vedere metalografic prin parcurgerea etapelor de șlefuire cu hârtie abrazivă cu granulații succesive (de la granulație de 80 până la granulație de 3000) cu ajutorul Sistemului de lustruit și șlefuit compus din: Mașina de șlefuit FORCIPOL 202 (cu două roți cu diametru de 300mm, viteza variabilă 50-600 rpm) și Cap pentru automatizare FORCIMAT 52. Sistemul are o instalație de răcire-spălare cu apă, dozare automată a emulsiei abrazive, reglaj automat al capului de lustruit și discuri de pâslă pentru diferite granulații de emulsie abrazivă. După șlefuire, acestea au fost supuse operației de lustruire în doi pași cu suspensie abrazivă cu granule de Al_2O_3 cu dimensiuni de $3\mu m$, respectiv $1\mu m$ pentru obținerea suprafeței „oglină”.

Primele probe analizate au fost cele realizate din substratul de oțelul 4340, pregătite prin atac metalografic cu nital 4%, analiza microstructurală a acestora prezentând o structură specifică de oțel hipoeutectoid slab aliat cu perlită și ferită alfa slab aliată, evidențiate în figura 3.12 a. De asemenea, au fost identificate carburi globulare distribuite uniform, după cum se poate observa în figura 3.12 b.

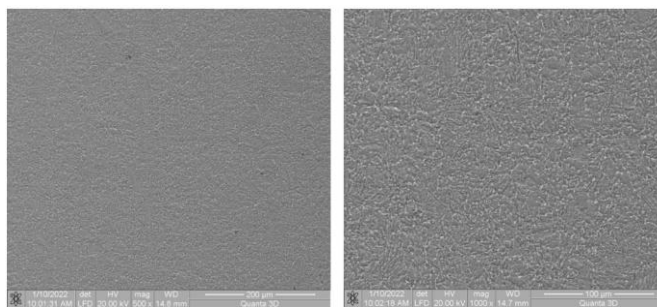


Figura 3.12. Imagini de electroni secundari pe secțiunea transversală a substratului din oțelul AISI 4340 a) 500x, b) 1000x.

În continuare a fost analizată suprafața uneia dintre probele realizate, în figura 3.13 fiind prezentată morfologia acoperirilor WIP BC1 și WIP C1-Ni/CrC prin identificarea particulelor caracteristice la diferite mărimi. Dimensiunea particulelor de pe suprafață variază între 15-65 micrometri cu o distribuție relativ uniformă, fiind evidențiate două faze distincte. În comparație cu alte tehnici de depunere (cum ar fi Pulverizarea în jet de plasmă / Atmospheric Plasma Spray) din dotarea TUIASI, structurile de particule aplatizate sunt observate dar nu sunt dominante în cazul CS, în timp ce în cazul APS sunt specifice structurile de tip "splat", datorate topirii particulelor pulverizate.

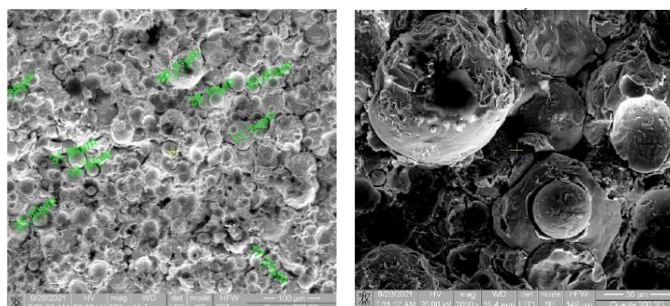


Figura 3.13. Imagini de electroni secundari pe suprafața unui strat depus: a) 500x, b) 2000x.

La analiza în secțiune transversală prezentată în figura 3.14, se observă că stratul (formațiunea din partea dreaptă a imaginilor) are o structură omogenă și densă, fără poroșități vizibile și o grosime medie de $450 \mu\text{m} \pm 10 \mu\text{m}$, ceea ce asigură o acoperire uniformă și un comportament predictibil în oricare punct de pe suprafața stratului depus.

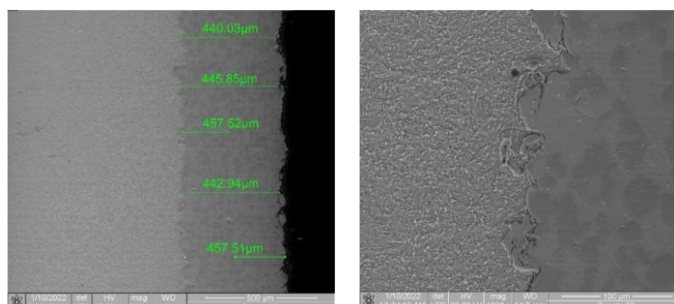


Figura 3.14. Aspectul în secțiune al acoperirii: a) 200x, b) 1000x.

În figura 3.15 se observă că la interfața acoperire – strat depus nu există defecte de adeziune, iar aspectul este unul continuu, uniform și sinuos, caracteristic acestor tipuri de acoperiri. Un aspect foarte important este acela că nu se observă o diferențiere majoră între stratul de legătură (cel din WIP-BC1) și cel de contact (WIP-C1), motiv pentru care am tratat în continuare unitar aceste două straturi, fără a le considera delimitate, sub denumirea „acoperire Ni/CrC”.

În susținerea acestei abordări stă și faptul că din punct de vedere al compoziției chimice nu există diferențe majore între cele două tipuri de pulberi, ele având aceeași bază Ni-C-Cr. În aceste imagini se observă faptul că substratul din oțel 4340 a suferit local și deformații plastice majore pe o adâncime de circa $20 \mu\text{m}$ în zona de contact cu stratul depus, ca urmare a impactului supersonic cu particulele pulverizate în timpul realizării acoperirii.

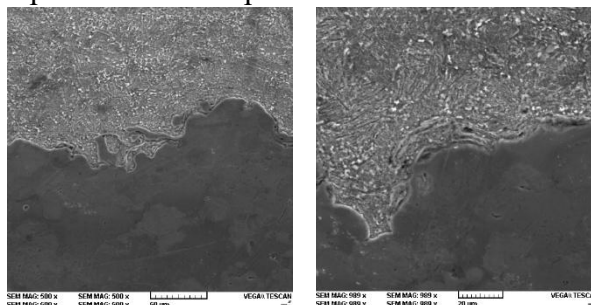
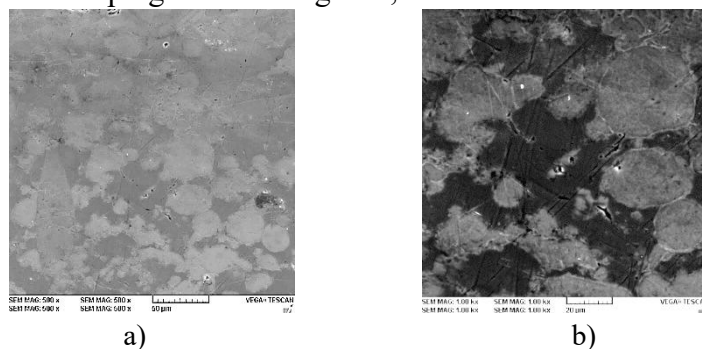


Figura 3.15. Imagini de electroni secundari pe secțiunea transversală, la interfața acoperire (sus) – substrat (jos): a) 500x, b) 2000x.

Următorul pas în realizarea caracterizării morfologice a straturilor depuse a fost analiza, la diferite puteri de mărire, a aspectului în secțiune al acestora, în figura 3.16 fiind evidențiate și în acest caz interacțiunile foarte puternice realizate între particulele pulverizate. Trebuie precizat faptul că în acest caz suprafața a fost doar pregătită metalografic, fără a fi atacată cu reactivi chimici.



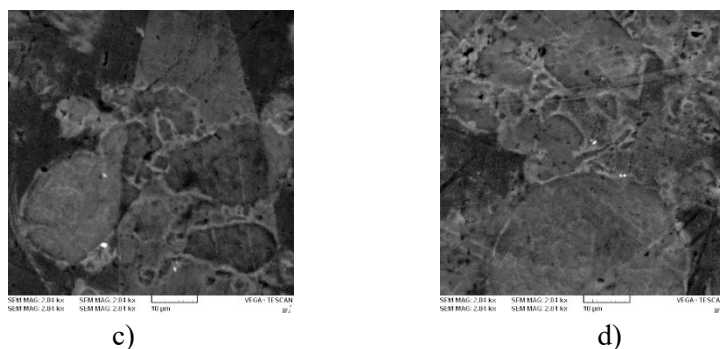


Figura 3.16. Imagini de electroni secundari pe secțiunea transversală a acoperirii: a) 500x, b) 1000x, c), d) 2000x.

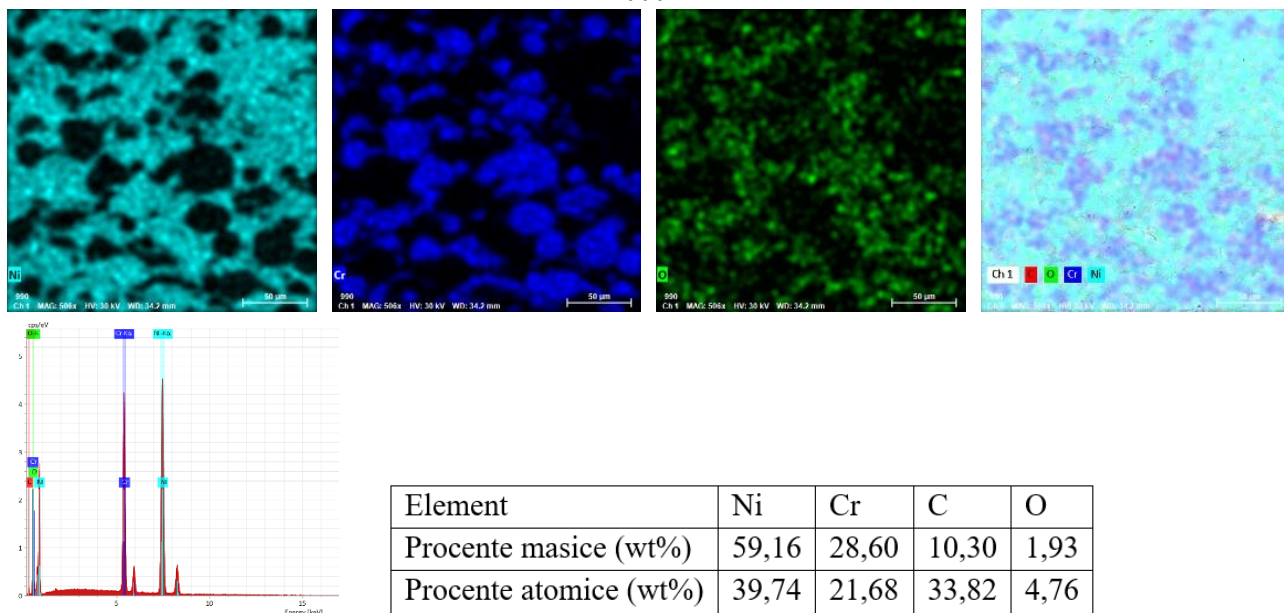
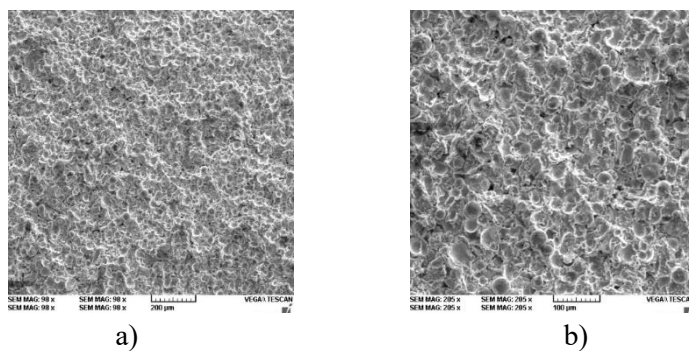


Figura 3.17. Harta de distribuție a elementelor chimice pe secțiunea acoperirii din figura .16a și compoziția chimică rezultată.

Prin analiza chimică elementală și harta de distribuție a elementelor componente prezentată în figura 3.17 este evidențiat faptul că particulele din CrC și-au păstrat în proporție mare sfericitatea, fiind înglobate uniform în matricea de Ni, obținută în urma deformării plastice a pulberilor cu această compoziție. În această figură se pot observa atât hărțile de distribuție a principalelor elemente chimice componente ale acestuia: Ni (bleu), Cr (albastru) și oxigen (verde) cât și spectrul EDS emis la scanarea suprafeței, respectiv tabelul cu valorile procentuale masice ale celor patru elemente chimice. Un alt atu al acestui tip de depunere, evidențiat pe harta de distribuție este oxidarea foarte redusă a particulelor pulverizate, care aduce cu sine o rezistență mult mai bună a întregului strat.



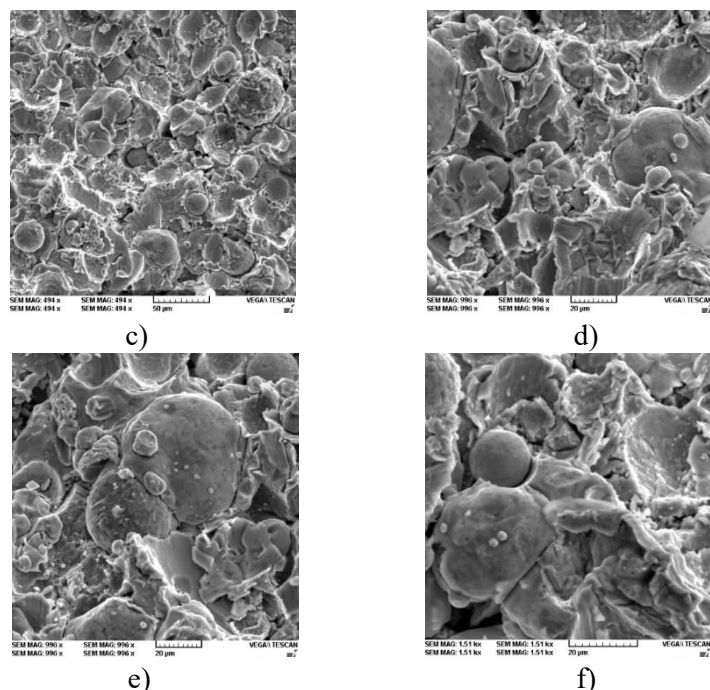


Figura 3.18. Imagini de electroni secundari pe suprafață: a) 100x, b) 200x, c) 500x, d) 1000x, e) 2000x, f) 4000x.

În figura 3.18 sunt prezentate imagini de electroni secundari preluate în mai multe zone de pe suprafața probelor studiate, fără ca aceste suprafețe să fie pregătite metalografic. Se observă aspectul neregulat specific acoperirilor realizate prin Cold Spray, datorat depunerii succesive a particulelor pulverizate, care fie și-au păstrat forma datorită durității specifice mari (cazul particulelor de CrC), fie s-au deformat foarte mult formând un strat de înglobare al celor anterioare (cazul pulberilor pe bază de Ni). O dată cu creșterea puterii de mărire se observă din ce în ce mai clar matricea deformată plastic și particulele sferoidale nedeformate, care generează împreună rugozitatea acoperirii.

Harta de distribuție a elementelor chimice pe suprafața acoperirii (figura 3.19) arată, similar cu harta realizată pe secțiunea transversală, o distribuție uniformă a elementelor, respectiv a particulelor pulverizate ce au format stratul. Valorile masice rezultate, prezentate în tabelul anexat figurii 3.19, arată un procent mai mare al elementului Ni față de cel rezultat la analiza pe secțiune, rezultat plauzibil deoarece particulele de carbură de crom (CrC), fiind majoritar sferice nu sunt stabile decât dacă sunt fixate în matricea de Ni.

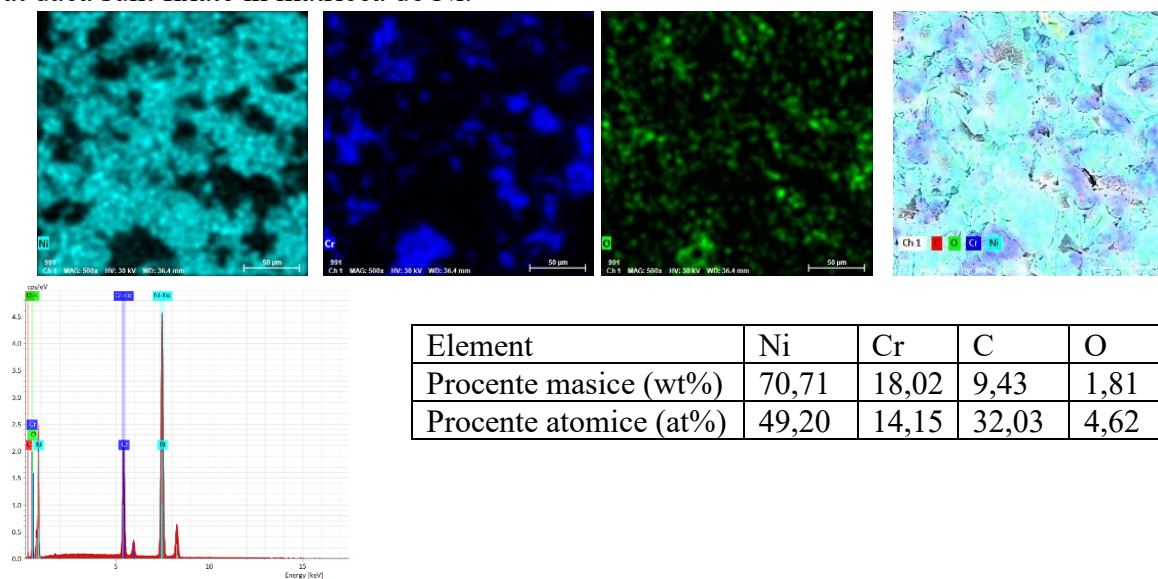


Figura 3.19. Harta de distribuție a elementelor chimice pe secțiunea acoperirii din figura 3.18 c și compoziția chimică rezultată.

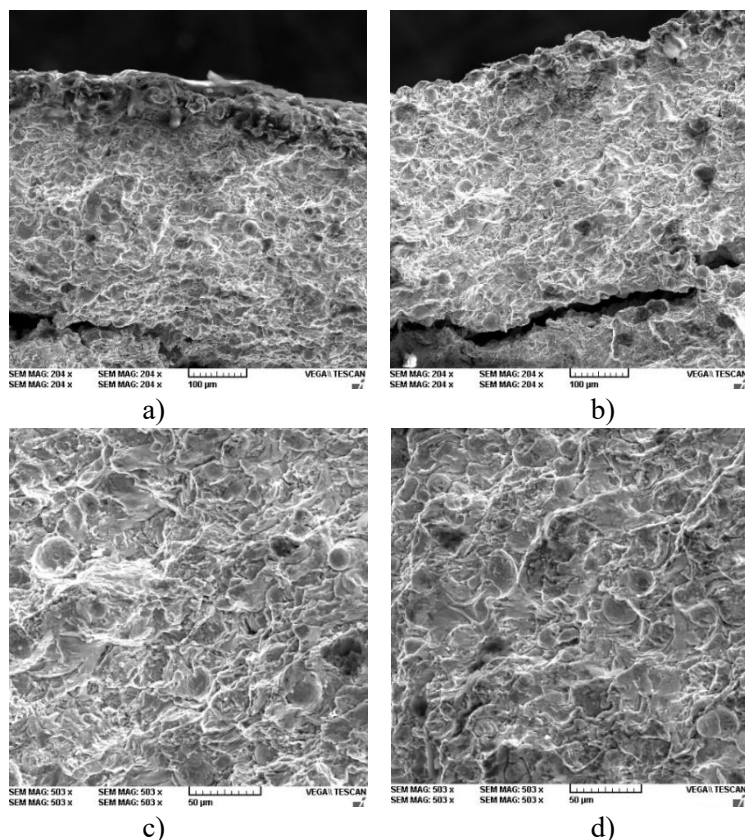
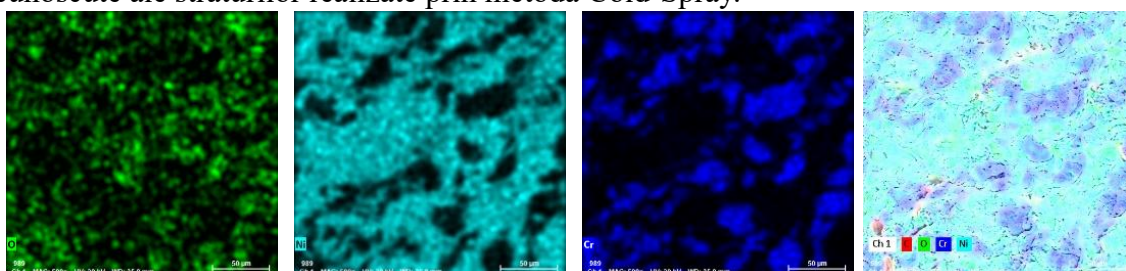


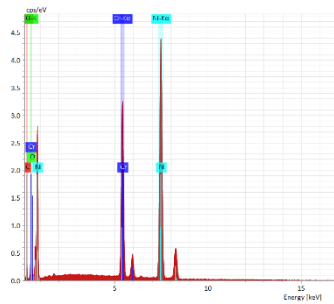
Figura 3.20. Imagini de electroni secundari pe casura acoperirii: a), b) 200x, c), d) 500x.

O a treia modalitate de analiză morfologică abordată a fost și cea a aspectului în casura rezultată după ruperea probelor în urma testelor de oboseală, imaginile de electroni secundari la diferite puteri de mărire fiind prezentate în figura 3.20. Se observă distribuția uniformă în toată matricea, a particulelor dure de CrC, dar și modul de rupere granulară și intergranulară a matricii de Ni, concomitent cu desprinderea (pierderea adeziunii) formațiunilor dure.

Pe harta de distribuție (vezi figura 3.21) se observă, la fel ca în cele două cazuri anterioare, o prezență uniformă a elementelor chimice, respectiv a particulelor pulverizate, procentul masic de Ni fiind intermediar (59,16 wt% în secțiune; < 65,57 wt% în casură; < 70,71 wt% pe suprafață).

Este foarte clară delimitarea structurală specifică stratului astfel obținut, dată de suprapunerea topografică a elementelor Cr și O, respectiv de prezența acestora în zonele în care lipsește Ni. Se observă de asemenea și faptul că matricea de Ni a fost mai plastică și a înglobat particulele de Cr care nu au suferit o deformare atât de puternică. Așa cum s-a subliniat și mai devreme, structura în secțiune demonstrează o foarte bună compactitate a stratului, lipsa de oxizi sau goluri, acestea fiind avantaje bine-cunoscute ale straturilor realizate prin metoda Cold-Spray.





Element	Ni	Cr	C	O
Procente masice (wt%)	65,57	22,75	15,78	4,89
Procente atomice (at%)	31,90	14,48	43,50	10,11

Figura 3.21. Harta de distribuție a elementelor chimice pe secțiunea acoperirii din figura 3.20c și compoziția chimică rezultată.

3.4. Analiza prin difracție de raze X

În figura 3.22 se observă faptul că faza predominantă în materialul scanat este Fe alfa, cu structură cubică (96-901-6602) caracterizată prin peak-ul de emisie principal la unghiul $2\theta \approx 45^\circ$ (44.9146°), dar și faze secundare ce conțin Fe și carbură de crom (Cr_3C_2 , structură cubică, 96-901-1599) cu peak-uri importante la unghiurile $2\theta = 66.5^\circ$ și $2\theta = 83.06^\circ$.

În figura 3.23 se poate observa diferența de compoziție, deoarece în acest caz faza predominantă în materialul scanat este structura cubică NiCr (96-901-2971) caracterizată prin peak-ul de emisie principal la unghiul $2\theta \approx 44^\circ$, dar sunt prezente și faze secundare ce conțin carbură de crom (Cr_3C_2 , structură cubică, 96-901-1599) cu peak-uri semnificative la $2\theta \approx 53^\circ$ și $2\theta \approx 77^\circ$.

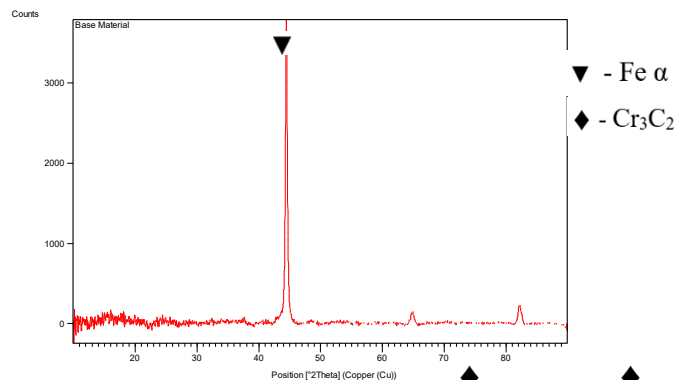


Figura 3.22. Spectrul difracției de raze X emis de proba din AlSi 4340

Pe baza acestor rezultate se poate concluziona faptul că în urma procesului de acoperire prin metoda Cold Spray se obține o acoperire uniformă, continuă și cu o grosime suficient de mare astfel încât la analiza XRD a acesteia să nu apară și elementele componente ale substratului.

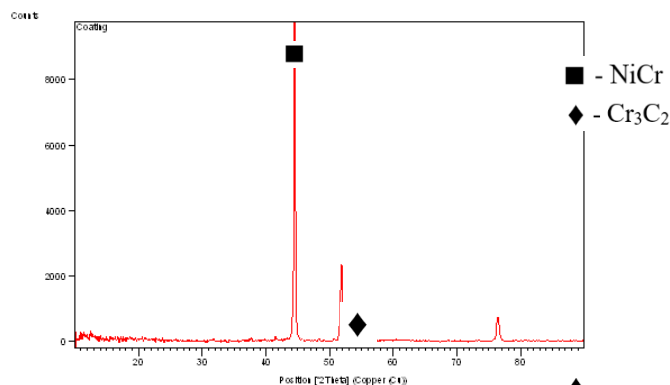


Figura 3.23. Spectrul difracției de raze X emis de stratul aplicat prin CS.

Capitolul 4. Caracteristici mecanice convenționale ale acoperirilor Ni/CrC

4.1. Metode de testare aplicate pentru caracterizarea acoperirilor realizate prin Cold Spray

Caracterizarea acoperirilor obținute prin pulverizare la rece se realizează printr-o gamă vastă de metode experimentale, menite să investigheze atât proprietățile intrinseci, cât și pe cele extrinseci, conform studiilor raportate în literatura de specialitate [149]. Proprietățile intrinseci includ porozitatea și starea de tensiuni reziduale, în timp ce proprietățile extrinseci se referă la caracteristici mecanice precum duritatea, aderența, modulul de elasticitate, rezistența la rupere sau oboseală și coeficientul lui Poisson.

4.2. Duritatea Rockwell C

Testele de duritate au fost efectuate comparativ pe două loturi de probe: o probă din materialul de bază (oțel 4340) neacoperită al cărei aspect este prezentat în figura 4.1a, și o probă acoperită cu Ni/CrC prin Cold Spray (prezentată în figura 4.1b).

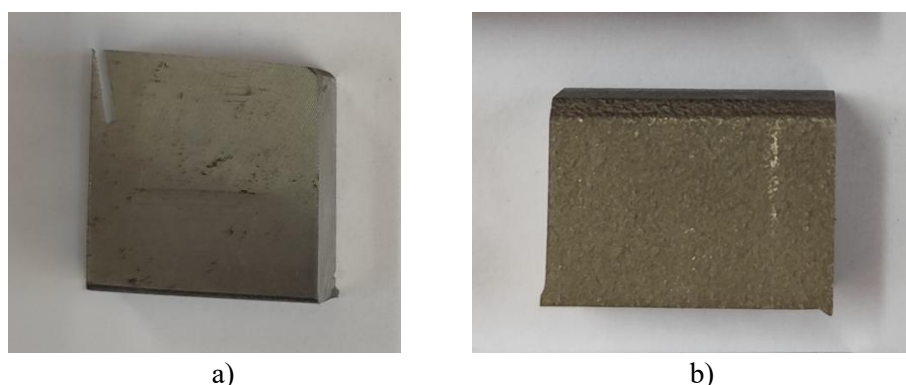


Figura 4.1. Aspectul (a) probei neacoperite și (b) probei acoperite supuse testului de duritate.

Pe aceste probe au fost efectuate teste de duritate Rockwell C, cu o forță de penetrare de 30kgf (aproximativ 294N). Rezultatele determinărilor sunt prezentate în figura 4.2.

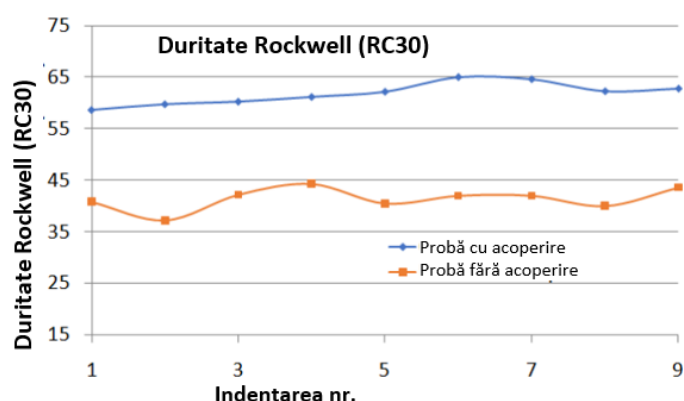


Figura 4.2. Duritatea Rockwell pe probele cu material de bază 4340

Se constată că duritatea medie a stratului de acoperire este de aproximativ 57 HRC30, în timp ce duritatea medie a materialului de bază este de aproximativ 37 HRC30.

S-au efectuat, de asemenea, identificări Vickers pe proba acoperită, nefiind observată nici o fisură care să se propage de-a lungul diagonalelor urmei Vickers lăsate după identificare. Aceste

rezultate semnifică faptul că matricea pe bază de Ni este suficient de maleabilă încât să preia încărcările mecanice fără să sufere modificări catastrofale, iar particulele dure de CrC asigură o creștere suficientă a durtății întregului strat.

4.3. Microindentare Rockwell - standard ASTM E18

Analizele de microindentare efectuate au fost necesare atât pentru determinarea microdurtății stratului depus, pentru determinarea modulului de elasticitate E specific fiecărui material, cât și pentru studierea adeziunii stratului la substrat.

În conformitate cu standardul ASTM E18, un test de microindentare constă într-o etapă de preîncărcare la 10% din sarcina maximă timp de 15 secunde, o încărcare liniară de la 10% până la valoarea maximă a forței de încărcare timp de 30 secunde, o perioadă de 15 secunde de menținere la sarcina maximă, o etapă de descărcare de 30 de secunde de la sarcina maximă la 10% și o etapă de menținere a forței la 10% din sarcina maximă timp de 15 secunde (figura 4.3 - încărcare și deformare în funcție de timp).

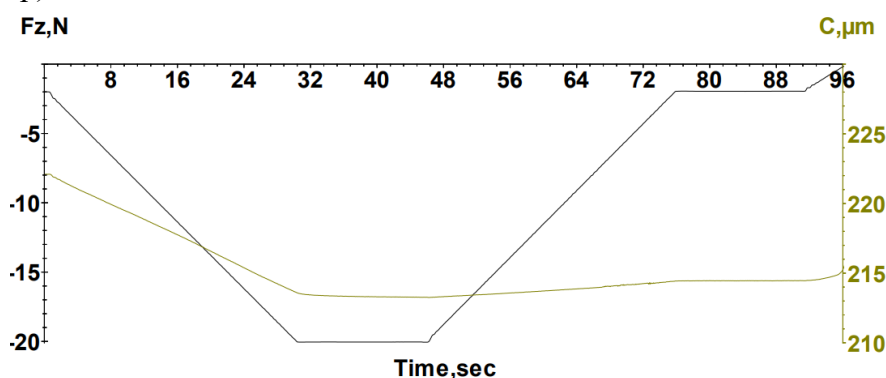


Figura 4.3. Curbele încărcare și deformare în funcție de timp specifice testelor de microindentare aplicate

Au fost testate 4 eșantioane la 10 N (vezi aspectul probelor în figura 4.4), 5 eșantioane la 20 N (vezi aspectul probelor în figura 4.5) și câte 1 eșantion neacoperit la 10 N și 20 N, pentru fiecare sarcină fiind efectuate 5 teste de microindentare. Datele obținute pentru fiecare probă în parte sunt prezentate sintetizat în tabelul 4.1.

De asemenea, curbele încărcare – adâncime („load – depth”) generate pentru fiecare probă în parte sunt prezentate în figurile 4.6 – 4.8.

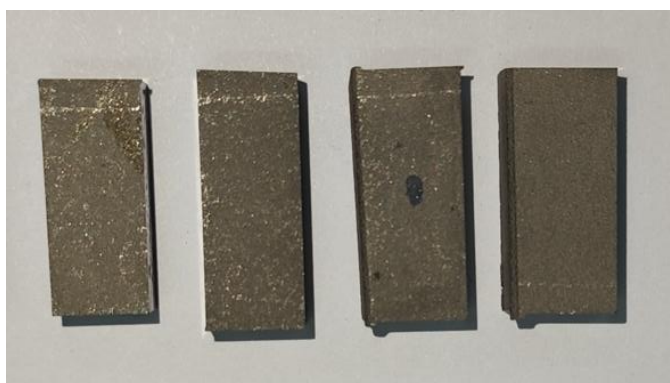


Figura 4.4. Aspectul celor patru eșantioane testate la încărcare de 10N

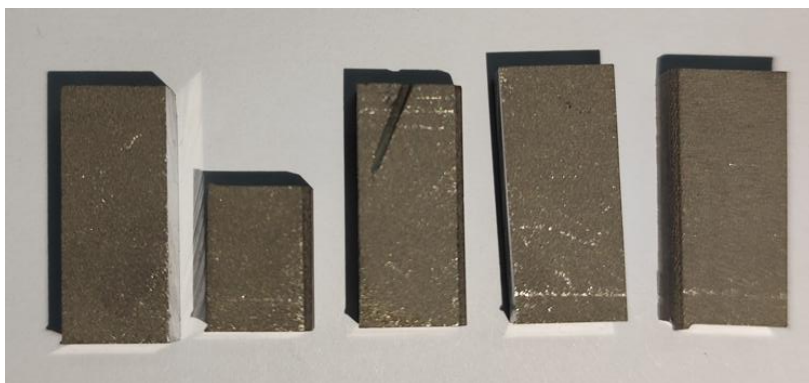


Figura 4.5. Aspectul celor cinci eșantioane testate la încărcare de 20N

Tabel 4.1. Rezultatele testelor de microindentare

Probă	1	2	3	4	1	2	3	4	5	neacoperită		
Forță [N]	10				20					10	20	
Duritate Rockwell [GPa]	1	0.721	0.750	0.689	0.972	1.231	0.957	1.302	1.067	1.169	1.609	2.204
	2	0.797	0.618	0.617	0.744	1.012	1.329	0.972	1.158	1.062	1.792	2.274
	3	0.695	0.739	0.931	0.952	1.635	1.502	1.284	1.245	1.025	1.716	2.128
	4	0.683	0.959	0.700	0.963	1.603	0.928	0.865	1.022	1.323	1.805	2.748
	5	0.718	0.917	0.808	0.948	1.257	1.186	1.148	1.343	1.093	1.713	1.781
	Av	0.722	0.796	0.749	0.915	1.347	1.180	1.114	1.167	1.134	1.727	2.227
Modul Young [GPa]	1	105.14	116.73	124.95	154.05	138.24	142.21	121.37	166.37	149.84	181.68	164.99
	2	116.68	133.08	129.99	139.58	129.96	178.94	134.94	147.21	150.54	149.18	197.26
	3	96.23	179.98	140.36	132.74	135.51	170.33	149.65	152.95	168.02	190.87	207.77
	4	98.86	165.07	122.77	153.29	164.63	130.84	140.25	156.71	168.35	196.95	211.80
	5	95.67	157.09	137.82	173.68	142.72	148.65	130.81	166.85	151.86	181.15	213.00
	Av	102.51	150.39	131.17	150.66	142.21	154.19	135.40	158.01	157.72	179.96	198.96

Microindent_probă_manoor_10N4.tst

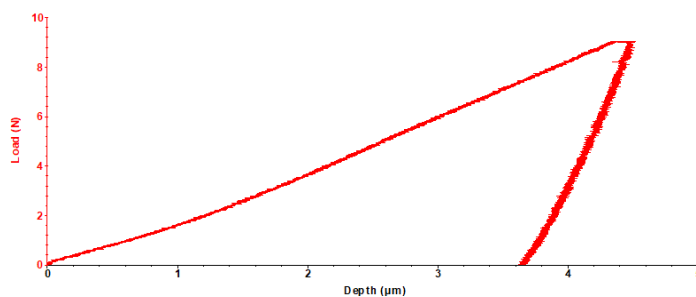


Figura 4.6. Curba încărcare – adâncime („load – depth”) generată la testul de microindentare aplicat cu o încărcare de 10 N pe proba neacoperită.

Microindent_probă_manoor_20N3.tst

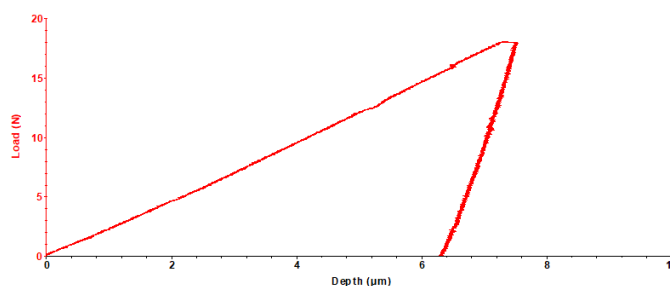


Figura 4.7. Curba încărcare – adâncime („load – depth”) generată la testul de microindentare aplicat cu o încărcare de 20 N pe proba neacoperită.

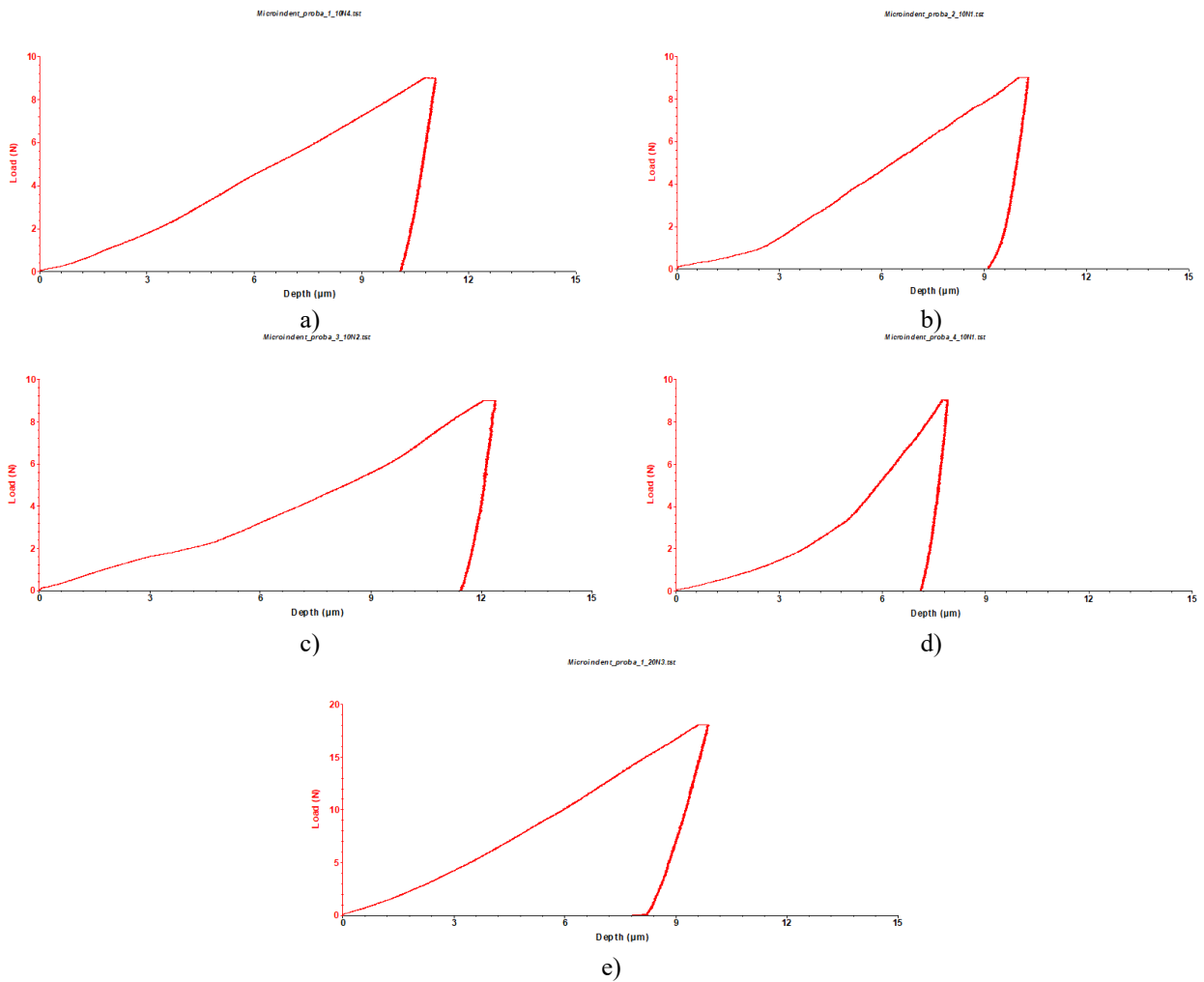


Figura 4.8. Curbele încărcare – adâncime („load – depth”) generate la teste de microindentare aplicate cu o încărcare de 10 N pe probe acoperite cu Ni/CrC: a) proba 1; b) proba 2; c) proba 3; d) proba 4; e) proba 5.

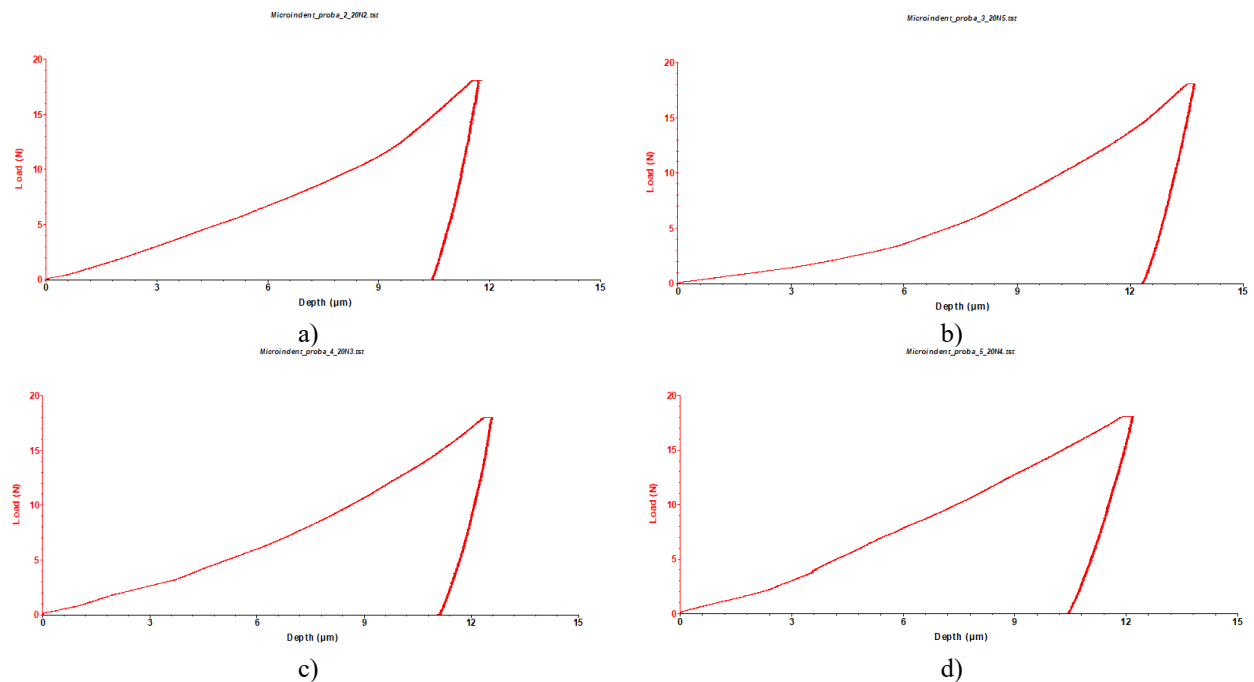


Figura 4.9. Curbele încărcare – adâncime („load – depth”) generate la teste de microindentare aplicate cu o încărcare de 10 N pe probe acoperite cu Ni/CrC: a) proba 1; b) proba 2; c) proba 3; d) proba 4.

În figurile 4.9 și 4.10 sunt prezentate aspecte din timpul analizelor de microindentare realizate cu acest tip de echipament, respectiv rezultatele acestora pe stratul depus din Ni/CrC.



Figura 4.9. Montaj specific pentru realizarea testelor de micro-indentare.

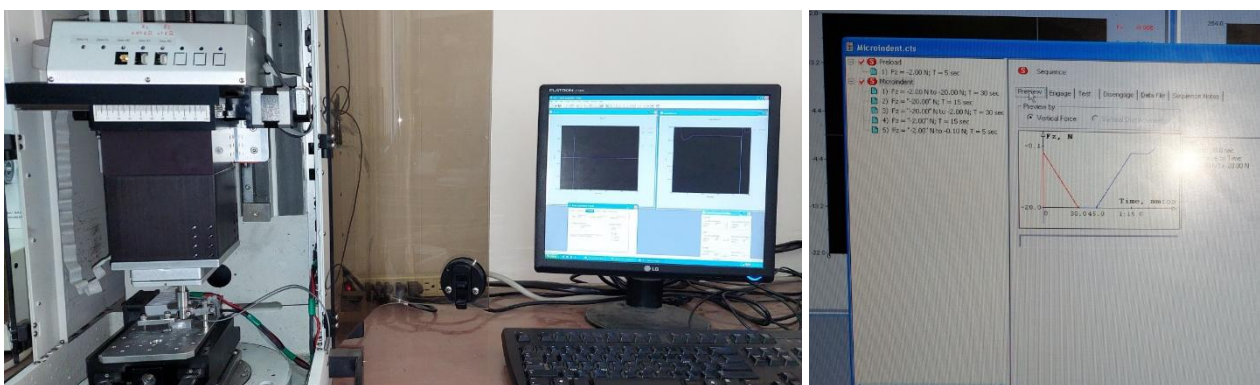
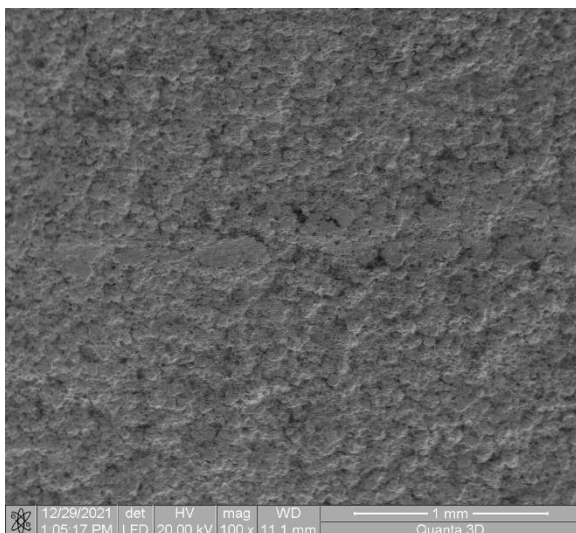
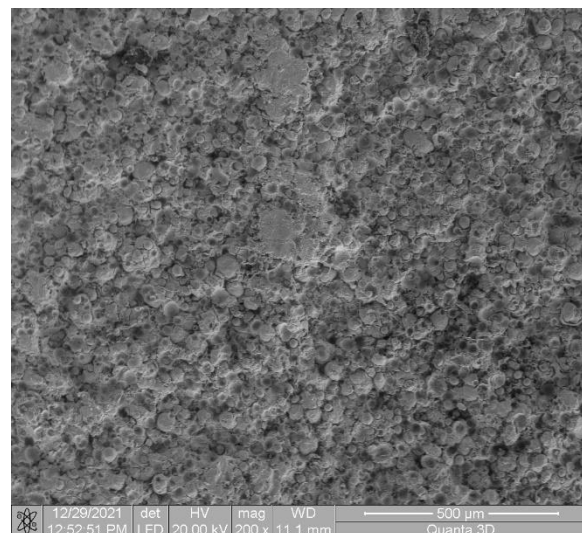


Figura 4.10. Aspecte din timpul procesului de realizare a testelor de micro-indentare.

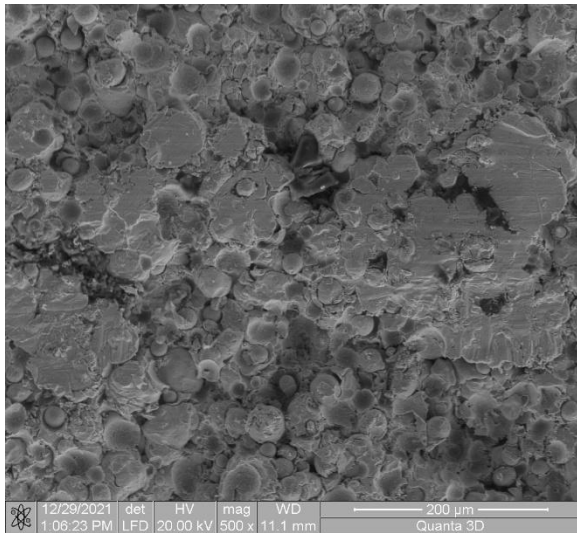
În figurile 4.11 – 4.12 sunt prezentate amprente tipice de microindentare la 10 N și 20 N obținute cu ajutorul microscopului electronic cu baleiaj (SEM), pe probele testate în cadrul acestui studiu.



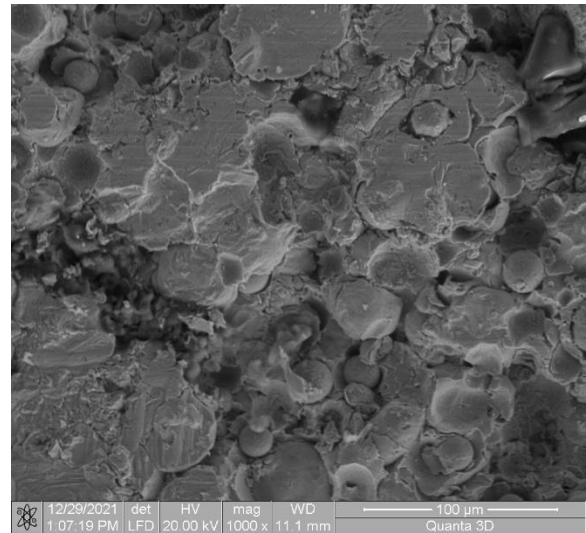
a)



b)

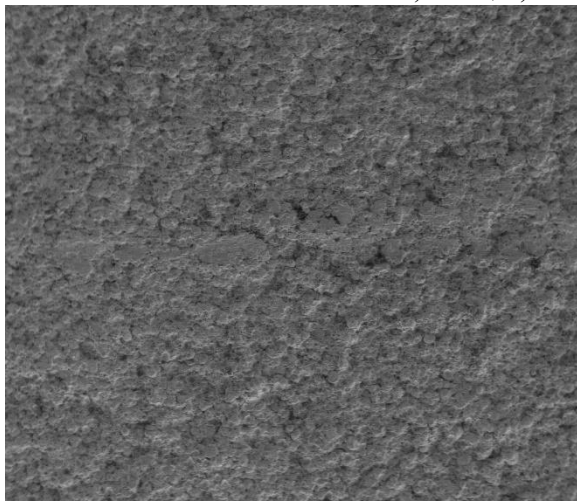


c)

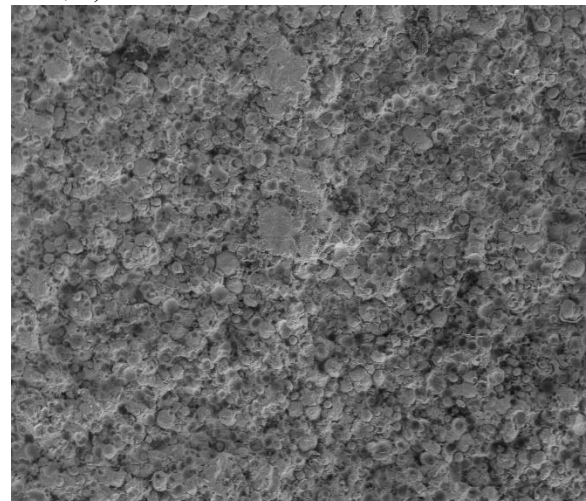


d)

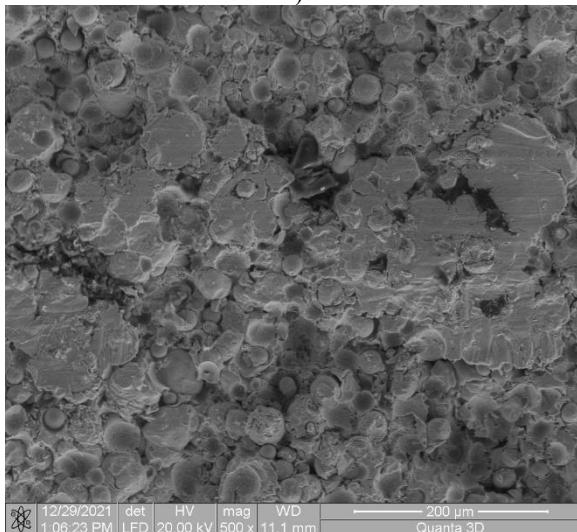
Figura 4.11. Imagini de electroni secundari pe amprente de microindentare aplicată cu o încărcare de 10 N:
a) 100x; b) 200x; c) 500x; d) 1000x.



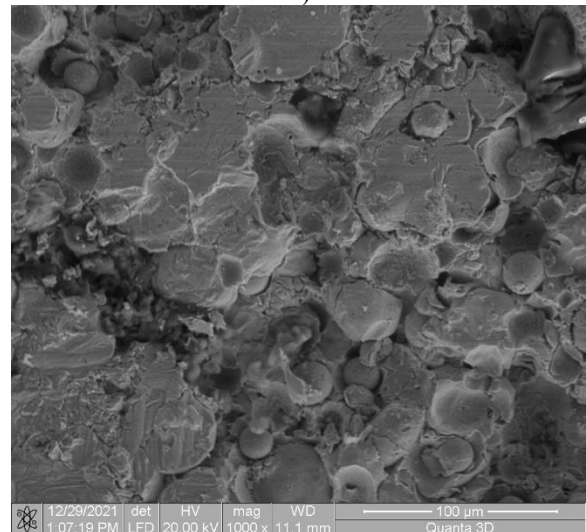
a)



b)



c)



d)

Figura 4.12. Imagini de electroni secundari pe amprente de microindentare aplicată cu o încărcare de 20 N:
a) 100x; b) 200x; c) 500x; d) 1000x.

După cum se poate observa în imaginile SEM, suprafața acoperirii prezintă o porozitate ridicată și o suprafață grosieră. La o încărcare de 10 N, vârful penetratorului acoperă câteva vârfuri

de rugozitate, iar la 20 N, vârful penetratorului acționează asupra mai multor vârfuri de rugozitate și porozitate ale materialului de acoperire.

După cum reiese din tabelul 4.1, toate probele de acoperire au aproape aceeași duritate, 0,7 GPa pentru 10 N și 1,2 GPa pentru o încărcare de 20 N. Modulul Young are o valoare medie de 150 GPa.

4.4. Rezistență la micro zgârieturi - standard ASTM D7187

Conform standardului ASTM D7187, un test de microscratch constă în aplicarea unei sarcini liniare (cunoscut în literatura de specialitate și sub denumirea de Test cu încărcare progresivă – PLST / Progressive Load Scratch Test), sau constante (Test cu încărcare constantă – CLST / Constant Load Scratch Test) pe o distanță de 10 mm pe suprafața acoperită, cu o viteză liniară de 0,167 mm/s (figura 54 a, b). În cazul testelor realizate pe probele depuse cu Ni/CrC în cadrul acestei teze de doctorat am considerat oportună aplicarea ambelor tipuri de încărcare, deoarece în condiții de utilizare efectivă ale acestora în domeniul militar, probabilitatea apariției acestui tip de solicitări este foarte mare.

În cadrul acestei teze, analiza de tip micro-scratch a început cu testarea a 2 epruvete prelevate din materialul de bază, una la o încărcare PLST de 15 N și cealaltă la o încărcare CLST de 10N, graficele de variație a CoF în funcție de forța de încărcare fiind prezentate în figura 4.13. Aspectul suprafețelor după aplicarea testelor a fost analizat prin microscopie electronică de baleiaj, imagini specifice pentru cazul testului cu încărcare constantă de 10N fiind prezentate în figura 4.14.

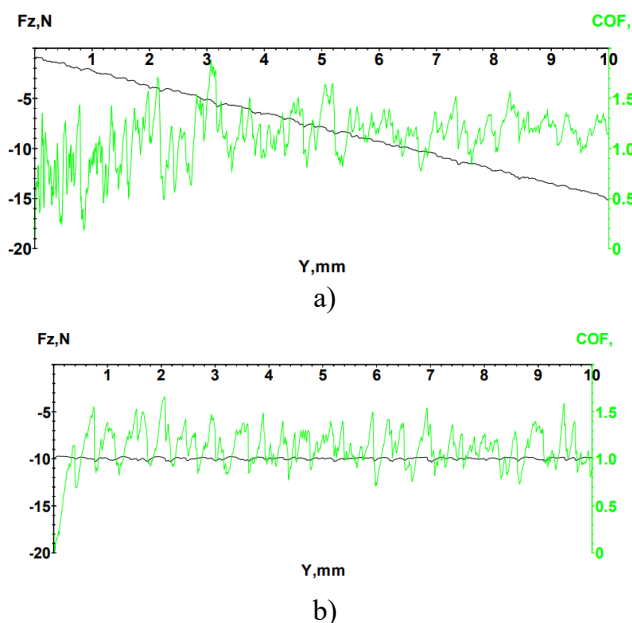


Figura 4.13. Graficele de variație a CoF în cazul probelor neacoperite din material de bază (oțel 4340) pentru: a) cu încărcare liniară (PLST) de la 0 – 15N; b) cu încărcare constantă (CLST) de 10N.

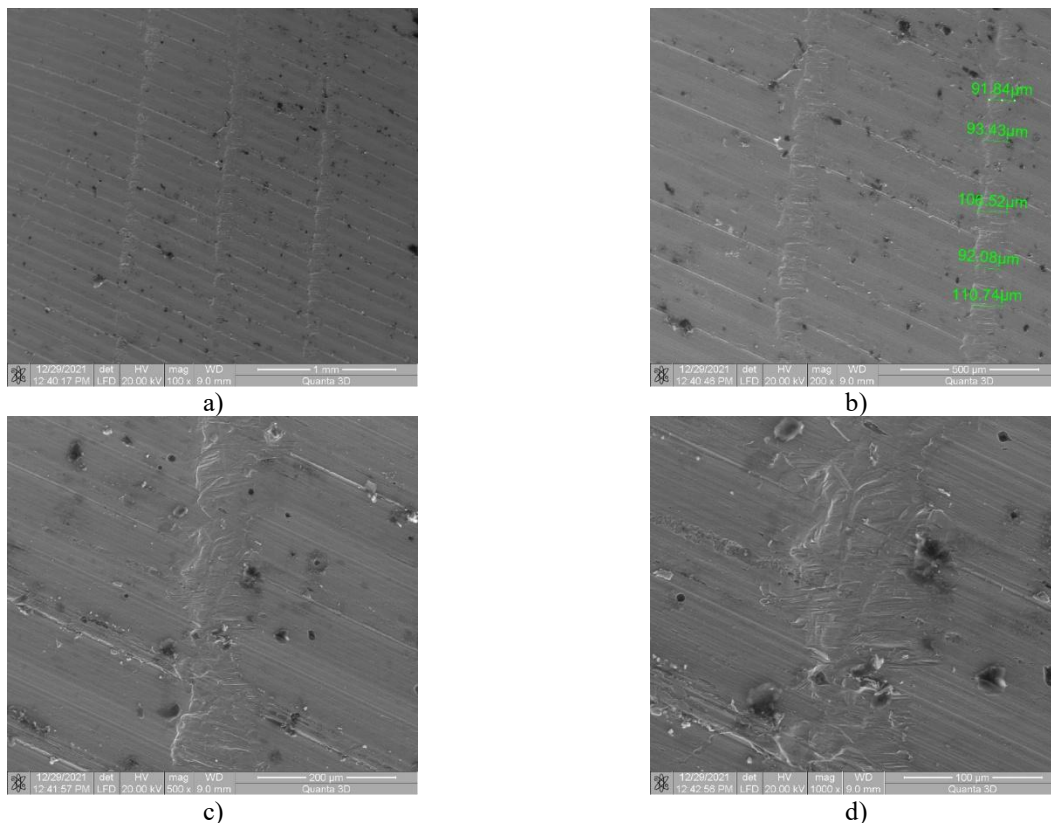


Figura 4.14. Imagini de electroni secundari pe urmele rezultate în urma testului de scratch cu forță de încărcare constantă de 10N în cazul probei prelevate din substratul de oțel 4340: a) 100x; b) 200x; c) 500x; d) 1000x.

În continuare au fost pregătite și testate probele acoperite cu Ni/CrC, al căror aspect este prezentat în figurile 4.15 și 4.16.

Au fost testate 2 probe la o încărcare liniară de 10 N și 3 probe la o încărcare liniară de 15 N, iar 5 probe la 10 N încărcare constantă. Datele sunt prezentate în tabelul 4.2.

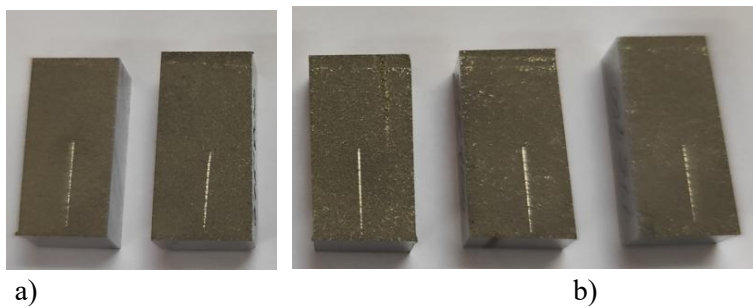


Figura 4.15. Aspectul celor cinci eșantioane testate la încărcare liniară (PLST): a) de 10N; b) de 15N.

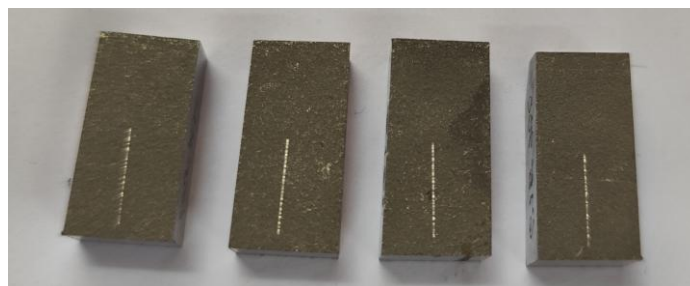


Figura 4.16. Aspectul celor patru eșantioane testate la încărcare constantă (CLST) de 10N.

Tabelul 4.2. Valorile rezultate în urma testelor de microscratch

Samples	1	2	3	4	5
Linear load [N]	10		15		
COF	1.081	1.109	1.145	1.115	1.017
Constant load [N]	10				
COF	1.125	1.109	1.084	1.11	1.104



Figura 4.27. Imagini din timpul testelor de micro-scratch

În figura 4.28 sunt prezentate imagini de electroni secundari ale suprafețelor rezultate în urma testelor de scratch, fiind observate toate zonele urmei (de inițiere, mediană și finală). Din aceste imagini, realizate la o putere de mărire de 50x se poate observa că la testele PLST lățimea urmei de scratch crește odată cu creșterea forței de încărcare.

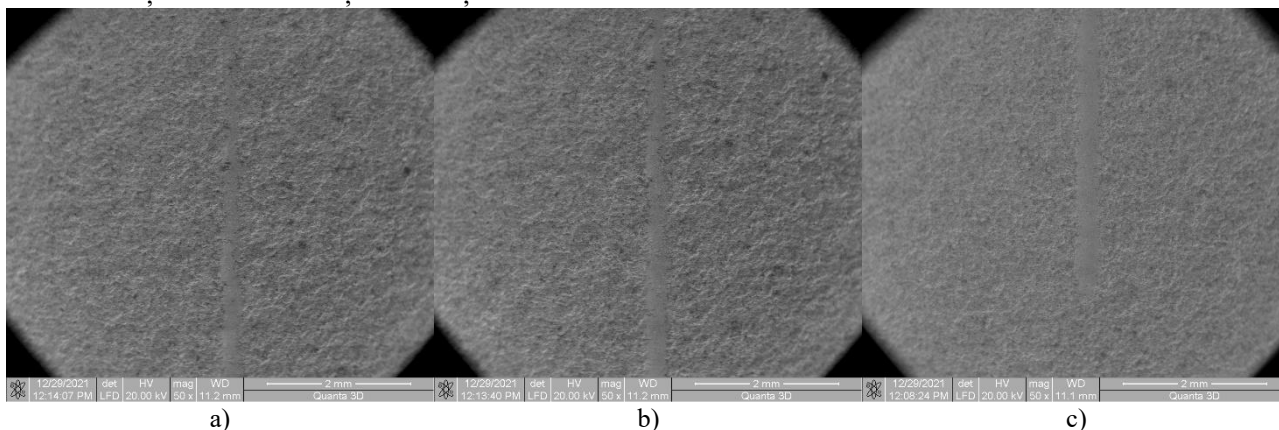
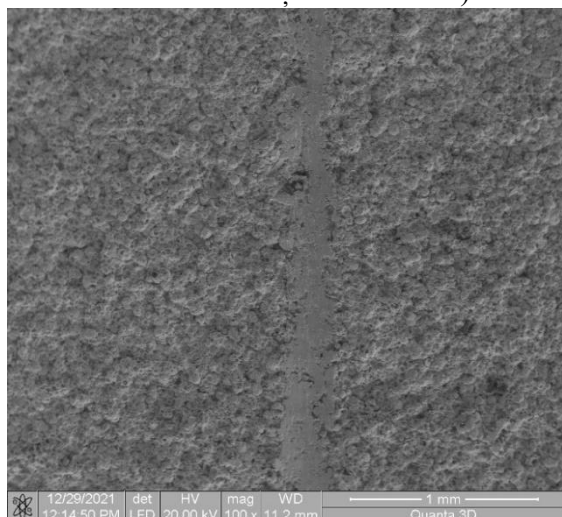
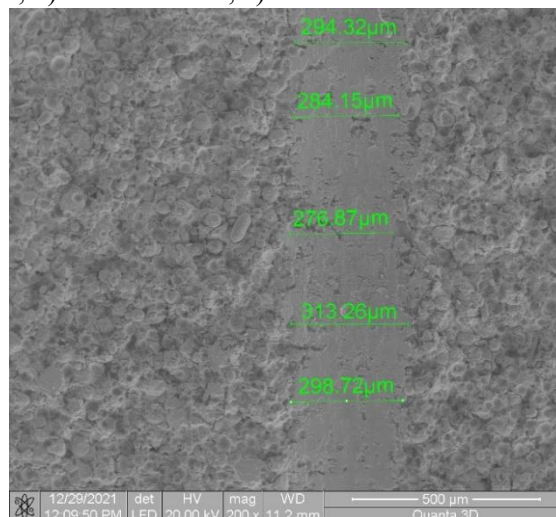


Figura 4.28. Imagini de electroni secundari (50x) ale urmei rezultate în urma testului PLST de la 0N la 10N în cazul eșantionului 2: a) zona de inițiere; b) zona mediană; c) zona finală.



a)



b)

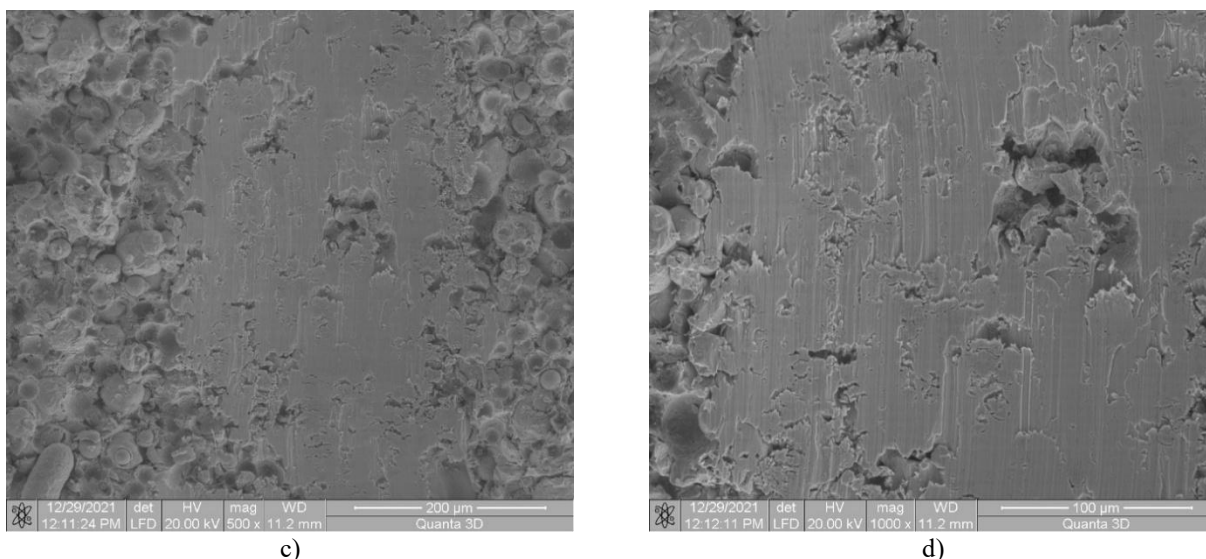


Figura 4.29. Imagini de electroni secundari pe urmele rezultate în urma testului PLST de la 0N la 10N în cazul eșantionului 2: a) 100x; b) 200x; c) 500x; d) 1000x.

În continuare au fost realizate observații prin microscopie electronică și la puteri de mărire mai mari, prezentate în figura 4.29. Se observă că în zona mediană lățimea urmei atinge o valoare de circa 290 μm. La puteri mari (1000x) se observă clar faptul că urma de scratch nu prezintă fisuri sau inițieri de fisuri care ar putea determina distrugerea sau exfolierea acoperirii, ci doar urme de deformare plastică a suprafeței pe care a fost apăsat stilusul în timpul testului PLST.

În figura 4.30 sunt prezentate imagini de electroni secundari ale suprafețelor rezultate în urma testelor CLST, fiind observate toate zonele urmei (de inițiere, mediană și finală). Din aceste imagini, realizate la o putere de mărire de 50x se poate observa că la aceste teste lățimea urmei de microscratch rămâne aceeași, aproximativ 260 μm.

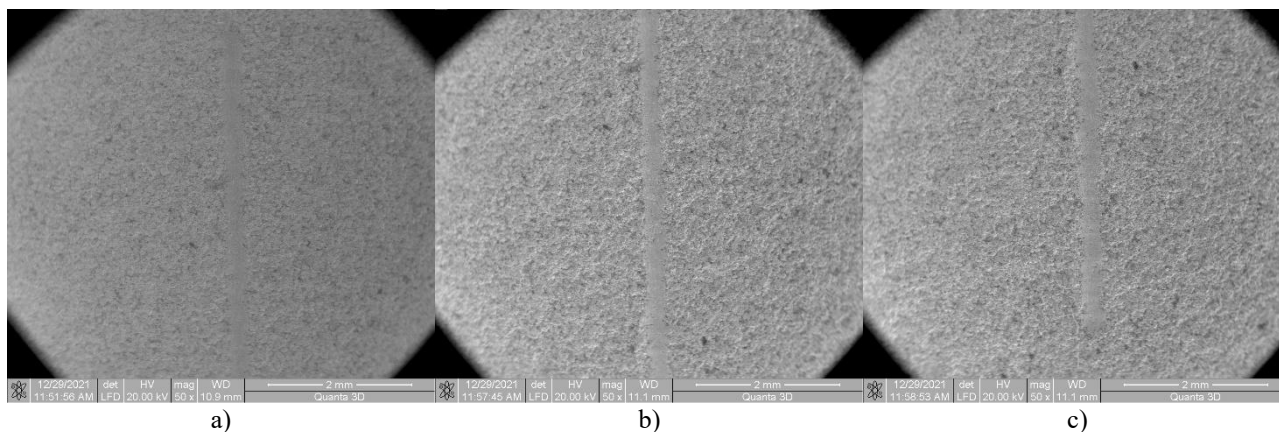


Figura 4.30. Imagini de electroni secundari (100x) ale urmelor rezultate în urma testului de scratch cu forță de încărcare constantă de 10N în cazul probei 3: a) zona de inițiere; b) zona mediană; c) zona finală.

În continuare au fost realizate observații prin microscopie electronică și la puteri de mărire mai mari, prezentate în figura 4.31. Se observă că lățimea urmei atinge valori cuprinse între 252 – 308 μm. La puteri mari (1000x) se observă clar faptul că urma de scratch nu prezintă fisuri sau inițieri de fisuri care ar putea determina distrugerea sau exfolierea acoperirii, ci doar urme de deformare plastică / îndepărtare a materialului suprafeței pe direcția pe care a fost apăsat stilusul în timpul testului CLST.

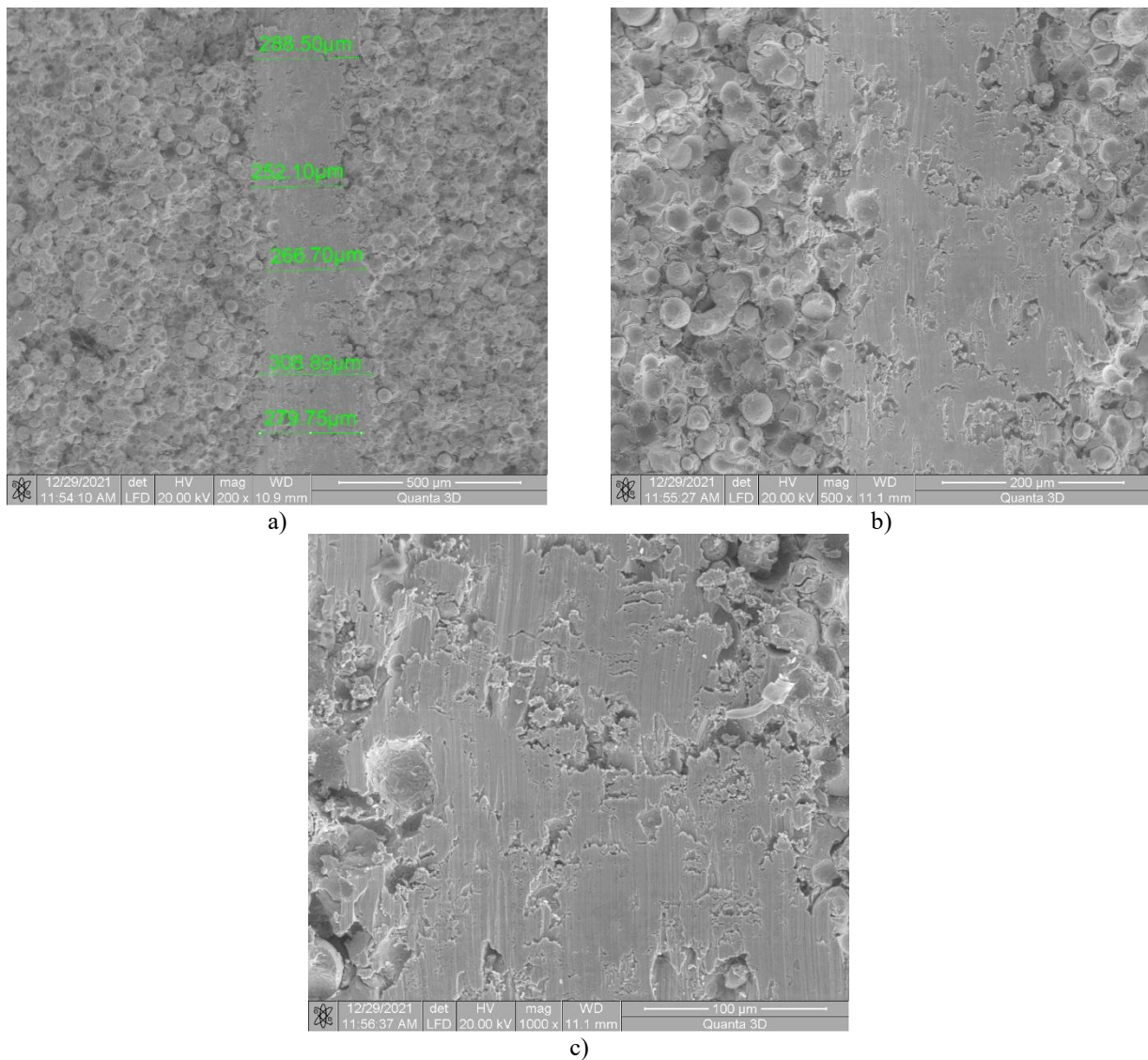


Figura 4.31. Imagini de electroni secundari pe urmele rezultate în urma testului de scratch cu forță de încărcare constantă de 10N în cazul probei 3: a) 50x; b) 100x; c) 200x; d) 500x; e) 1000x.

Pe de altă parte, din imaginile de electroni secundari preluate la puteri de mărire de 500x și 1000x se poate observa că urmele de microscratch se află doar pe materialul de acoperire, iar lama microscratch nu a atins materialul de bază. Se poate observa că lama de microscratch îndepărtează doar asperitățile înalte de pe suprafața materialului de acoperire și acest lucru ne arată o rezistență foarte bună a acoperirilor la microscratch.

Capitolul 5. Comportamentul la oboseală axială

5.1. Încercarea la tracțiune statică

Înainte ca probele să fie supuse analizei de oboseală, a fost necesară determinarea anumitor caracteristici ale materialului din care sunt realizate, cu ajutorul testelor la tracțiune statică. În primul rând, a fost necesar să se determine limita de curgere a materialelor de la care se pornește, cu valori mai mici, în analiza la oboseală. Standardul utilizat pentru analiza tensiunii statice este: ASTM E8 / E8M-16, Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials.

Testele de tracțiune au fost efectuate direct pe eșantioane acoperite pentru a ne asigura că testul static de tracțiune va furniza caracteristicile materialului ce pot fi utilizate în continuare pentru solicitarea de oboseală ciclică. În aceste condiții, încercarea de tracțiune statică a fost necesară pentru proba acoperită, cu tipul și forma prezentate în figura 5.2.

Încărcarea statică a fost efectuată pe mașina universală de încercări Instron 8801 (figura 5.1). Pentru o mai mare acuratețe în măsurarea deformațiilor a fost montat un extensometru, care a preluat deformațiile în timp real, pe durata derulării testelor, fiind generată o curbă caracteristică reprezentată în figura 5.3.

Datorită faptului că deformarea totală a eșantionului a avut valori mici, a fost posibil să se preia date cu un extensometru până la ruperea probei.

Proba acoperită testată după rupere poate fi observată în figura 5.2.

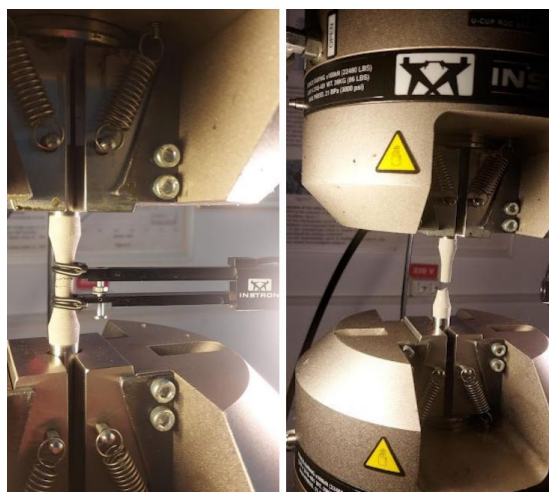
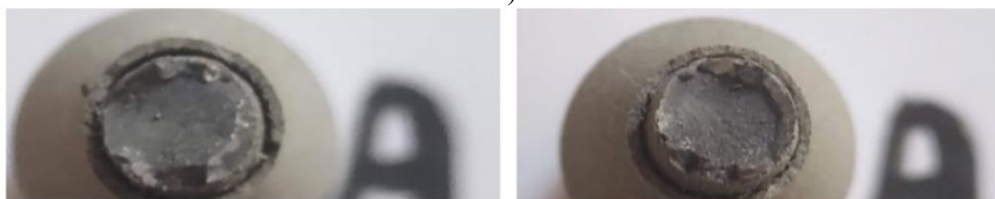


Figura 5.1. Montajul probelor pentru testele de tracțiune statică



a)



b)

Figura 5.2. Proba A – aspectul epruvetei după încercarea de tracțiune statică: a) vedere laterală a eșantionului A, rupt la încercarea de tracțiune statică; b) vederi frontale ale secțiunilor de rupere ale eșantionului A

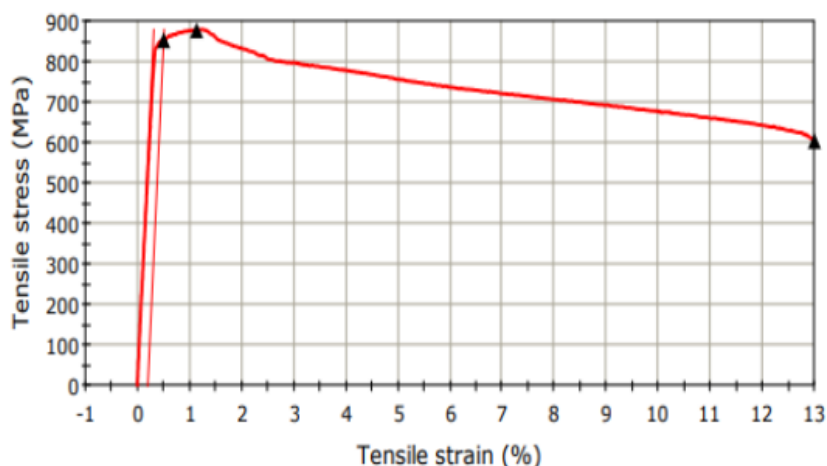


Figura 5.3. Curba caracteristică tensiune-deformare, specifică probei acoperite

Deoarece materialul de acoperire are un comportament fragil, se constată cu suprafețele sale de rupere rămân aproximativ perpendiculare pe direcția de încărcare.

5.2. Încercarea la oboseală axială



Figura 5.6. Montajul celor două camere web pentru observații în timp real.



Figura 5.7. Imagine cu una dintre probele analizate, după rupere

Nu trebuie pierdut din vedere faptul că obiectivul principal al acestui studiu [154] este acela de a observa comportamentul materialului de acoperire prin analiza oboselii și nu de a trasa diagrama de oboseală pentru diferitele probe acoperite. Este adevărat că trebuie să existe o compatibilitate între deformările suferite în timpul solicitării ciclice de oboseală de către cele două materiale (materialul de bază și acoperirea). În cazul în care această compatibilitate nu ar exista, se pot produce desprinderi majore de materialului de acoperire față de materialul de bază ar apărea. Aceste deteriorări se caracterizează prin apariția fisurilor la interfața dintre cele două părți, desprinderea materialului de acoperire la interfață și apariția de fisuri intra și/sau intergranulare în materialul de acoperire, de-a lungul frontului de fisură propagat. În consecință, observațiile macroscopice și microscopice

prezentate în continuare se vor concentra în special asupra aspectelor legate de rupere, în special în ceea ce Figura 5.8 b prezintă momentul de propagare a fisurii de oboseală. Se știe că, în funcție de material, poate fi necesar un număr relativ mare de cicluri de oboseală pentru a iniția fisura. După declanșarea fisurii, în funcție de mărimea sarcinii, numărul de cicluri de propagare prin oboseală a fisurii, poate de asemenea, să fie mai mare sau mai mic. În figura 5.8 b, fisura care poate fi observată (în partea de jos și cu forma aproximativă a unei linii trasate artificial) este cea care se propagă prin oboseală, necesitând un număr relativ mic de cicluri până la cedare.

De asemenea, se poate observa că nu există desprinderi/ desprinderi de material între materialul de bază și proba acoperită în apropierea frontului fisurii propagate. Ca urmare, propagarea fisurii în materialul de acoperire urmează aceeași traiectorie ca și în materialul de bază, fără a se produce daune colaterale mai mari în materialul de acoperire. În aceste condiții, cel puțin din punct de vedere microscopic, se poate spune că materialul de acoperire are un comportament foarte bun, la numărul cerut de încărcări de oboseală ciclică, după un ciclu alternativ simetric. Este cunoscut faptul că solicitarea simetrică alternantă este cea mai nefavorabilă dintre încercările de oboseală ciclică.

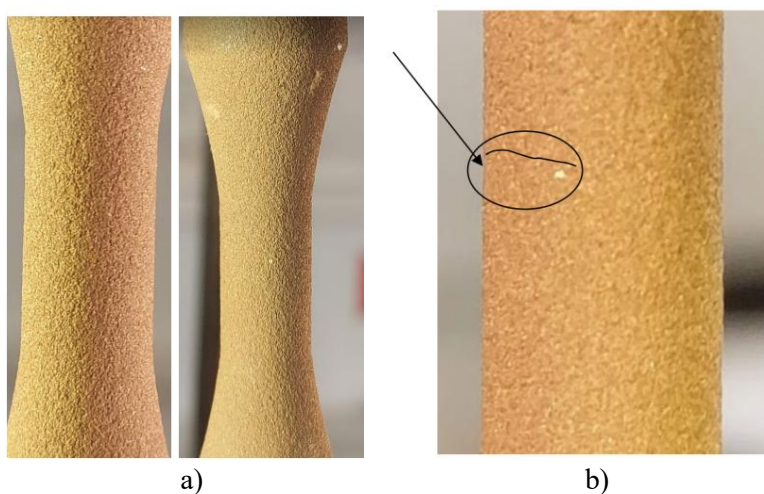


Figura 5.8. a) Aspecte ale suprafeței exterioare în timpul testelor de oboseală, pe probe diferite, aproape de rupere; b) apariția fisurilor de oboseală.

5.3. Comportamentul la oboseala al Probelor A – L

Pentru analizele de oboseală au fost utilizate 10 dintre probele acoperite, al căror aspect după testare este prezentat în figura 5.9. De specificat faptul că proba A a fost cea ruptă la testul de încercare de tracțiune statică. Valoarea de 5 milioane de cicluri de solicitare a fost aleasă ca referință. Dacă, pentru o anumită solicitare, după 5 milioane de cicluri, proba nu s-a rupt, mașina de testare a fost oprită, fapt înregistrat în cazul probele H și G. Prin urmare, testul a fost oprit, iar eșantioanele au rămas intacte.

Celelalte eșantioane s-au rupt la diferite tensiuni și la diferite numere de cicluri, după cum va fi prezentat în continuare.



Figura 5.9. Aspectul probelor după derularea testelor de rupere la oboseală

Modul de lucru abordat pentru analiza suprafețelor de rupere a fiecărei probe testată este următorul:

- realizarea unei imagini laterale a probei rupte după testul de oboseală, figura #a);
- realizarea unei imagini cu ambele capete rezultate în urma ruperii, figura #b), vedere frontală, imediat după analiză;
- realizarea unei imagini pe una dintre suprafețele rezultate în urma ruperii, figura #c), vedere frontală, înainte de analiza microstructurală prin microscopie electronică de baleiaj;

Cu ajutorul microscopului electronic Quanta 3D, au fost realizate câte 5 imagini de electroni secundari, necesare pentru a identifica și analiza parametrii de rupere:

- o imagine de ansamblu, cu o putere de mărire de 44x, pentru a fi comparată cu imaginea realizată pe microscopul optic, figura #d);
- o imagine cu zona de rupere, figura #e.
- două imagini în zona de inițiere a fisurii, cu puteri de mărire de 100x și 200x, figurile #f și #g;
- o imagine cu putere de mărire de 500x din zona de început a defectului, cu evidențierea fisurii inițiale, figura #h.

5.3.1. Proba B, $\sigma = 637$ MPa, $N = 3794$ cicluri

Observații macroscopice

După cum se va observa pentru toate probele acoperite testate la oboseală, spre sfârșitul perioadei de propagare a fisurii, suprafața fisurată se deplasează din planul perpendicular pe direcția de testare și face un unghi de aproximativ 45° (figurile 5.10, a, b și c). Explicațiile sunt cele prezentate mai sus, fiind constatat faptul că frontul fisurii prezintă o rezistență în calea sa de avansare.



a)

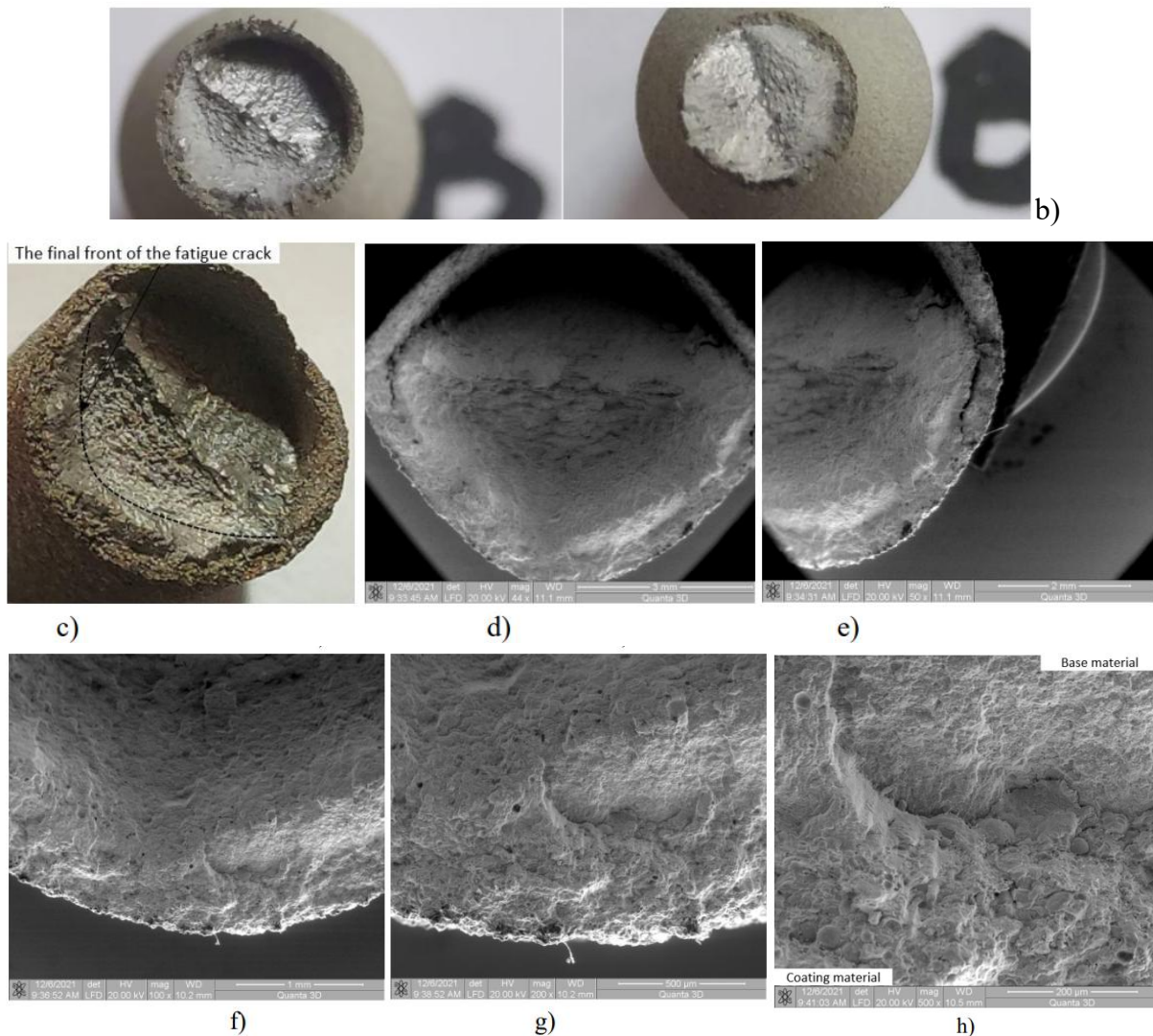


Figura 5.10. Aspectul macroscopic și microscopic al suprafețelor rupte pentru proba B ($\sigma = 637$ MPa, $N = 3794$ cicluri)

În zona neîntreruptă, tensiunile acumulate sunt foarte mari datorită faptului că: aria secțiunii este mult mai mică decât cea inițială, iar fisura propagată constituie un puternic concentrator de tensiuni. Ca urmare, deformațiile plastice în această zonă sunt mari, aproape întreaga zonă fiind deformată plastic. În aceste condiții de nesimetrie a tensiunilor și de deformații plastice mari, frontul fisurii este orientat pe direcția de minimă rezistență întâlnită. Rezistența la eforturi fiind mare rezultă că zona de propagare stabilă a fisurii este mică (figura 5.10 c).

Observații microscopice

La nivel microscopic se constată că apar deteriorări semnificative în materialul de acoperire în momentul schimbării direcției de propagare a frontului fisurii (figurile 5.10 d și e). După cum s-a menționat anterior, inițierea fisurii este la suprafața materialului de bază, respectiv la interfața dintre materialul de bază și cel de acoperire.

La nivelul interfeței, nu se observă formarea unei fisuri consistente (figurile 5.10 f și g). Figura 41 h arată că la interfață există unele desprinderi în materialul depus. Acest lucru este posibil din cauza încărcărilor mari, caz în care nu a existat niciun moment de desprindere de tip fisură între cele două materiale. Acest aspect conduce la o detașare semnificativă în interiorul materialului de acoperire.

5.3.2 Proba C, $\sigma = 530$ MPa, $N = 15726$ cicluri

Observații macroscopice

Deși există o diferență semnificativă între probele B și C în ceea ce privește valoarea de solicitare, se observă că numărul de cicluri la care proba C s-a rupt este, de asemenea, mic. Ca urmare, apariția suprafețelor de rupere este, de asemenea, similară cu cea a eșantionului B (figurile 5.11 a, b și c). De asemenea, în cazul eșantionului C, există o deformare la unghiul suprafeței de rupere. Suprafața de oboseală a propagării stabile este mică.

Observații microscopice

În cazul acestei probe sunt observate desprinderi și deteriorări semnificative ale materialului de acoperire în zona inițială de deviere a fisurii, (fig. 5.11 d, e). În zona de inițiere a fisurii (la interfață - fig. 5.11 f, g, h), se constată deteriorări semnificative ale materialului de acoperire. Ca o confirmare a faptului că fisura începe la suprafața a materialului de bază și că fisura se extinde în materialul de acoperire, se observă că cu cât este mai mare deteriorarea în materialul de acoperire este la interfața cu materialul de bază, și nu la suprafața materialului de acoperire.



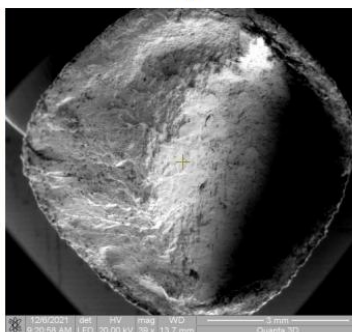
a)



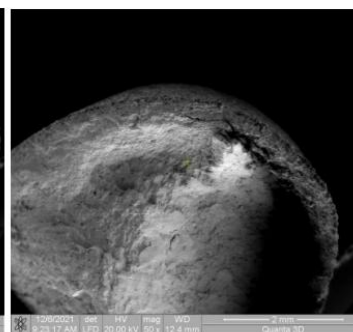
b)



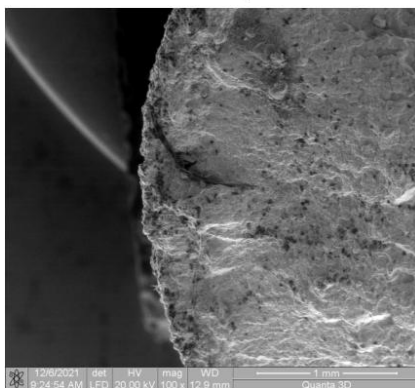
c)



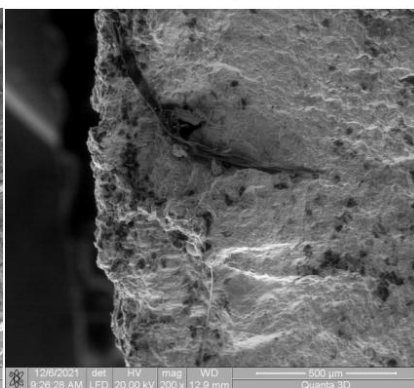
d)



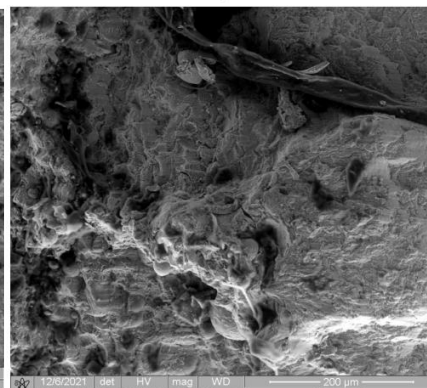
e)



f)



g)



h)

Figura 5.11. Aspectul macroscopic și microscopic al suprafețelor rupte pentru proba C ($\sigma = 530$ MPa, $N = 15726$ cicluri)

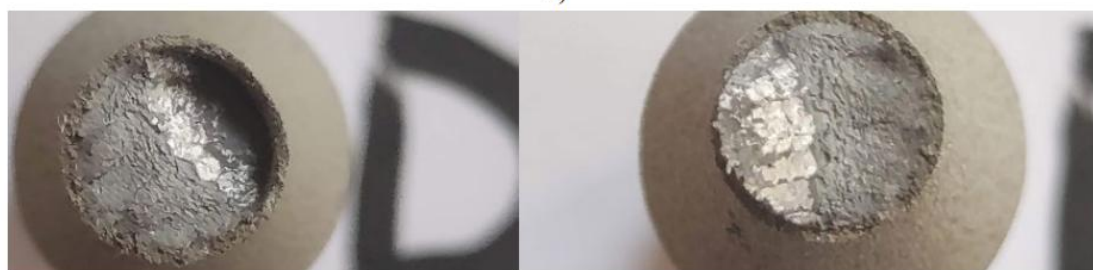
5.2.3. Proba D, $\sigma = 495$ MPa, $N = 26688$ cicluri

Observații macroscopice

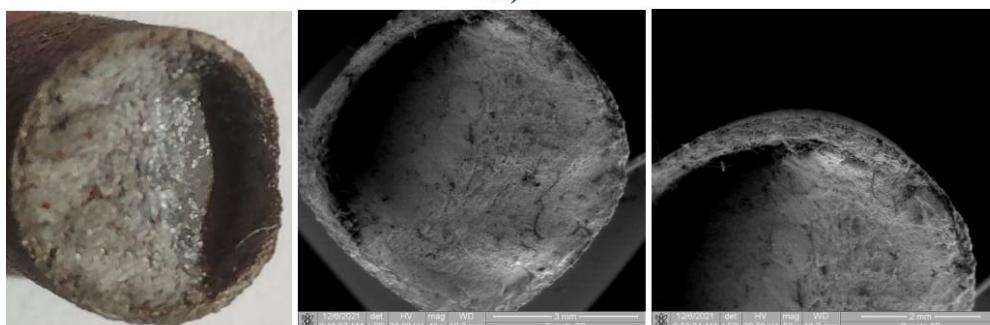
Pentru acest eșantion, se observă deformarea unghiulară a suprafeței de rupere (figurile 5.12 a, b și c). Valoarea tensiunii fiind mai mică decât la proba anterioară, se constată că suprafața de propagare stabilă la oboseală a fisurii este mai mare (figura 5.12 b) și nu s-au observat desprinderi ale materialului de acoperire.



a)



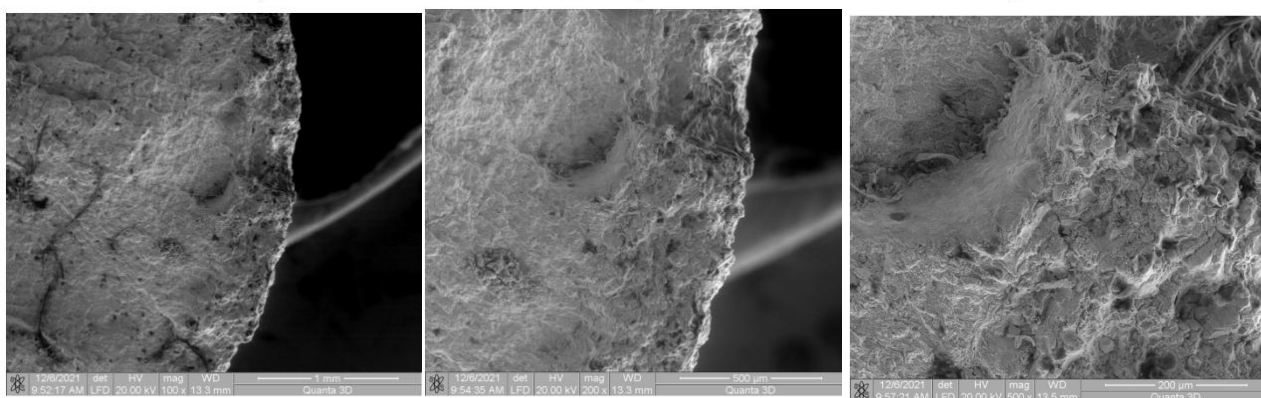
b)



c)

d)

e)



f)

g)

h)

Figura 5.12. Aspectul macroscopic și microscopic al suprafețelor rupte pentru proba D ($\sigma = 495$ MPa, $N = 26688$ cicluri)

Observații microscopice

În zona de început de deformare a suprafeței fisurate (figurile 5.12 d și e), deteriorările sunt mai mici decât în proba anterioară - tensiuni mai mici. În zona de inițiere a fisurii, se observă aceleași desprinderi din materialul de acoperire (figurile 5.12 f, g, h). În plus, în materialul depus se observă o fisură radială intergranulară este observată, care pornește din zona de inițiere a fisurii (fig. 5.13 h).

5.3.4. Proba E, $\sigma = 424$ MPa, N = 59291 cicluri

Observații macroscopice

Deviația unghiulară a suprafeței de rupere este, de asemenea, constatată la acest eșantion (figurile 5.13 a, b, c). Figura 5.13 (b) prezintă faptul că regiunea stabilă de propagare a fisurii (din zona din dreapta, regiunea fără evaziune) este mai mare decât în proba anterioară, valoarea tensiunii fiind mai mică. Din punct de vedere macroscopic, se observă că deteriorarea materialului de acoperire se observă doar în zona de rupere finală. Nu se constată deteriorări semnificative la momentul schimbării direcției de propagare a fisurii.

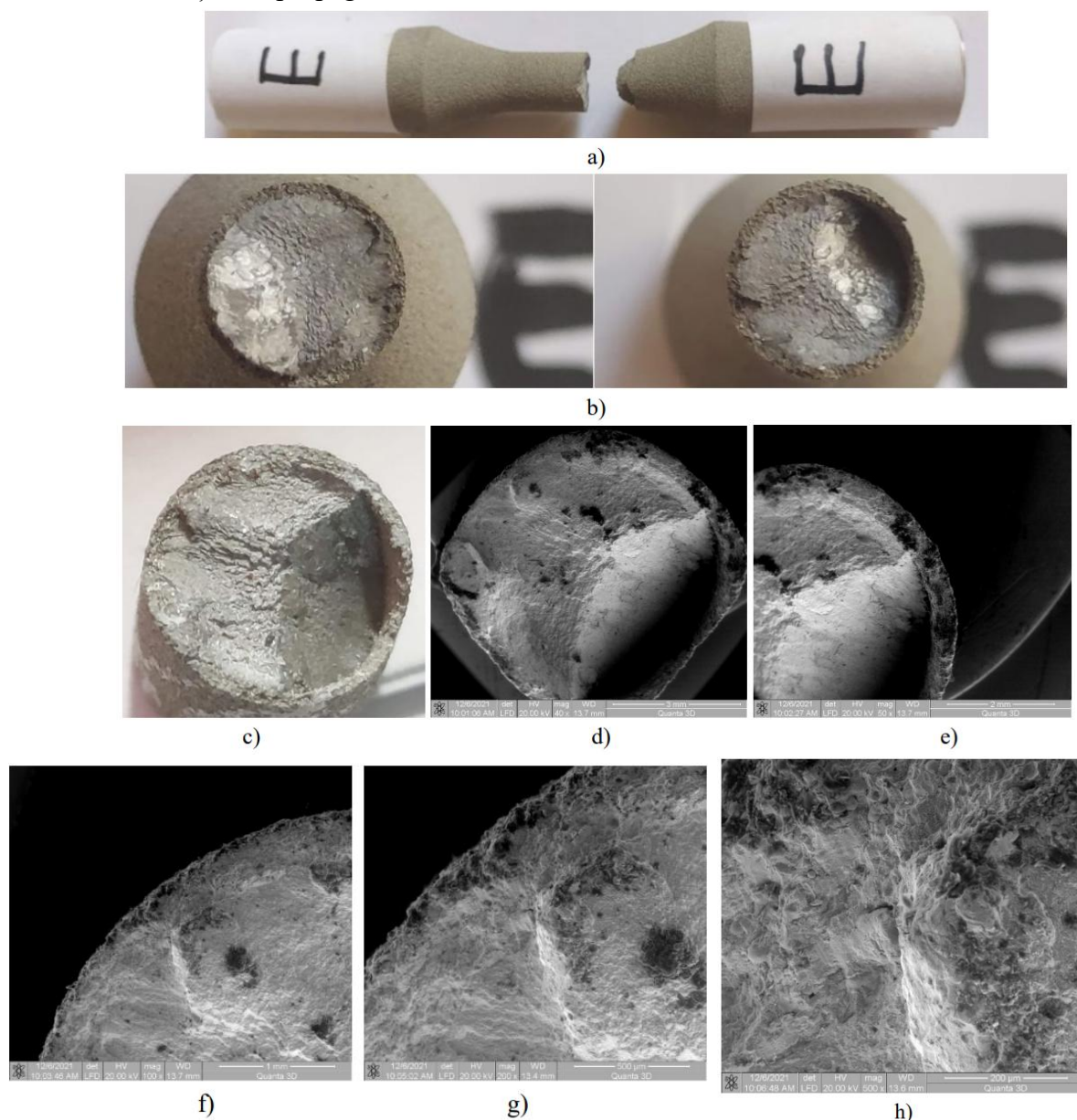


Figura 5.13. Aspectul macroscopic și microscopic al suprafețelor rupte pentru proba E ($\sigma = 424$ MPa, N = 59291 cicluri)

Observații microscopice

Nu se observă fisuri în zona de inițiere a fisurii, ceea ce ar reprezenta desprinderea materialului de acoperire de materialul de bază.

S-a evidențiat faptul că aderența probelor acoperite este foarte bună sau/și deformațiile în domeniul elasto-plastic sunt mai apropiate între materialul de bază și cel acoperit. La începutul domeniului de deformare a suprafeței fisurate (figurile 5.13 d și e), deteriorările sunt mai mici decât în proba anterioară - tensiuni mai mici. În zona de inițiere fisurii, se observă aceleași detașări ale materialului acoperit (figurile 5.13 f, g și h). În plus, în materialul acoperit, se observă o fisură radială intergranulară, care pornește din zona de inițiere a fisurilor (figura 5.13 h). Figura 5.13 h nu prezintă nicio desprindere mare din materialul depus (ca în cazul precedentelor probe). Fisurile inter / intragranulare din zona de inițiere sunt mult mai mici.

5.3.5. Proba G, $\sigma = 318$ MPa, $N = 5000208$ cicluri și Proba H, $\sigma = 346$ MPa, $N = 5000099$ cicluri.

În cazul analizei la oboseală, tensiunile au prezentat valori mai mici. În cazul unor probe, au fost înregistrate valori valoare a tensiunii a fost atât de scăzută încât probele nu s-au rupt nici măcar după 5 milioane de cicluri. Este și cazul eșantioanelor G și H. Pentru acestea, suprafața exterioară a materialului acoperit a fost studiată doar din punct de vedere macroscopic (Fig.5.14 - 5.17). Nu au fost observate deteriorări, fisuri sau desprinderi ale materialului depus găsite.



Figura 5.14. Proba G – fără rupere după peste 5 mil. cicluri ($\sigma = 318$ MPa, $N = 5000208$ cicluri)



Figura 5.15. Vedere macroscopică a suprafeței probei G (4340) după 5 milioane de cicluri

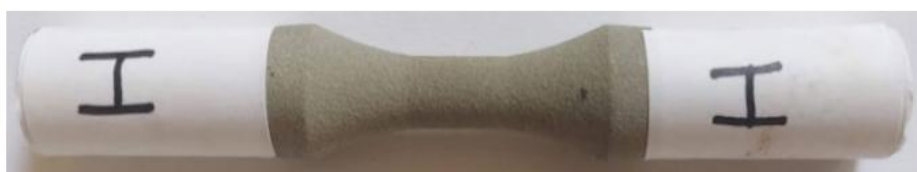


Figura 5.16. Proba H - fără rupere după peste 5 mil. cicluri ($\sigma = 346$ MPa, $N = 5000099$ cicluri)



Figura 5.17. Vedere macroscopică a suprafeței eșantionului H (4340) după 5 milioane de cicluri

5.3.6. Proba I, $\sigma = 389$ MPa, $N = 91986$ cicluri

Observații macroscopice

Pe măsură ce valoarea tensiunii scade, suprafața de propagare stabilă a fisurii de oboseală crește, iar suprafața în care se produce deformarea unghiulară a suprafeței fisurate, scade (figurile 5.18 a, b și c). Se observă că distrugerea cilindrului format de suprafețele materialului de acoperire are loc numai în zona finală a deteriorării (figurile 49 d și e). Se observă părți distincte ale materialului depus de la materialul de bază în zona de început a devierii frontului fisurii.

Observații microscopice

Din figurile 49 f și g, deteriorările mari ale stratului de acoperire în zona de inițiere a fisurii nu sunt observate. În figura 49 h se observă o fisură mică. În afară de zona de inițiere a fisurii, nu se observă nicio urmă de fisură inter și/sau fisuri intragranulare se observă în restul materialului acoperit.

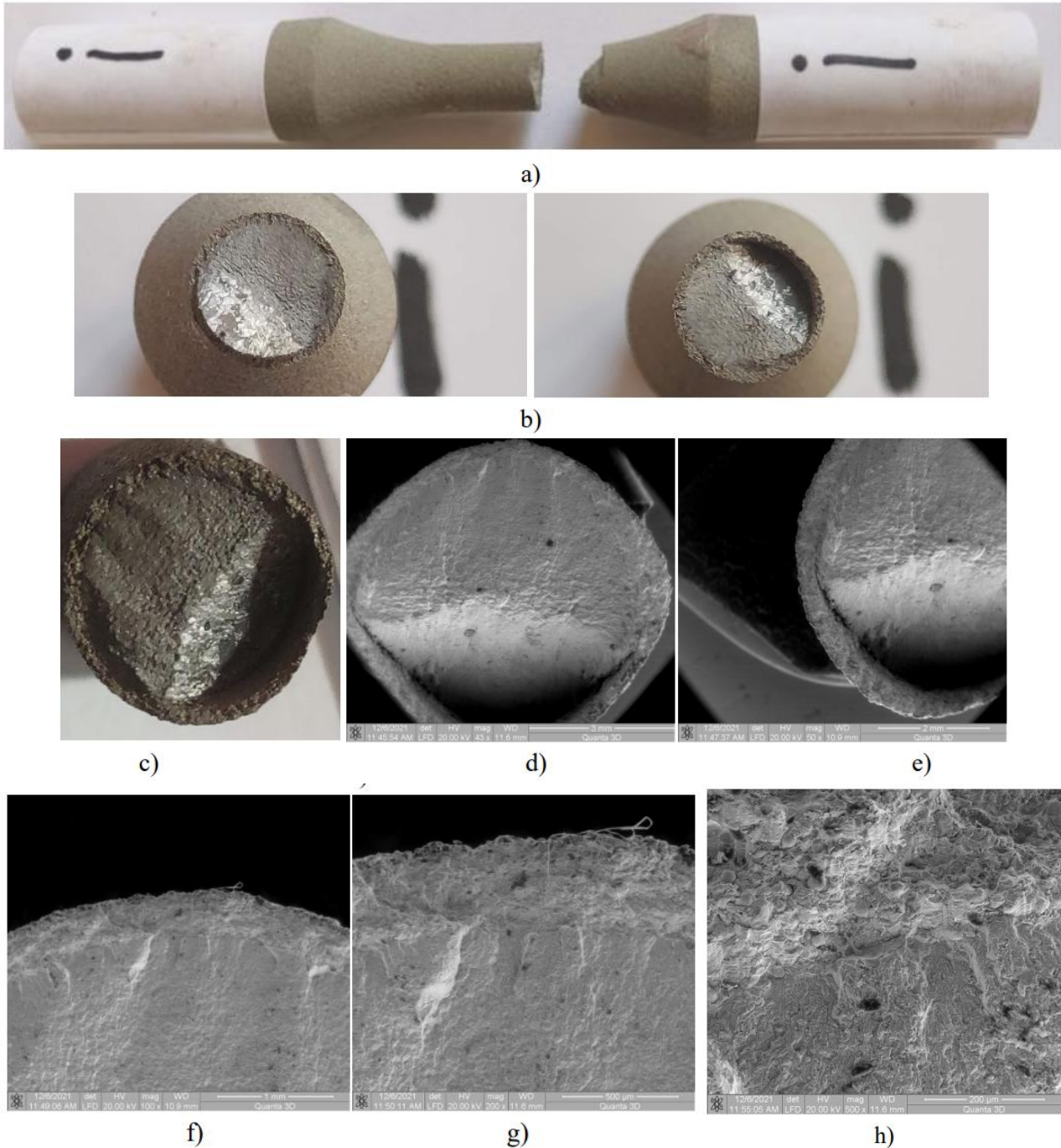
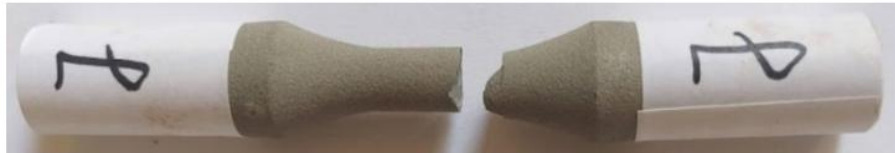


Figura 5.18. Aspectul macroscopic și microscopic al suprafețelor rupte pentru proba I ($\sigma = 389$ MPa, $N = 91986$ cicluri)

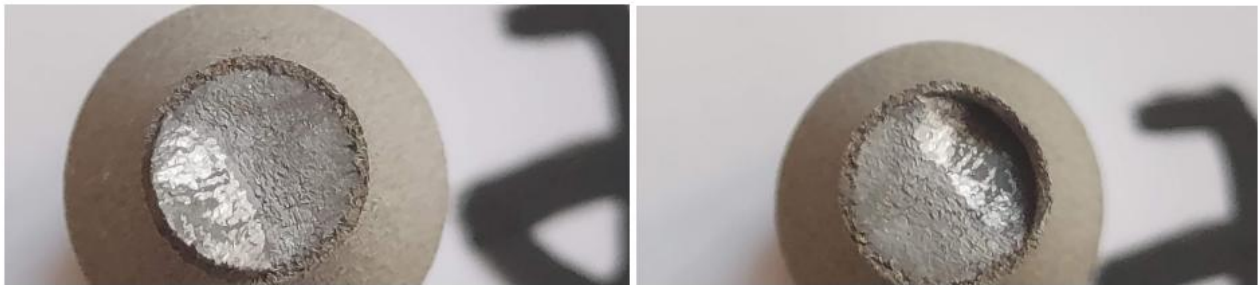
5.3.7. Proba J, $\sigma = 371$ MPa, N = 119450 cicluri

Observații macroscopice

Observațiile făcute pentru eșantionul anterior (eșantionul I) sunt valabile și pentru acest eșantion. În zona de deformare a suprafeței fisurate, se observă o detașare a materialului de acoperire de materialul de bază (figurile 5.19 d și e). În această zonă, se observă deformări plastice mari ale materialului de bază, care nu pot fi urmate de deformațiile mai mici ale materialului de acoperire. În zona de rupere finală (figura 5.19 d), se observă o rupere a materialului de acoperire: desprindere de material și o fisură longitudinală.



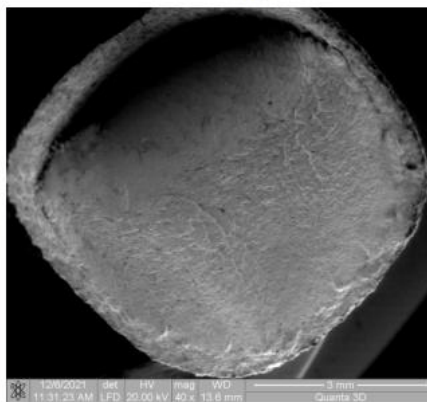
a)



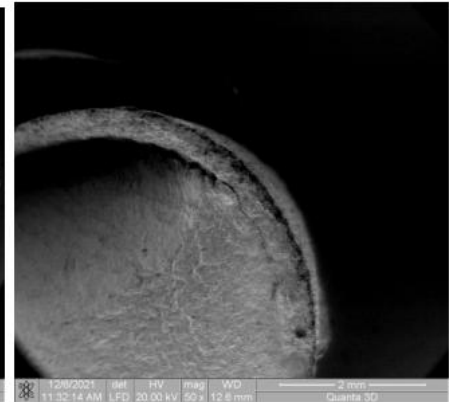
b)



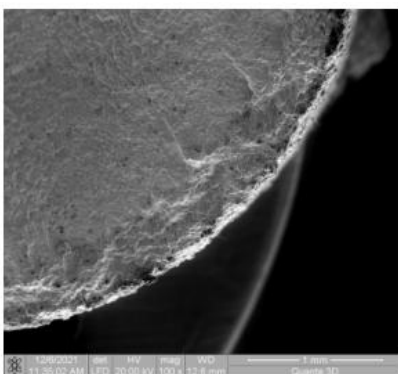
c)



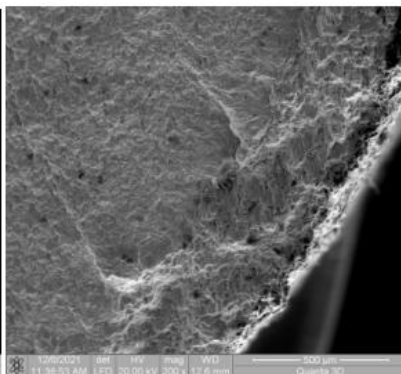
d)



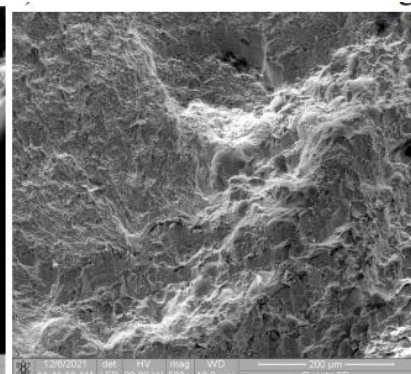
e)



f)



g)



h)

Figura. 5.19. Aspectul macroscopic și microscopic al suprafețelor rupte pentru proba J ($\sigma = 371$ MPa, N = 119450 cicluri)

Observații microscopice

În zona de inițiere a fisurii de oboseală (la suprafața materialului de bază - figurile 5.19 e, f și h) nu se observă nicio deteriorare semnificativă a materialului de acoperire. În schimb, se observă că frontul fisurii propagate prin materialul de acoperire nu este drept, având anumite abateri de la o suprafață aproximativ plană.

În acest caz, este posibil ca frontul fisurii depliate să fie preluat din materialul de bază din care se observă anumite desprinderi de material de suprafață neplană.

5.3.8. Proba K, $\sigma = 361$ MPa, N = 190536 cicluri

Observații macroscopice

Toate observațiile din eșantionul anterior sunt valabile și pentru eșantionul K (vezi figurile 5.20 a, b, c, d). Se observă că suprafața de propagare stabilă a fisurii de oboseală, zona de deformare, este mai mică și există o detașare între materialul de acoperire și materialul de bază. Acest lucru se realizează la începutul zonei de deformare a suprafețelor de rupere.

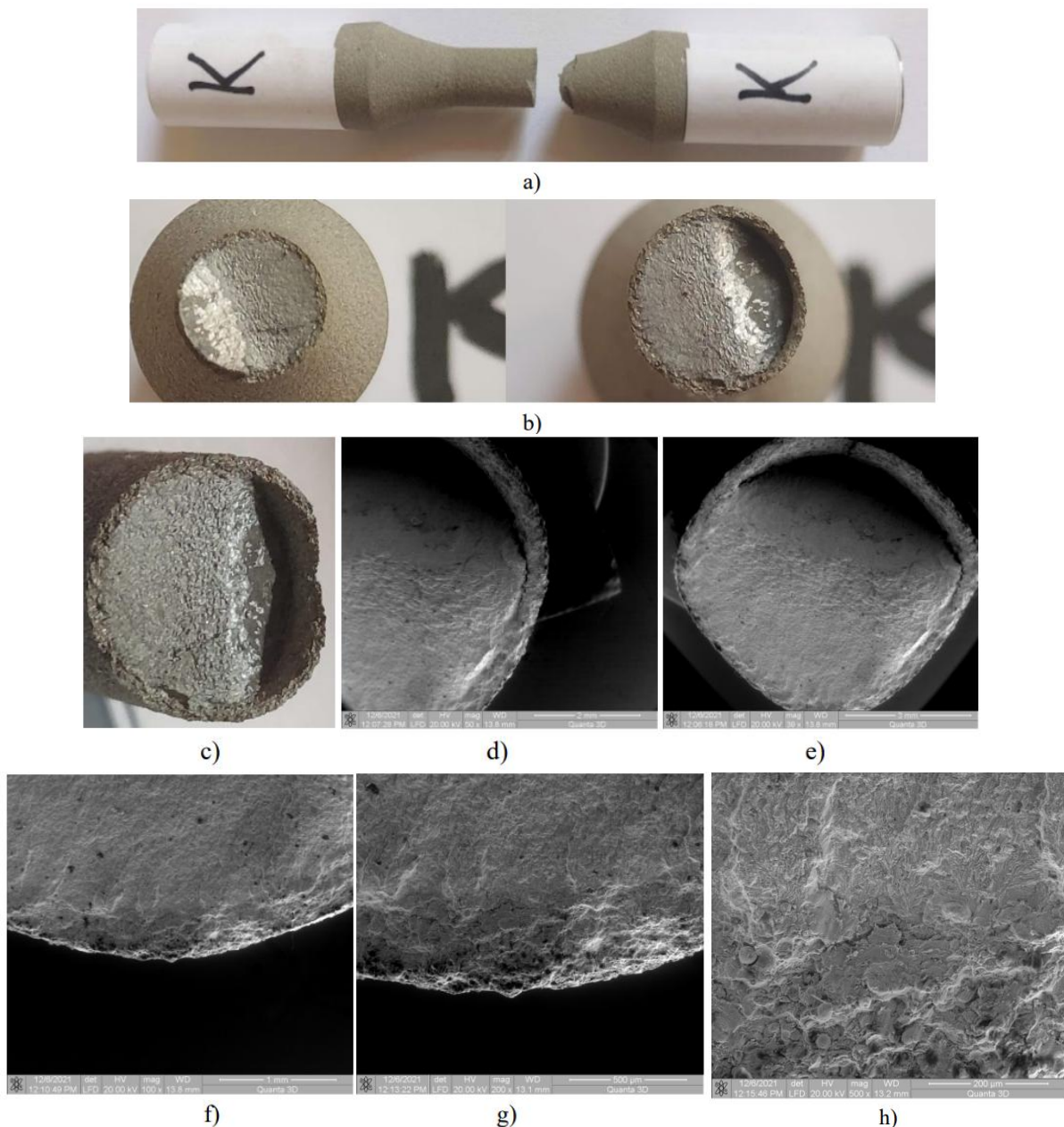


Figura 5.20. Aspectul macroscopic al suprafețelor rupte pentru proba K ($\sigma = 361$ MPa, N = 190536 cicluri)

Observații microscopice

Din figura 5.20 f se constată că în zona de inițiere a fisurii nu există zone cu distrugere între materialul de bază și materialul acoperit. Cu toate acestea, din figurile 5.20 g și h, se observă o mică detașare a materialului depus în raport cu suprafața materialului de bază. Această desprindere este minoră și este influențată cu microstructura materialului acoperit în corelație cu frontul inițial de fisură.

5.3.9. Proba L, $\sigma = 353 \text{ MPa}$, $N = 291111$ cicluri

Observații macroscopice

În cazul probelor analizate, toate au prezentat modificări ale direcției frontului de fisură la un unghi de 45° în raport cu frontul inițial de fisură, care este perpendicular pe direcția de solicitare. Acest lucru se datorează caracteristicilor materialului de bază care, la o anumită valoare a tensiunii, prezintă deformări plastice semnificative. Astfel, se obține o deplasare mai intensă a dislocațiilor, care poate constitui o barieră în calea propagării fisurilor de oboseală.

În cazul probei L, aceasta a prezentat o modificare a direcției de propagare a frontului de fisură. Se evidențiază clar zona de propagare stabilă a fisurii, suprafața plană și perpendiculară pe direcția de solicitare prezintă de asemenea o zonă de propagare instabilă a fisurii, aceasta fiind în apropierea zonei de deformare a frontului fisurii, figura 5.21 b. În zona de deformare a fisurii, se observă aceeași desprindere între materialul acoperit și materialul de bază.

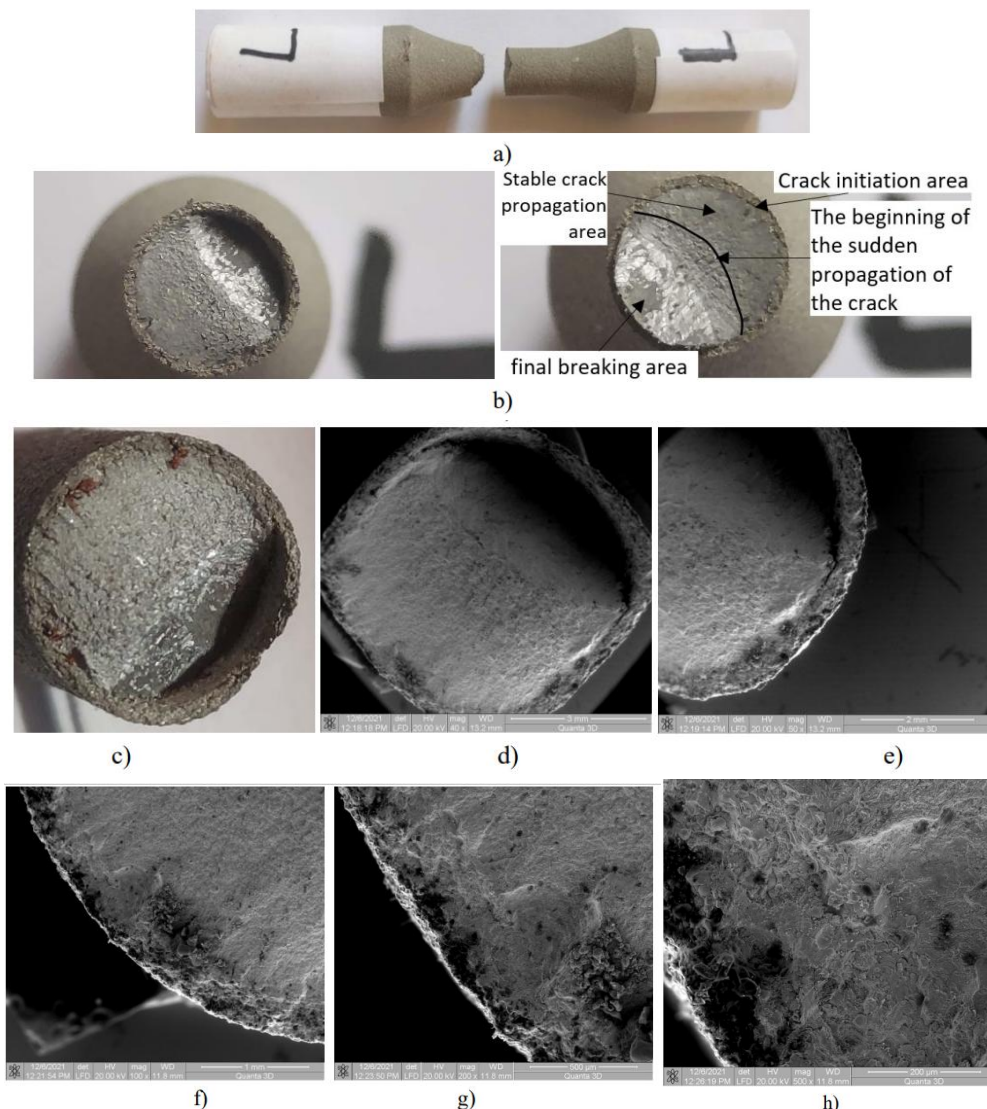


Figura 5.21. Aspectul macroscopic și microscopic al suprafețelor rupte pentru proba L

($\sigma = 353 \text{ MPa}$, $N = 291111$ cicluri)

Observații microscopice

Pentru proba L nu se observă nicio deteriorare semnificativă în materialul acoperit, în zona de inițiere a fisurii. Pentru ultimele probe, din cauza valorii scăzute a tensiunii, fisurarea materialului acoperit a fost indusă de deschiderea mare a fisurii în materialul de bază. În această zonă, se observă un comportament foarte bun al materialului depus materialului pentru care nu au fost evidențiate fisuri inter/intragranulare sau desprinderi de material.

În urma observațiilor probelor s-a constatat că, la sarcina de 346 MPa, proba I nu s-a rupt nici după 5000099 cicluri, în timp ce proba L care a fost testată la 353 MPa s-a rupt după numai 291111 cicluri. Prin urmare, nu a fost posibil să se obțină un număr mai mare de cicluri la rupere, deoarece încercarea ar fi trebuit să se desfășoare între aproximativ 350 și 347 de cicluri, fiind o zonă foarte mică din punct de vedere al sarcinii de încercare.

Luând în considerare și distribuția rupturilor la oboseală, se poate concluziona că acesta este comportamentul real al materialului acoperit cu 4340, dacă sarcina de încercare este menținută sub o anumită tensiune (345 MPa), materialul rezistă la valori ridicate în ceea ce privește numărul de cicluri de solicitare. Dacă sarcina de lucru la oboseală depășește o anumită valoare (aprox. 350 MPa), materialul se rupe după un număr maxim de cicluri estimat în jurul sutelor de mii.

5.4. Trasarea diagramei Wohler pentru probele testate la oboseală

Trasarea diagramei Wohler (tensiune-număr de cicluri - figura 5.22) se bazează pe tensiunea valorilor de stres la oboseală ciclică - numărul de cicluri până la rupere. Probele I (346 MPa) și G (318 MPa) nu s-au rupt nici după 5 milioane de cicluri. Prezentarea diagramei este una convențională pentru un material metalic, cu o limită de oboseală estimată în jurul valorii de 346 MPa.

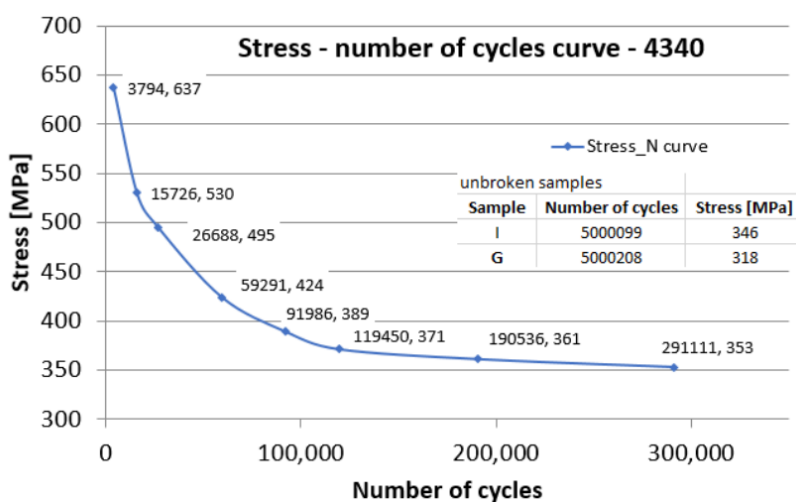


Figura 5.22. Curba Wohler pentru testul de oboseală cu oțelul AISI 4340 ca material de bază

Capitolul 6. Caracteristici tribologice ale acoperirilor Ni/CrC depuse prin metoda Cold Spray

6.1. Analiza coeficienților de frecare pentru mișcări de translație

În conformitate cu standardul ASTM 132, testele de frecare constau în aplicarea unei sarcini constante pentru o perioadă de timp până când variația coeficientului de frecare rămâne constantă.

Au fost testate în mișcare liniară 2 eșantioane la 10 N, 2 eșantioane la 20 N și 1 eșantion neacoperit la 10 N. Aspectul acestora este prezentat în figurile 6.1, 6.2 și 6.3.

Proba neacoperită a fost testată timp de 15 minute, iar probele acoperite timp de 1 oră, cu o viteză liniară de 10 mm/s pe sistemul specific prezentat în detaliu în figura 6.9. Datele rezultate sunt prezentate în tabelul 6.1, iar graficele generate sunt prezentate în figurile 6.4 – 6.8.

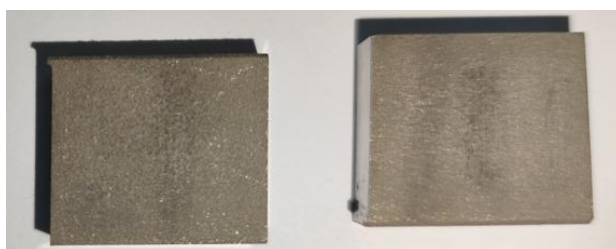


Figura 6.1. Aspectul celor 2 eșantionate testate la 10N.

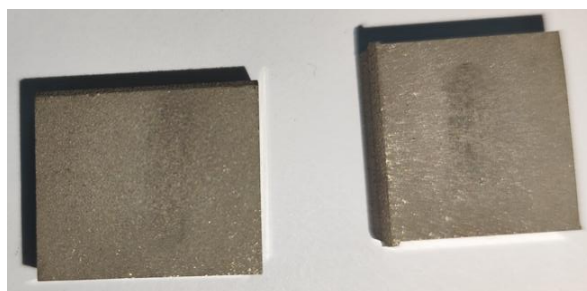


Figura 6.2. Aspectul celor 2 eșantionate testate la 20N.

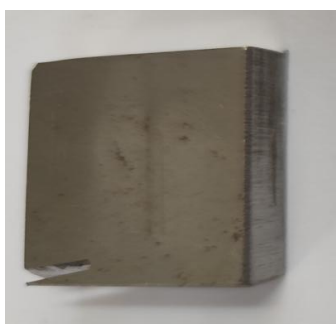


Figura 6.3. Aspectul eșantionului neacoperit testat la 10N.

Tabelul 6.1. Valorile rezultate în urma testelor de frecare în mișcare liniară

Samples	1	2	3	4	uncoated
Load	10	10	20	20	10
COF	0.419	0.401	0.581	0.576	0.139

La începutul încercărilor de frecare s-a observat o scurtă perioadă de tranziție, deoarece aparenta suprafața de contact aparentă a crescut până când a ajuns la o stare de echilibru, iar vârfurile

mai înalte ale asperităților suprafeței de acoperire au fost eliminate. Această ultimă observație poate explica valorile ridicate ale coeficientului de frecare, cuprinse între 0,4-0,7.



Figura 6.9. Imagini din timpul testelor de frecare cu mișcare liniară

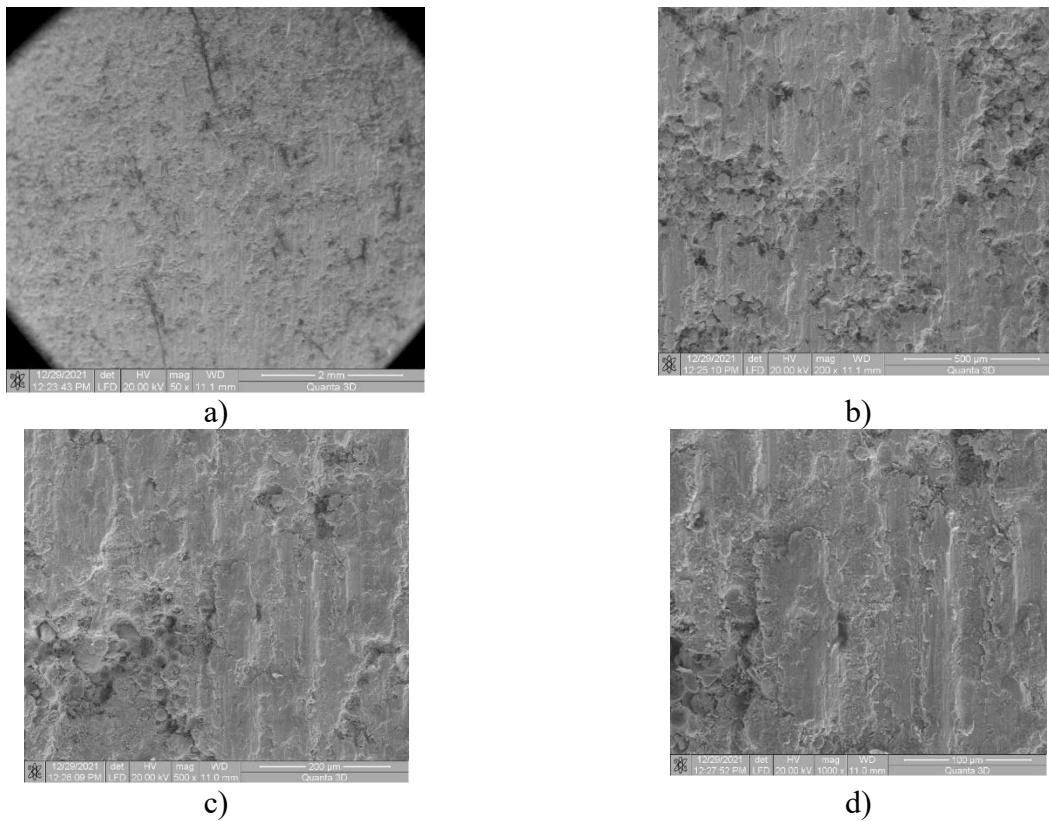


Figura 6.10. Imagini de electroni secundari ale suprafețelor probelor după derularea testelor de frecare cu mișcare liniară la 10N: a) 50x; b) 100x; c) 500x; d) 1000x.

De asemenea, din imaginile obținute prin microscopie electronică de baleiaj se poate observa același lucru: vârfulurile asperităților au fost eliminate și particulele rămase pe urma de alunecare au acționat ca un material abraziv, ceea ce a condus la valori ridicate ale coeficientului de frecare, după cum se poate observa din figura 6.10.

6.2. Analiza coeficienților de frecare pentru mișcări de rotație

Au fost testate în mișcare de rotație 2 probe la 10 N, 2 probe la 20 N și 2 probe neacoperite la 10 N și 20 N. Aspectul acestora este prezentat în figurile 6.11, 6.12 și 6.13. Lățimea urmelor de frecare a fost utilizată pentru evaluarea gradului de uzură, iar suprafețele au fost analizate prin microscopie electronică de baleiaj (SEM). De asemenea, topografia suprafețelor a fost comparată înainte și după testele tribologice pentru a observa modificările produse de procesele de frecare.



Figura 6.11. Aspectul celor 2 eșantionate testate la 10N (stânga) și 20N (dreapta).



Figura 6.12. Aspectul celor 2 eșantionate testate la 10N.



Figura 6.13. Aspectul celor 2 eșantionate testate la 20N.

Probele neacoperite au fost testate timp de 15 minute, iar probele acoperite timp de 1 oră, cu o viteză de rotație de 60 rpm care corespunde unei viteze liniare de 94,24 mm/s, modul de prindere și aspecte din timpul derulării testelor fiind prezentate în figura 6.14.

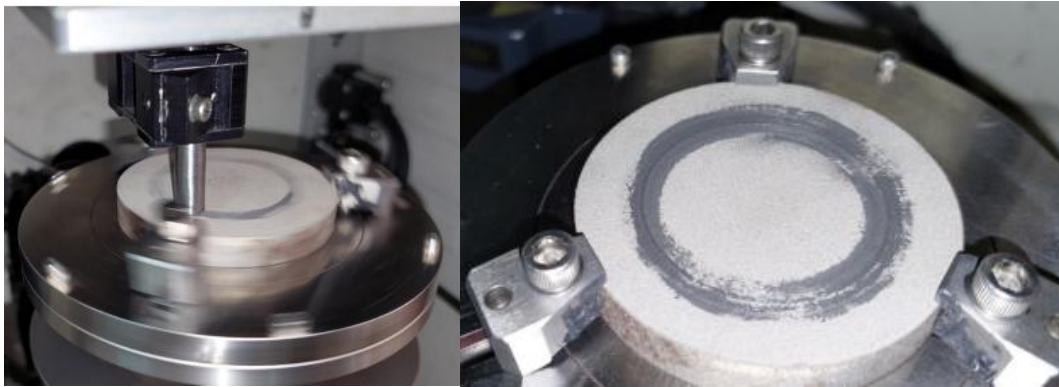


Figura 6.14. Imagini din timpul testelor de frecare cu mișcare liniară

Datele rezultate sunt prezentate în tabelul 6.2, iar graficele generate sunt prezentate în figurile 6.15 – 6.20.

Tabelul 6.2. Valorile rezultate în urma testelor de frecare în mișcare de rotație

Samples	1	2	3	4	uncoated 1	uncoated 2
Load	10	10	20	20	10	20
COF	0.404	0.469	0.450	0.455	0.161	0.138

În imaginile obținute prin microscopie electronică de baleiaj (vezi figurile 6.21 – 6.23) se poate observa că vârful asperităților au fost eliminate în timpul testului de frecare, iar particulele rămase pe urma de alunecare au acționat ca un material abraziv, ceea ce a condus la valori ridicate ale coeficientului de frecare, după cum a putut fi observat în figurile 6.15 – 6.20.

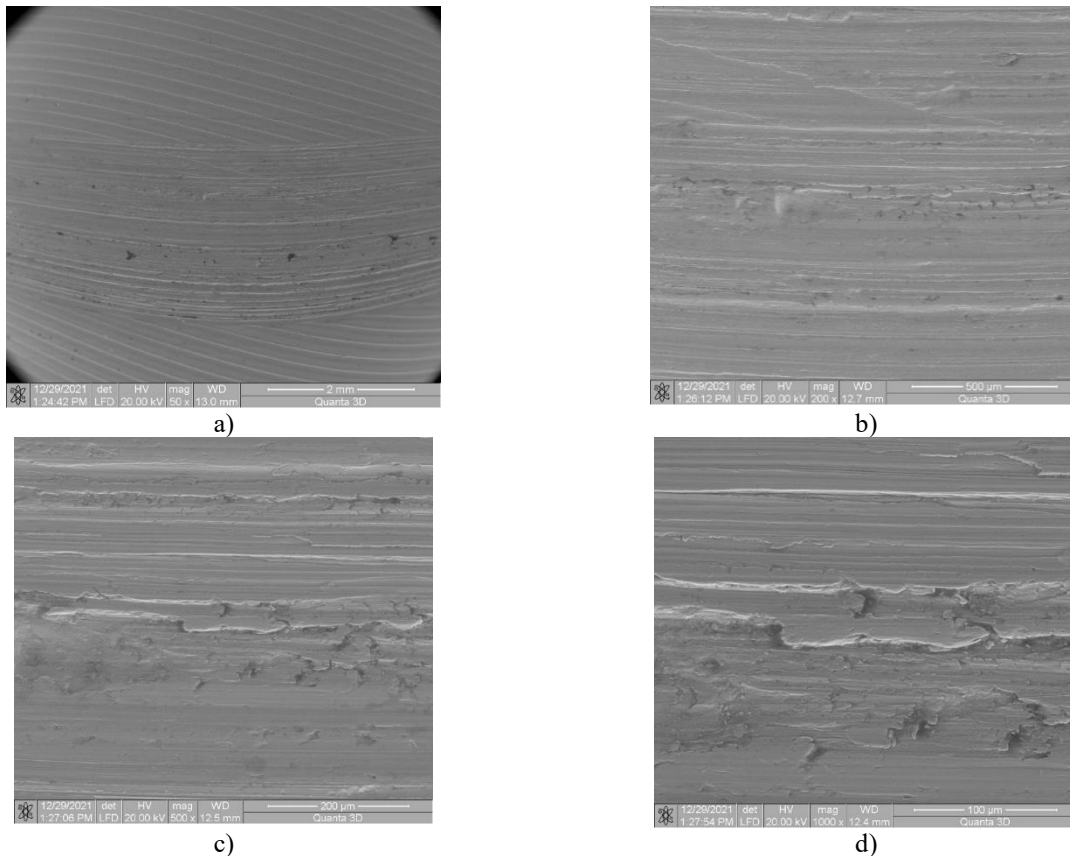


Figura 6.21. Imagini de electroni secundari ale suprafeței probei necoperită după derularea testelor de frecare cu mișcare de rotație la 10N: a) 50x; b) 200x; c) 500x; d) 1000x.

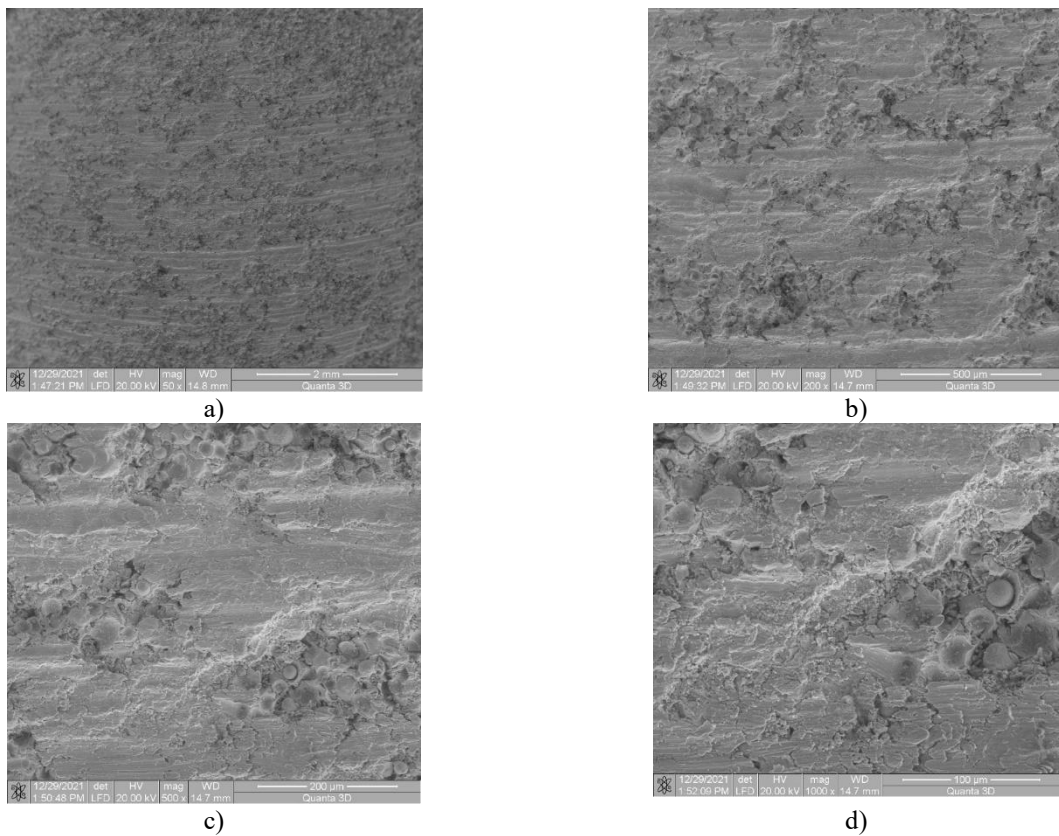


Figura 6.22. Imagini de electroni secundari ale suprafeței probei acoperită după derularea testelor de frecare cu mișcare de rotație la 10N: a) 50x; b) 200x; c) 500x; d) 1000x.

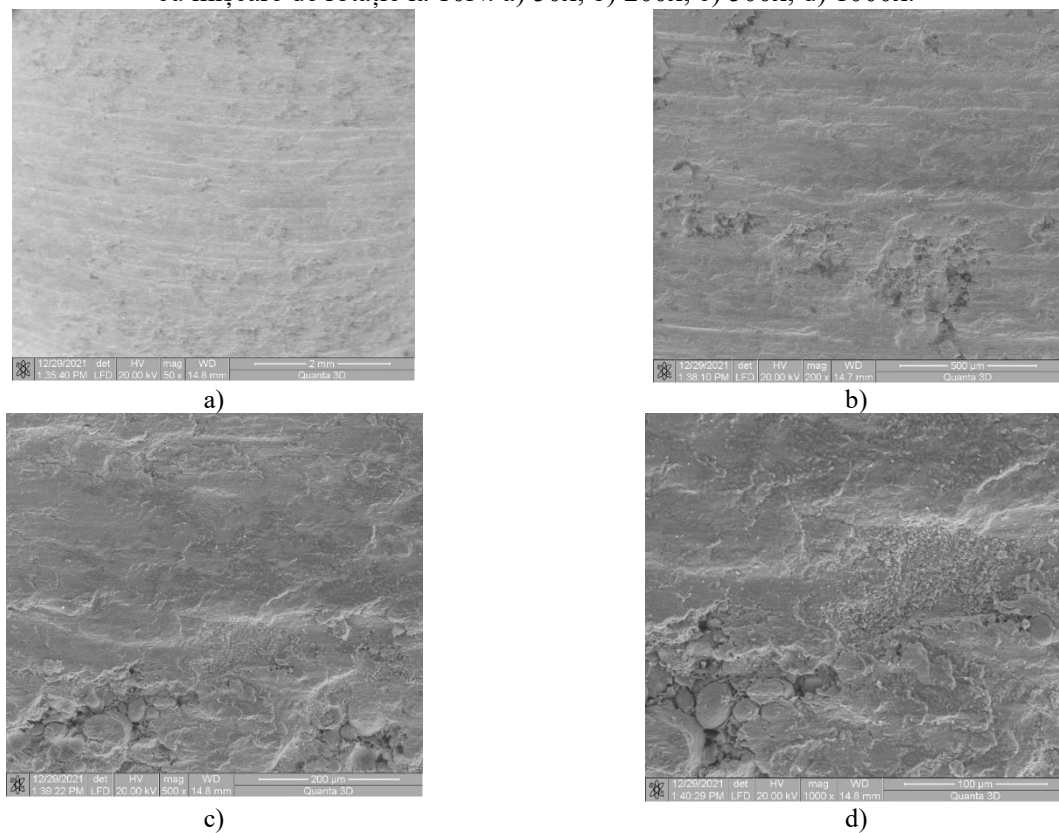


Figura 6.23. Imagini de electroni secundari ale suprafeței probei acoperită după derularea testelor de frecare cu mișcare de rotație la 20N: a) 50x; b) 200x; c) 500x; d) 1000x.

La analiza topografiei urmelor de uzură rezultate în urma testelor de frecare cu rotație pe probele acoperite se observă că în toate cazurile suprafețele au arătat o **textură rugoasă**, asociată cu

microstructura lamelară a depunerilor Ni-CrC, iar fenomenul predominant este cel de deformare plastică localizată a stratului de interfață. Același fenomen de deformare plastică este predominant și în cazul testelor aplicate pe eșantioanele din oțel AISI 4340.

Se mai poate observa că urmele de frecare au avut o lățime relativ uniform (aproximativ 2 mm) de-a lungul traiectoriei de contact, cu aspect ușor neregulat din cauza prezenței asperităților inițiale din strat.

La analiza SEM s-au evidențiat și urme de micro-tăiere și smulgere a materialului, caracteristice pentru solicitarea în frecare uscată. Acestea au fost însoțite de zone în care particulele dure de CrC s-au manifestat ca elemente de rezistență, reducând propagarea zgârieturilor profunde. În anumite regiuni, topografia a evidențiat exfolieri superficiale minore, asociate cu desprinderea unor particule de la suprafață, dar fără apariția unor inițieri de fisuri sau a unor zone extinse de exfoliere.

Urmele au arătat, de asemenea, o alternanță între zone de material compactat și zone de material îndepărtat, aspect care confirmă rolul particulelor dure în preluarea solicitărilor și menținerea integrității globale a stratului.

Aceste observații arată că urmele de frecare rezultate din testele de frecare cu rotație reflectă interacțiunea dintre matricea pe bază de Ni, care se deformează plastic, și fazele dure de CrC, care conferă rezistență la zgâriere și stabilizează traiectoria de contact.

Capitolul 7. Rezistența la coroziune a straturilor Ni / CrC depuse prin metoda Cold Spray

7.3. Rezultate experimentale obținute la testele de coroziune aplicate AISI 4340

Toate testele de coroziune din cadrul acestei teze de doctorat au fost realizate cu ajutorul unui echipament de analiză electrochimică de tip Parstat 4000 (Ametek, São Paulo, Brazilia), potentiostat/galvanostat conectat la un sistem cu trei electrozi. Soluția utilizată pentru testele de coroziune a fost de tip ploaie acidă simulată, obținută în laborator prin amestecarea apei distilate cu 0,5 mol/L H₂SO₄ și 0,5 mol/L HNO₃, având un pH de 3,4.

Caracterizarea probelor a fost realizată prin microscopie electronică, care a permis obținerea imaginilor cu electroni secundari (SE) ale suprafețelor acoperite, atât înainte, cât și după expunerea la soluția corozivă. Imaginile de electroni secundari ale acoperirilor, înainte de electro-coroziune, au fost realizate folosind un microscop electronic VEGA II LMH TESCAN, operat în modul High Vacuum (HV), cu o tensiune de accelerare de 30 kV. Comportamentul acoperirii și al substratului după expunerea la coroziune a fost cuantificat prin analize EDX, obținute cu modulul Bruker de analiză chimică elementală semi-cantitativă, montat pe același microscop electronic.

Pe materialul metalic fără acoperire s-a observat o suprafață corodată cu compuși chimici de coroziune care par de natură diferită în comparație cu oțelul, probabil oxizi și carbonați, după cum se observă în figura 7.1. Compușii apar din interacțiunea dintre materialul metalic și soluția de electrolit. Coroziunea se manifestă pe întreaga suprafață ca o coroziune generalizată, iar investigații ulterioare vor stabili natura acesteia.

Pe lângă câteva elemente principale din compoziția chimică a oțelului, prin analize chimice elementale EDX au fost identificate la suprafața următoarele elemente: oxigen (din oxizii care se formează la suprafață, în general pe bază de fier), azot și sulf, care sunt elemente din soluția de ploi acide și care formează compuși la suprafață, după cum se poate observa în tabelul 7.1.

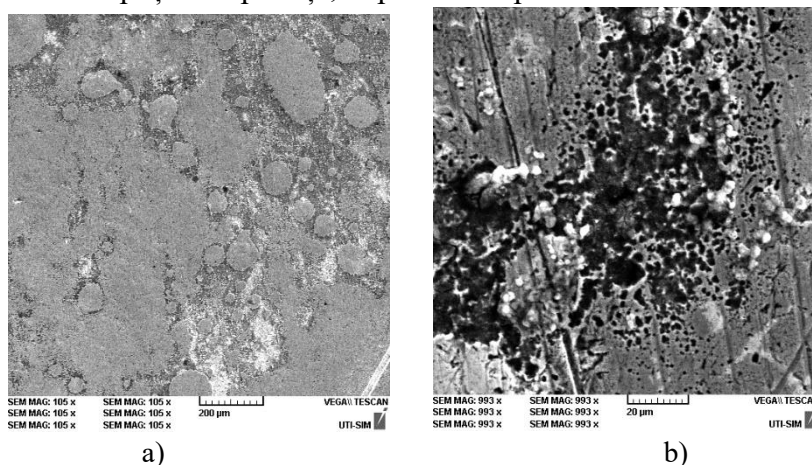


Figura 7.1. Imagini SEM ale suprafeței eșantionului din oțel AISI 4340 după a) testele cu potențial de circuit deschis (OCP), potențiometrie liniară și ciclică (LP și CP) și b) spectroscopie de electroimpedanță (EIS)

Tabel 7.1. Compoziția chimică a suprafeței după testele electrochimice

Element	At. No.	Netto	Mass [%]	Mass Norm. [%]	Atom [%]	abs. error [%] (1 sigma)	rel. error [%] (1 sigma)
Iron	26	135548	92,53	89,71	77,62	2,38	2,57
Oxygen	8	1357	3,27	3,17	9,60	0,86	26,36
Nitrogen	7	332	2,18	2,11	7,30	0,85	39,16
Nickel	28	1547	1,54	1,49	1,22	0,09	6,39
Silicon	14	1660	1,24	1,19	2,06	0,11	8,62

Manganese	25	2005	1,12	1,08	0,95	0,08	7,17
Chromium	24	2591	1,07	1,03	0,96	0,07	6,51
Sulfur	16	360	0,18	0,17	0,26	0,05	29,54
		Sum	103,13	100	100		

Cantitatea de oxigen de la suprafață nu este foarte mare, ceea ce înseamnă că reacțiile de oxidare sunt mai mici decât reacțiile de reducere de la suprafață în acest tip de electrolit. Atât N, cât și S prezintă procente de masă mici și se bazează pe nitruri și sulfuri formate în timpul proceselor de electro-coroziune. Pe spectrul generat (vezi figura 7.2), energiile elementelor identificate sunt date, evidențiind două energii pentru elementele Fe și Mn.

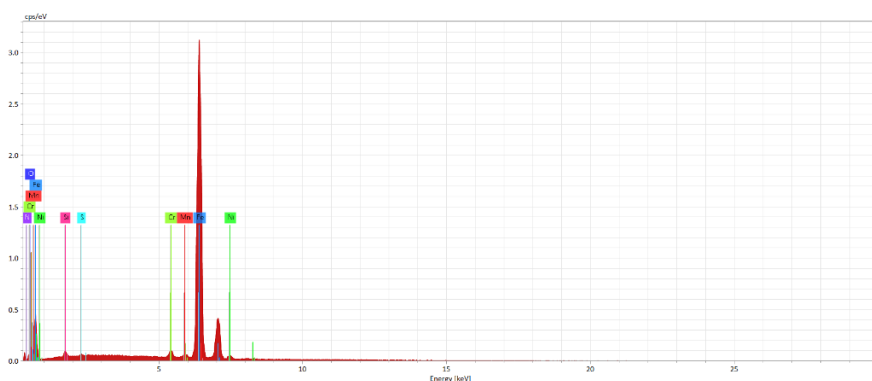


Figura 7.2. Spectrul de energie al elementelor identificate pe suprafața corodată după testul EIS.

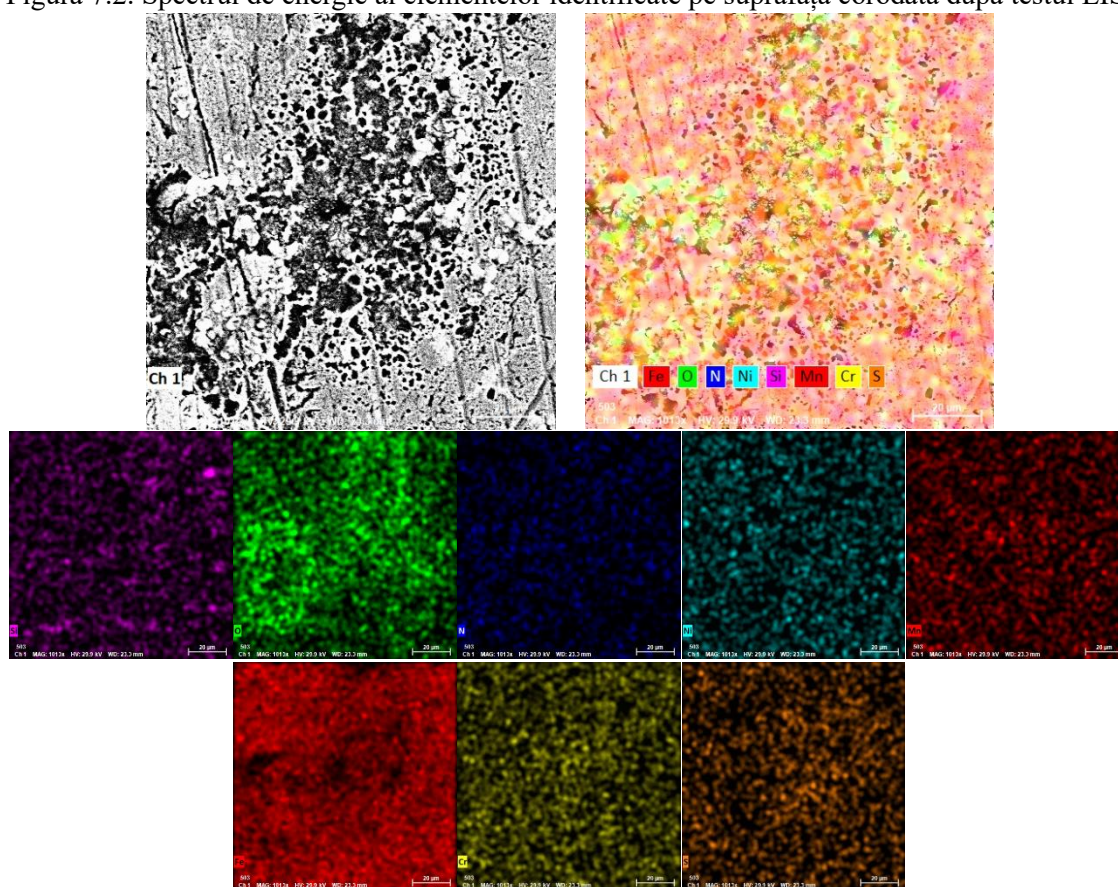


Figura 7.3 a) Imagini SEM ale suprafeței oțelului după potențial de circuit deschis (OCP), potențiometrie liniară și ciclică (LP și CP) și spectroscopie de impedanță electrochimică (EIS), b) harta distribuției elementare pe suprafața corodată, c) distribuția elementară pe suprafața corodată (elemente separate: Si, O, N, Ni, Mn, Fe, Cr și S)”

Harta de distribuție a elementelor chimice prezente pe suprafața eșantionului, prezentată în figura 7.3, confirmă caracterul generalizat al coroziunii pe suprafața metalică și evidențiază prezența oxizilor pe suprafață (stabilitatea acestora va fi verificată printr-o curățare cu ultrasunete).

7.4. Rezultate experimentale obținute la testele de coroziune aplicate acoperirii Ni/CrC

Suprafața stratului Ni/CrC depus pe substratul din oțel AISI 4340 are un aspect nemodificat după testele de electro-coroziune (vezi figura 7.4), observat la scară macro, comparativ cu aspectul în stare „as-coated” evidențiat în Capitolul 3. La analiza microstructurală completată de cea prin EDX s-a observat că acoperirea prezintă doar câțiva compuși proveniți din soluția electrolică sau rezultați în urma interacțiunii soluției cu sistemul Ni/CrC.

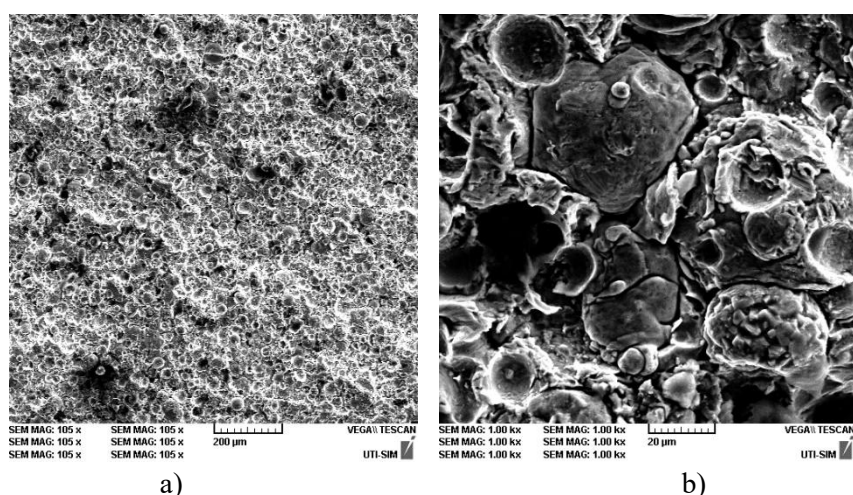


Figura 7.4. Imagini SEM ale suprafeței acoperirii Ni/CrC după aplicarea testelor cu potențial de circuit deschis (OCP), potențiometrie liniară și ciclică (LP și CP) și spectroscopie de electroimpedanță (EIS) la a)100x și b)1000x.

La scară micro pot fi observate câteva compuși nemetalici pe suprafață. Analiza compoziției chimice evidențiază identificarea câtorva elemente, pe lângă cele ale stratului ceramic (Cr, Ni, Si și C), precum azot, oxigen și sulf, prezente în cantități mici, după cum se poate observa în tabelul 7.2.

Comparativ cu materialul metalic (în acest moment prezent ca substrat), pe suprafață se identifică o cantitate mai redusă de oxigen și se poate aprecia că oxidarea este mai mică în acest caz, așa cum este evidențiat în figurile 7.5 și 7.6.

Tabel 7.2. Compoziția chimică a suprafeței stratului depus după testele electrochimice

Element	At. No.	Netto	Mass [%]	Mass Norm. [%]	Atom [%]	abs. error [%] (1 sigma)	rel. error [%] (1 sigma)
Nickel	28	79945	75,87	66,71	54,53	1,93	2,53
Chromium	24	55701	30,22	26,57	24,52	0,83	2,75
Nitrogen	7	699	5,27	4,63	15,87	1,44	27,24
Oxygen	8	433	1,33	1,17	3,51	1,09	82,59
Silicon	14	999	1,03	0,90	1,54	0,11	10,36
		Sum	113,72	100	100		

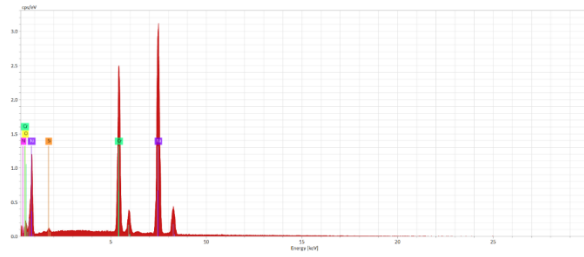


Figura 7.5. Spectrul de energie al elementelor identificate pe acoperirea corodată după testul EIS.

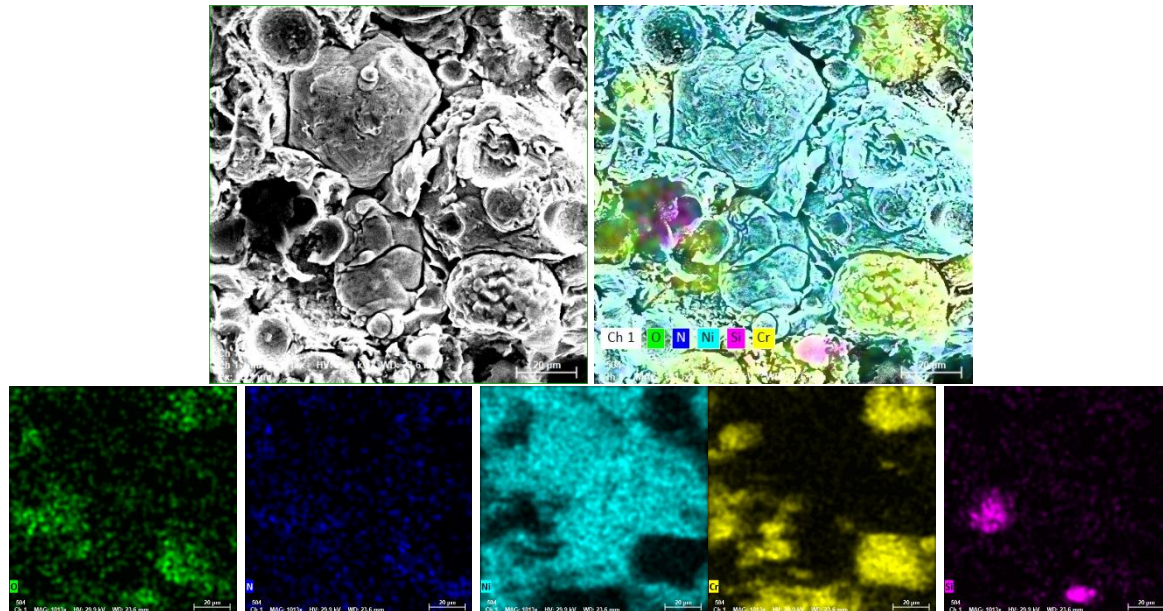


Figura 7.6 a) Imagini SEM ale suprafeței oțelului după potențial de circuit deschis (OCP), potențiometrie liniară și ciclică (LP și CP) și spectroscopie de impedanță electrochimică (EIS), b) harta distribuției elementare pe suprafața corodată, c) distribuția elementară pe suprafața corodată (elemente separate: Si, O, N, Ni, Mn, Fe, Cr și S)

7.5. Interpretarea măsurătorilor electrochimice aplicate oțelului AISI 4340 și acoperirii Ni/CrC

Măsurătorile electrochimice au fost efectuate cu un sistem electrochimic PARSTAT 4000 (Princeton Applied Research, USA). Atât pentru măsurătorile potențiodinamice cât și pentru determinările de spectroscopie de impedanță electrochimică s-a utilizat o celulă de coroziune cu trei electrozi de tip C145/170 (Radiometer, France), în condițiile statice. S-a utilizat o celulă cu trei electrozi iar ca electrolit s-a utilizat o soluție de acid rain solution ($\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$, pH:3,4).

Tabel 7.3. Valorile rezultate în urma testelor electrochimice

Probă / Parametru	-OCP mV	E_0 mV	b_a mV	b_c mV	i_{cor} mA	V_{cor} mpy
oțel 4340	520	-698	796	372	9,04	21,62
acoperirea Ni/CrC	475	-234	250	240	422nA	2,03

Potențialul de coroziune, $E_{cor} = E(I=0)$, este o măsură a tendinței de coroziune a unui metal sau aliaj imersat într-un mediu electrolitic dat (probabilitatea termodinamică de coroziune). Acesta reprezintă în fapt potențialul electric al metalului (măsurat în raport cu electrodul de referință – în cazul de față electrod de calomel saturat) la care metalul trece din stare pasivă în stare activă.

Pantele Tafel prezentate în figura 7.7 dau informații asupra mecanismului de reacție. În cazul probei din oțel 4340 valoarea mare a pantei anodice indică faptul ca reacția anodică (Fe^-) este reacția activă, controlată doar de concentrație, în timp ce reacția catodică este mai lentă și controlează viteza globală de coroziune. Controlul activării este determinat de viteza transferului de electroni de la anod la catod, conform reacțiilor.

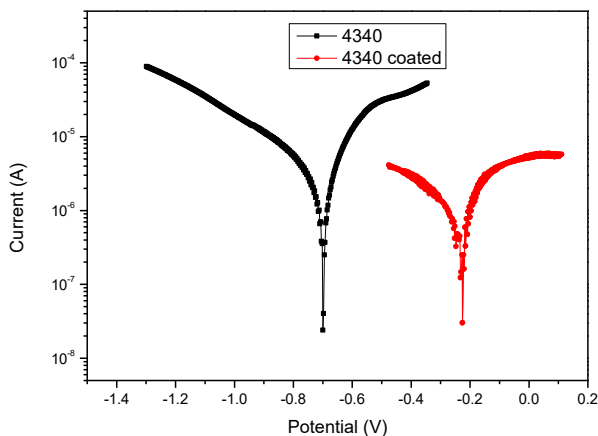
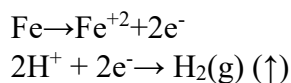


Figura 7.7. Diagrama Tafel generată pentru eșantioanele din oțel 4340 și acoperirea Ni/CrC4340 acoperit cu straturi ceramice

În figura 7.9 și 7.10 sunt prezentate diagramele Nyquist and Bode, prelucrate pentru oțelul 4320 după circuitul echivalent prezentat figura 7.8 a, unde R_s – este rezistența soluției dintre suprafața electrodului și electrodul de referință, R_{ct} - este rezistența opusă la transferul de sarcini, iar CPE este un element de fază constantă introdus în locul capacității stratului dublu- electric (C_{dl}) pentru o ajustare mai bună a datelor experimentale. Introducerea acestui element a fost necesară datorită faptului că suprafața electrodului de lucru nu este omogenă și deoarece capacitatea electrică este dependentă de frecvență.

Pentru proba din oțel acoperit cu straturi ceramice, pentru diagramele Nyquist and Bode s-a utilizat un circuit R(CR)W, unde W în reprezintă impedanța Warburg, care contabilizează procesul de difuzie control transfer de sarcină la interfața electrod/electrolit.

Tabel 7.4. Valorile rezultate în urma testelor electrochimice LP și CP

Probă / Parametru	R_s (ohm.cm ²)	$10^4 \cdot Q$ (S.s ⁿ /cm ²)	n	R_{ct} (ohm.cm ²)	W (S.s ⁿ /cm ²)
oțel 4340	447	$5,3 \cdot 10^{-5}$	0,69	608	-
acoperirea Ni/CrC	542	$7,81 \cdot 10^{-6}$ C F/cm ²		2273	0,0008687



a) b)
Figura 7.8. Circuitul echivalent

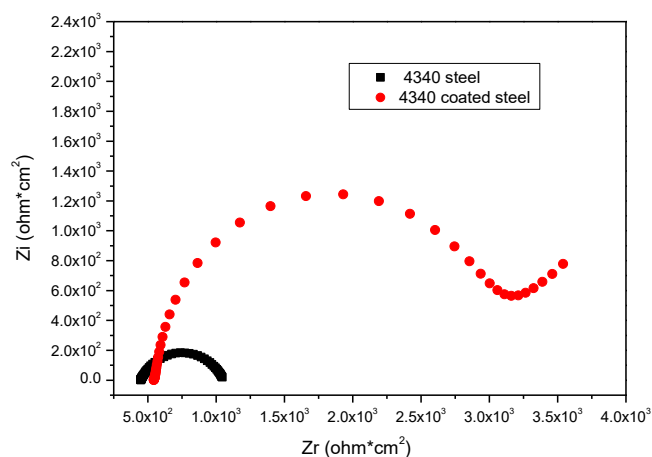


Figura 7.9. Diagrama Nyquist

Rezistența transferului de sarcină (R_{ct}) are o valoare relativ mică pentru proba de oțel 4320, aceasta indicând o viteză de coroziune mare. Prin coroziune, suprafața probei devine rugoasă, ceea ce face neideală capacitatea stratului dublu electric și a necesitat introducerea elementului de fază constantă (CPE). Abaterii valorii exponentului frecvenței (n) de la valoarea 1 este o măsură a abaterii de la idealitate a condensatorului care reprezintă capacitatea stratului dublu-electric. Rezistența transferului de sarcină în cazul **4340 steel coated** este mult mai mare, indicând o aderență bună a stratului depus și reducând semnificativ interacțiunea probei cu electrolitul.

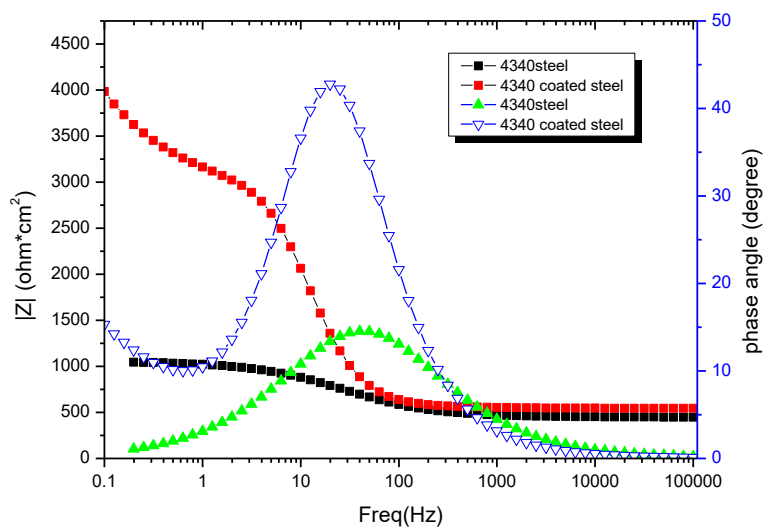


Figura 7.10. Diagrama Bode

Diagrama Nyquist a probei 4340 steel prezintă un semicerc complet, ceea ce sugerează că dizolvarea electrodului de lucru este un proces de transfer de sarcină. În cazul probei 4340 steel acoperit se observă influența stratului depus prin prezența semicercului de impedanță ilustrând răspunsul metalului acoperit la mediul electrolitic dar și prezența microporilor în strat. Diagrama Bode evidențiază existența unui singur maxim pe curba $\theta=f(\nu)$ (unghiul de fază funcție de frecvența semnalului aplicat), aceasta implicând existența unei singure constante a timpului de relaxare. În timpul procesului de coroziune, unghiul de fază al regiunii de frecvență joasă, care reflectă nivelul local al caracteristicilor de coroziune, scade, în timp ce valoarea impedanței în zona unde se află regiunea de frecvență joasă a diagramei amplitudine-frecvență scade.

Capitolul 8. Concluzii și perspective

Tendința generală a industriei materialelor pentru blindaje este aceea de a maximiza raportul protecție/greutate, de a integra tehnologiile de simulare avansată și de a diversifica compozițiile materialelor pentru a răspunde amenințărilor emergente. Această evoluție reflectă o dinamică permanentă între ofensivă și defensivă, în care fiecare progres în armament impune inevitabil o inovație în tehnologia blindajelor.

Tehnologia Cold Spray se diferențiază fundamental de metodele convenționale de pulverizare termică prin depunerea particulelor în stare solidă, la temperaturi sub punctul de topire a materialului. Această caracteristică asigură acoperirilor obținute proprietăți microstructurale și funcționale distincte, cu impact direct asupra performanțelor industriale. Metoda Cold Spray, inițial limitată la metale moi precum cuprul și aluminiul, s-a extins în prezent la o gamă largă de materiale metalice, compozite, polimerice și ceramice.

Versatilitatea procesului derivă din natura sa solid-state, care păstrează microstructura și compoziția materialelor, evită oxidarea și transformările de fază și permite obținerea unor straturi dense, cu oxidare minimă, cu deformare plastică severă la impact și cu aderență mecanică robustă. Cold Spray este aplicabil la metale pure (Al, Cu, Ni, Ti, Ag, Zn), aliaje complexe (Inconel, Hastelloy, MCrAlY, oțeluri inoxidabile), compozite metalo-ceramice (Al-SiC, Al₂O₃, carburi metalice, oxizi), aliaje cu entropie ridicată (HEA) sau polimeri și materiale hibride (HDPE, fluoropolimeri cu nano-alumină).

Versatilitatea acestei tehnologii este confirmată de multiplele aplicații raportate în domenii precum electronica, automotive, energetic, nuclear, naval, aerospațial, militar și medical. Prin Cold Spray se obțin straturi cu grosimi variabile, de la câteva sute de microni la câteva zeci de milimetri, caracterizate prin omogenitate chimică, lipsa oxidării, microstructuri dense și aderență ridicată.

Exemple de aplicații includ acoperiri conductoare pentru circuite electronice, straturi protectoare anticorozive catodice și anodice, acoperiri tribologice rezistente la cavitație, reparații ale componentelor uzate sau fabricarea aditivă de piese complexe.

În sectorul militar, acoperirile Cold Spray au fost utilizate pentru reparații și recondiționări de componente critice, pentru înlocuirea placărilor cu crom și nichel și pentru îmbunătățirea durabilității echipamentelor.

Rezultatele experimentale obținute în cadrul lucrării asupra acoperirilor pe bază de Ni/CrC depuse pe substrat din oțel AISI 4340 au confirmat potențialul acestei metode pentru aplicații militare. Depunerile au fost realizate cu parametri de proces controlați, folosind azot la presiune ridicată și temperatură de 675 °C, cu grosimea stratului țintă de 0,5 mm.

Analizele microscopice și chimice au arătat că acoperirile obținute sunt omogene, compacte, lipsite de porozități și defecte la interfață, cu faze NiCr și Cr₃C₂ bine distribuite. Testele de duritate au arătat o creștere de la 37 HRC30 pentru substrat la 57 HRC30 pentru stratul depus, iar testele de microindentare au confirmat o microduritate de 0,7–1,2 GPa și un modul Young de circa 150 GPa.

Rezistența la micro-zgâriere s-a dovedit ridicată atât la încărcare constantă, cât și progresivă, fără apariția fisurilor sau exfolierilor, iar testele tribologice au demonstrat o rezistență bună la frecare și uzură, cu coeficient de frecare stabil și fără defecte majore ale stratului.

În ceea ce privește comportamentul la oboseală, acoperirile au manifestat o bună rezistență la cicluri înalte, fisurile inițiindu-se predominant în substrat și propagându-se ulterior către stratul de acoperire.

Testele electrochimice au confirmat îmbunătățirea semnificativă a rezistenței la coroziune: curentul de coroziune s-a redus de la 9,04 mA pentru substrat la 422 nA pentru stratul depus, iar viteza de coroziune a scăzut de la 21,62 mpy la 2,03 mpy. Rezistența la transfer de sarcină a fost de asemenea mai mare pentru stratul Ni/CrC, iar analiza SEM/EDX a confirmat oxidarea minoră a stratului comparativ cu substratul.

Rezultatele obținute arată că acoperirile Ni/CrC depuse prin Cold Spray manifestă o combinație de proprietăți mecanice, tribologice și electrochimice care le recomandă pentru utilizare în domeniul militar, în special pentru blindaje și echipamente supuse uzurii și coroziunii.

În perspectivă, direcțiile de cercetare vizează optimizarea parametrilor de depunere, reducerea costurilor tehnologice, extinderea gamei de materiale utilizabile și dezvoltarea acoperirilor funcțional gradate, care să îmbine avantajele metalelor și ceramicilor.

Se preconizează, de asemenea, validarea acestor acoperiri în condiții reale de utilizare militară, integrarea lor în sisteme hibride de protecție și corelarea testelor experimentale cu simulările numerice avansate.

Astfel, metoda Cold Spray se conturează ca o tehnologie matură și versatilă, capabilă să ofere soluții eficiente pentru îmbunătățirea rezistenței mecanice, a comportamentului la uzură și a durabilității blindajelor și echipamentelor militare.

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

- [1]. Ion Coteanu (cond. lucrare) Micul dicționar academic, ediția a II-a, Academia Română, Institutul de Lingvistică, Editura Univers Enciclopedic, 2010.
- [3]. Sorin Cristea, „Contribuții la studiul comportății unor materiale de blindaj, la impactul cu proiectilul”, Rezumatul tezei de doctorat, Universitatea „L. Blaga” din Sibiu, 2008.
- [4]. Paul J. Hazell, Armour Materials, Theory, and Design, Taylor & Francis Group, LLC, 2016, ISBN 978-1-4822-3830-3.
- [5]. Ogorkiewicz, R. M. 1991. Technology of Tanks, 2 vols., vol. 1. Coulsdon, Surrey, UK: Jane's Information Group Ltd.
- [6]. *Enciclopedia Universală Britannica*, vol.1, București, Editura Litera, 2010, pag. 292
- [7]. <https://legislatie.just.ro/Public/DetaliiDocumentAfis/35241>, TRATAT din 19 noiembrie 1990 cu privire la forțele armate convenționale în Europa Publicat în MONITORUL OFICIAL nr. 61 din 8 aprilie 1992
- [10]. <https://tanks-encyclopedia.com/ww1-uk-usa-penningtons-machine-gun-carriage/>
- [11]. <https://www.britannica.com/technology/tank-military-vehicle>
- [12]. <https://historia.ro/>
- [13]. Krapke, Paul-Werner (1984). Das Waffensystem Kampfpanzer Leopard 2 (in German). Allgemeine schweizerische Militärzeitschrift ASMZ Nr. 5/1984. p. 240.
- [14]. I. Horsfall, S.J. Austin, W. Bishop, Structural ballistic armour for transport aircraft, Materials & Design, Volume 21, Issue 1, 19 December 1999, Pages 19 – 25
- [15]. M. Fox, Knights of the skies: Armour protection for British fighting aeroplanes, MBI Publishing Company, 2006.
- [16]. J. F. Sullivan, Aircraft armour - ballistic characteristics of a magnesium alloy, dowmetal (Type FS), Watertown, MA: Watertown Arsenal Laboratory.
- [17]. <https://www.mdt-armor.com/accessories/>
- [18]. <https://ballistics.com.au/capabilities/survivability-solutions/aircraft-armor/>
- [19]. <https://www.tencateadvancedarmor.com/Platform-survivability/Aircraft-survivability/cockpit-protection>
- [21]. <https://www.coorstek.com/en/industries/aerospace-and-defense/armor-components/aircraft-armor/>
- [22]. Johnson, W. 1988. Some conspicuous aspects of the century of rapid changes in battleship armours, ca 1845–1945. International Journal of Impact Engineering 7 (2):261–284.
- [[26]. Pintilie Daniela, Simularea Comportării Materialelor prin Studii de Dinamică Explică, Sesiunea de cercuri științifice studențești UPB, 2016 (http://www.imst.pub.ro/Upload/Studenti/SSS_2016/lucrarile_sesiunii_stud_2016/SIMULAREA_COMPORTRII_MATERIALELOR.pdf)
- [28]. S.J. Cimpoeru, The Mechanical Metallurgy of Armour Steels, Land Division, Defence Science and Technology Group, Commonwealth of Australia 2016, AR-016-722 (sursa: https://www.dst.defence.gov.au/sites/default/files/publications/documents/DST-Group-TR-3305_0.pdf)
- [31]. T. Børvik, S. Dey, A.H. Clausen, Perforation resistance of five different high-strength steel plates subjected to small-arms projectiles, International Journal of Impact Engineering 36 (2009) 948–964
- [32]. <https://www.militarytoday.com/apc/m113.htm>
- [33]. <http://www.totalmateria.com/Article102.htm> - „Aluminum Alloys in Military Vehicles and Equipment” (2004)

- [34]. Yuguang Bao, Xiaojun Gao, Yuchao Wu, Mengyong Sun and Guobin Li, Research progress of armor protection materials, *Journal of Physics: Conference Series* 1855 (2021) 012035, doi:10.1088/1742-6596/1855/1/012035
- [35]. Tyrone L. Jones, Matthew S. Burkins, and William A. Gooch (all of ARL); Richard D. DeLorme (MENA), Ballistic Evaluation of Magnesium Alloy AZ31B, U.S. Army Research Laboratory Weapons and Materials Research Directorate Aberdeen Proving Ground, MD 21005-5067, ARL-TR-4077, 2007
- [36]. Zhen, L., D. L. Zou, C. Y. Xu, and W. Z. Shao. 2010. Microstructure evolution of adiabatic shear bands in AM60B magnesium alloy under ballistic impact. *Materials Science and Engineering: A* 527 (21–22):5728–5733.
- [37]. Zou, D. L., L. Zhen, C. Y. Xu, and W. Z. Shao. 2011. Characterization of adiabatic shear bands in AM60B magnesium alloy under ballistic impact. *Materials Characterization* 62 (5):496–502.
- [50]. Montgomery, J.S., Wells, M.G., Roopchand, B. *et al.* Low-cost titanium armors for combat vehicles. *JOM* 49, 45–47 (1997). <https://doi.org/10.1007/BF02914684>.
- [51]. Fernández Silva, B., Levano Blanch, O., Sagoo, K., & Jackson, M. (2023). Effect of processing route on ballistic performance of Ti-6Al-4V armour plate. *Materials Science and Technology*, 39(17), 2910–2920. <https://doi.org/10.1080/02670836.2023.2229175>.
- [54]. Alexander B. Dresch, Janio Venturini, Sabrina Arcaro, Oscar R.K. Montedo, Carlos P. Bergmann, Ballistic ceramics and analysis of their mechanical properties for armour applications: A review, *Ceramics International*, Volume 47, Issue 7, Part A, 2021, Pages 8743-8761, ISSN 0272-8842, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.12.095>.
- [58]. Mohamed S. Selim, Sherif A. El-Safty, Mohamed A. Shenashen, Ahmed Elmarakbi, Advances in polymer/inorganic nanocomposite fabrics for lightweight and high-strength armor and ballistic-proof materials, *Chemical Engineering Journal*, Volume 493, 2024, 152422, ISSN 1385-8947, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.152422>.
- [59]. H. Assadi, H. Kreye, F. Gärtner, T. Klassen, Cold Spraying – a materials perspective, *Acta Materialia* Volume 116, 1 September 2016, Pages 382-407
- [60]. Harminder Singh, T.S. Sidhu, S.B.S. Kalsi, Cold spray technology: future of coating deposition processes, *Frattura ed Integrità Strutturale*, 22 (2012) 69-84; DOI: 10.3221/IGF-ESIS.22.08
- [61]. J. Karthikeyan, COLD SPRAY TECHNOLOGY: INTERNATIONAL STATUS AND USA EFFORTS, ASB Industries Inc., December 2004
- [62]. Pasquale Cavaliere (ed.), *Cold-Spray Coatings Recent Trends and Future Perspectives*, Springer International Publishing AG 2018, ISBN 978-3-319-67183-3 (eBook) <https://doi.org/10.1007/978-3-319-67183-3>
- [63.] Alireza Nouri, Antonella Sola, Powder morphology in thermal spraying, *Journal of Advanced Manufacturing and Processing*. 2019; 10020. wileyonlinelibrary.com/journal/amp2 © 2019 American Institute of Chemical Engineers, DOI: 10.1002/amp2.10020
- [65]. Davoud M. Jafarlou, Gehrhard Ferguson, Kyle L. Tsaknopoulos, Andrew Chihpin Chuang, Aaron Nardi, Danielle Cote, Victor Champagne, Ian R. Grosse, Structural integrity of additively manufactured stainless steel with cold sprayed barrier coating under combined cyclic loading, *Additive Manufacturing*, Volume 35, October 2020, 101338
- [68]. Harpreet Singh, Niraj Bala, Narinder Kaur, Sanjeev K. Sharma, Deuk Young Kim, Satya Prakash, Effect of additions of TiC and Re on high temperature corrosion performance of cold sprayed Ni–20Cr coatings, *Surface and Coatings Technology*, Volume 280, 25 October 2015, Pages 50-63, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.08.002>
- [76]. Trevor Bond, Bryer Sousa, Nima Rahbar, Danielle Cote, Kyle Tsaknopoulos, Winston Soboyejo, Fatigue and delamination of 6061 aluminum cold spray on a similar wrought substrate, *Materials Science & Engineering A* 913 (2024) 147024

- [79]. Zahra Eyvazi, Amir Abdollah-zadeh, Rajab-Ali Seraj, Amir Azarniya, Effect of SiC content on the microstructure and wear behavior of cold-sprayed Al-SiC coatings deposited on AZ31 alloy substrate, *Surface & Coatings Technology* 489 (2024) 131170
- [80]. Chengxin Liu, Xingrong Chu, Naijiang Wang, Jun Gao, Liang Chen, Effects of a hybrid post-treatment on microstructure and mechanical properties of cold sprayed AA7050 deposits, *Journal of Alloys and Compounds* 985 (2024) 174031
- [84]. Liang CHEN, Yi-hao BAO, Zhi-gang LI, Li-hua QIAN, Guo-qun ZHAO, Cun-sheng ZHANG, Fabrication of Al coating for corrosion protection of Mg–Zn–Al–Sn–Mn alloy based on cold spraying process, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 34(2024) 2153–2166
- [85]. Ruitao Li, Yufang Liu, Weili Liu, Hua Li, Hong Liu, Fe 2 Al 5 formation in the cold-sprayed Al coatings on steel by ultra-fast Joule heating, *Materials Letters* 369 (2024) 136732
- [91]. Weiwei Li, Na Xue, Ling Shao, Yincheng Wu, Tianle Qiu, Liu Zhu, Effects of spraying parameters and heat treatment temperature on microstructure and properties of single-pass and single-layer cold-sprayed Cu coatings on Al alloy substrate, *Surface & Coatings Technology* 490 (2024) 131184
- [93]. Kang Yang, Zitao Jiang, Shihong Zhang, Wenya Li, Quantitative analysis of microstructural evolution in cold-sprayed CuCrZr: Understanding heat transfer mechanisms from room temperature to 600 °C, *Additive Manufacturing* 92 (2024) 104405
- [95]. Jingjie Wei, Maniya Aghasibeig, Tianyi Lyu, Zhiying Liu, Haoxiu Chen, Eric Irissou, Yu Zou, Cold spray deposition and microstructure characterization of CuNi, CuSn, and CuNiSiCr coatings, *Surface and Coatings Technology*, 480, 2024, 130621
- [97]. Meng Zhang, Sheng Zhou, Rongzhen Huang, Feilong Xu, Jinfang Wang, Sheng Dai, Yong Zhang, Liu Zhu, Cold sprayed Cu-coated AlN reinforced copper matrix composite coatings with improved tribological and anticorrosion properties, *Surface and Coatings Technology*, Volume 496, 2025, 131666, ISSN 0257-8972, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2024.131666>.
- [98]. Saiful Wali Khan, Aamey Anupam, Ekta Singla, Harpreet Singh, Highly reflective ZrC-Cu-based metal matrix composite coatings deposited via cold-spray for laser protection applications, *Optics & Laser Technology*, Volume 182, Part B, 2025, 112171, ISSN 0030-3992, <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2024.112171>.
- [103]. Samuel Lett, Jonathan Cormier, Aurelie Quet, Patrick Villechaise, Erick Meillot, Samuel Hemery, Microstructure optimization of cold sprayed Ti-6Al-4V using post-process heat treatment for improved mechanical properties, *Additive Manufacturing* 86 (2024) 104168
- [104]. Niroj Maharjan, Thivyaa Ramesh, Duy Quang Pham, Wengang Zhai, Andrew Ang, Wei Zhou, Post-processing of cold sprayed Ti6Al4V coating by laser shock peening, *Journal of Materials Processing Tech.* 330 (2024) 118461
- [105]. Peng Han, Qiang Wang, Wenjuan Niu, Shukai Ge, Mingfan Wan, Nan Li, Runling Qian, Bonding mechanism and fracture behavior of cold-sprayed Fe-based amorphous alloy on 6061 Al alloy, *Surface and Coatings Technology*, 491, 2024, 131194
- [106]. Rocío Cortes, Miguel Angel Garrido-Maneiro, Pedro Poza, Erosion behaviour of cold sprayed stainless-steel coatings for civil infrastructures: An energetic approach, *Results in Engineering* 22 (2024) 102166
- [107]. Sergi Dosta, Genís Clavé, Lorena Betancor-Cazorla, Camila Barreneche, Anna Martín-Villardell, Optimization of Fe3Al intermetallic cold gas spray coatings: Microstructural characterization, *Surface and Coatings Technology*, Volume 504, 2025, 132032, ISSN 0257-8972, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2025.132032>.
- [108]. Ningsong Fan, Tao Chen, Jiang Ju, Aran Rafferty, Rocco Lupoi, Ning Kong, Yingchun Xie, Shuo Yin, Solid-state deposition of Mo-doped CoCrFeNi high-entropy alloy with excellent wear resistance via cold spray, *Journal of Materials Research and Technology* 30 (2024) 8382–8395

- [109]. Jian Zhu, Yu Zhang, Mengmeng Xu, Shuhao Zhao, Xidong Hui, Yidong Wu, Yongling Wu, Hongyu Zheng, Sheng Zhu, Yong Shen, Zekun Wang, Development of low-cost high entropy alloys composite coating with gradient structures on Mg alloys manufactured by supersonic solid-state cold spray, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 1021, 2025, 179699, ISSN 0925-8388, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2025.179699>
- [115]. Salih Can Dayı, Koray Kılıçay, Repairing Al7075 surface using cold spray technology with different metal/ ceramic powders, *Surface & Coatings Technology* 489 (2024) 131124
- [116]. Amir Ardeshiri Lordejani, Luca Romanenghi, Andrea Pollastri, Mario Guagliano, Sara Bagherifard, Deposit shape control for local repair and welding by cold spray, *Journal of Manufacturing Processes* 112 (2024) 45–59
- [117]. Ruilin Liu, Zongtao Zhu, Jingzhen Kuang, Peiyuan Lv, Min Yu, Hui Chen, Effect of in situ cold spray/micro-arc oxidation composite coating on the galvanic corrosion of steel/aluminium laser-MIG hybrid fusion-brazed joints, *Surface and Coatings Technology*, Volume 497, 2025, 131771, ISSN 0257-8972, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2025.131771>.
- [118]. Aaron Nardi, Cold Spray Coatings for Cr and Ni Plating Replacement, SERDP final report, project number: WP-2607, USA Army Research Laboratory, 17 Concord Drive East Granby, CT 06026, 2019
- [119]. Matt Siopis, Cold Spray Technology and Experience in Army Applications, 2020, CCDC – US Army Research Labs.
- [128]. Aldhameer, A.; El-Eskandarany, M.S.; Kishk, M.; Alajmi, F.; Banyan, M. Mechanical Alloying Integrated with Cold Spray Coating for Fabrication Cu50(Ti50–xNi_x), x; 10, 20, 30, and 40 at.% Antibiofilm Metallic Glass Coated/SUS304 Sheets. *Nanomaterials* 2022, 12, 1681. <https://doi.org/10.3390/nano12101681>
- [129]. Avneesh Kumar, Sumitkumar Rathor, Marek Vostrak, Sarka Houdkova, Ravi Kant, Harpreet Singh, Exploring potential of cold spray technology for medical devices: Current and future scenario, *Materials Today Communications* 40 (2024) 109534
- [130]. Pengfei Yu, Gopinath Perumal, Katelyn J. Genoud, Jack Maughan, Fergal J. O'Brien, Dermot Brabazon, Yingchun Xie, Jianfeng Wang, Shuo Yin, Rocco Lupoi, Cold sprayed Ta-Ag composites: Mechanistic insight into enhanced corrosion resistance and antibacterial ability, *Corrosion Science* 237 (2024) 112284
- [131]. Pengfei Yu, Nazanin Sheibanian, Gopinath Perumal, Raffaella Sesana, Dermot Brabazon, Yingchun Xie, Shuo Yin, Rocco Lupoi, Enhancing the longevity of magnesium implants with cold-sprayed Ta/Ag coatings: Optimization of corrosion and wear resistance, *Journal of Materials Research and Technology*, Volume 35, 2025, Pages 7235-7252, ISSN 2238-7854, <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2025.03.048>.
- [134]. Miguel Rubira Danelon, Larissa Solano de Almeida, Marcos Dorigão Manfrinato, Luciana Sgarbi Rossino, Study of the influence of a gradient gas flow as an alternative to improve the adhesion of Diamond-Like Carbon film in the wear and corrosion resistance on the nitrided AISI 4340 steel, *Surfaces and Interfaces*, Volume 36, 2023, 102352, ISSN 2468-0230, <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2022.102352>.
- [135]. Milton Jami, Eduardo Gil, Edison Ushiña, Victor Hugo Cabrera, Alexis Cartagena, Determine hardness and torsional resistance of AISI/SAE 4340 steel, treated by quenching at 860°C and tempering at 300°C, 350°C and 400°C, *Materials Today: Proceedings*, Volume 49, Part 1, 2022, Pages 35-42, ISSN 2214-7853, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.07.439>.
- [136]. Ho Young Jeong, Joonhee Park, Yosep Kim, Sang Yun Shin, Naksoo Kim, Processing parameters optimization in hot forging of AISI 4340 steel using instability map and reinforcement learning, *Journal of Materials Research and Technology*, Volume 23, 2023, Pages 1995-2009, ISSN 2238-7854, <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.01.106>.

- [137]. Vadivel Muthusamy, Rahul singh, G. Diwakar, P. Brightson, L. Sharmila, S. Aravinth, V. Mohanavel, Development of equipment for carrying out torsion tests on AISI 4340 shaft, *Materials Today: Proceedings*, 2023, ISSN 2214-7853, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.07.278>.
- [138]. Hasan Hamdan, Abdullah Alsit, Aghyad B. Al Tahhan, Hadi Jaber, Abdel-Hamid I. Mourad, Mariam Jaber, Mohammad Alkhedher, Resilience analysis of stress corrosion cracking in AISI 4340 steel under varying industrial electrochemical conditions, *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, Volume 212, Part A, 2024, 105304, ISSN 0308-0161, <https://doi.org/10.1016/j.ijpvp.2024.105304>.
- [143]. Safety Data Sheet, CHROMIUM-CARBIDE NICKEL BOND COAT, WIP – BC1, solvusglobal.com
- [144]. Safety Data Sheet, CHROMIUM-CARBIDE NICKEL WIP – C1, solvusglobal.com
- [145]. F.C. Lupu, C. Munteanu, B. Istrate, S. C. Lupescu, R. Ciubotaru and S. Adrian, Structural analysis and mechanical properties of some coatings obtained by cold spray method. A review, *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* 1262 (2022) 012023, doi:10.1088/1757-899X/1262/1/012023
- [146]. Technical Data Sheet, CHROMIUM-CARBIDE NICKEL WIP – C1, solvusglobal.com
- [147]. Technical Data Sheet, CHROMIUM-CARBIDE NICKEL BOND COAT, WIP – BC1, solvusglobal.com
- [148]. A. Ștefan, D.-L. Chicet, B. Istrate, C. Munteanu, Cold Spray Coatings Morphology, *Arch. Metall. Mater.* 69 (2024), 4, 1509-1518, DOI: <https://doi.org/10.24425/amm.2024.151421>
- [154]. Viorel Goantă, Corneliu Munteanu, Sinan Müftü, Bogdan Istrate, Patricia Schwartz, Samuel Boese, Gehn Ferguson, Ciprian-Ionut Morăras and Adrian Stefan, Evaluation of the Fatigue Behavior and Failure Mechanisms of 4340 Steel Coated with WIP-C1 (Ni/CrC) by Cold Spray, *Materials* 2022, 15, 8116. <https://doi.org/10.3390/ma15228116>