

Comportamento ciclico di ricoprimenti in lega ad alta entropia CrMnFeCoNi depositati mediante cold spray

P. Cavaliere, A. Perrone, A. Silvello

Nella presente memoria viene descritto il comportamento ciclico di ricoprimenti prodotti per cold spray attraverso l'utilizzo di particelle in lega ad alta entropia equiatomica CrMnFeCoNi depositata su substrati in acciaio C40. I ricoprimenti di spessore nominale di 500 micron sono stati caratterizzati mediante microscopia elettronica in scansione e in trasmissione per valutare la deformazione plastica severa indotta nelle particelle durante l'impatto così come la porosità presente nei campioni. Le proprietà meccaniche dei ricoprimenti sono state analizzate mediante nanoindentazione. Il comportamento a fatica è stato valutato attraverso prove di flessione ciclica in tre punti a deformazione controllata a diversi valori di flessione. Le prove effettuate hanno consentito di monitorare la nucleazione e propagazione delle cricche di fatica sulla superficie dei ricoprimenti al variare della deformazione massima imposta e al variare del numero di cicli di sollecitazione. La modalità di rottura così come la propagazione delle cricche di fatica è stata analizzata mediante l'osservazione delle superfici di frattura effettuata attraverso microscopia elettronica in scansione.

PAROLE CHIAVE: COLD SPRAY, LEGHE AD ALTA ENTROPIA, PROPRIETÀ MECCANICHE, MICROSTRUTTURA, FRATTURA;

INTRODUZIONE

Le leghe ad alta entropia (HEAs) consentono l'esibizione di proprietà eccezionali grazie dell'elevata entropia combinata della configurazione cristallina, della distorsione del reticolo e del cosiddetto effetto cocktail [1-3]. Queste leghe contengono almeno cinque elementi, le più comuni sono prodotte in composizione equiatomica. Le caratteristiche microstrutturali consentono di ottenere proprietà fisiche, chimiche e meccaniche mantenute anche a temperature molto elevate e molto basse [5]. Molte proprietà aggiuntive possono essere ottenute a seconda della struttura cristallina di questi materiali (FCC, BCC, FCC+BCC) [6]. Inoltre, tutte le proprietà microstrutturali e meccaniche degli HEAs possono essere amplificate se si utilizzano tecniche di metallurgia delle polveri [7, 8].

Qui, piccole modifiche composizionali possono portare a uno spostamento nella geometria del reticolo cristallino con effetti molto benefici. Infatti, una delle migliori applicazioni di queste leghe sembra essere la produzione di rivestimenti mediante tecniche di spruzzatura termica come la spruzzatura a freddo (CS) [9]. Lo spray freddo è largamente impiegato per la produzione di rivestimenti e per la riparazione [10-12]. Il principale vantaggio di questa tecni-

P. Cavaliere, A. Perrone

Department of Innovation Engineering, University of Salento,
Via per Arnesano, 73100 Lecce, Italy

A. Silvello

Thermal Spray Center CPT, Universitat de Barcelona,
Barcelona-Spain

ca è che il rivestimento o la produzione in serie avviene a temperature ben al di sotto del punto di fusione delle particelle spruzzate, portando a proprietà molto attraenti a causa dell'evoluzione microstrutturale del materiale spruzzato come conseguenza della severa deformazione plastica sperimentata [13-15]. Durante la spruzzatura a freddo, le particelle subiscono le loro particolari caratteristiche microstrutturali grazie alla dibattuta instabilità adiabatica a taglio che porta principalmente alla nanostrutturazione parziale o totale del materiale [16-18]. Ovviamente, questi meccanismi di deformazione conducono a stati di tensione residua molto complessi soprattutto nel caso della produzione di rivestimenti [19-21]. Le sollecitazioni residue sono generate dal forte impatto delle particelle in condizioni di spruzzatura ottimali [22]. Ovviamente, il comportamento complessivo dei rivestimenti e il loro meccanismo di deformazione in esercizio sono correlati alle proprietà a fatica in varie condizioni di carico [23]. Le leghe di alluminio ad alta resistenza, spruzzate su substrati morbidi portano a sollecitazioni residue di compressione e all'aumento della vita a fatica [24] gli autori concludono che la vita a fatica dei campioni rivestiti dipende dalla lega depositata così come dai parametri di spruzzatura.

Un aumento della vita a fatica è anche sperimentato da provini rivestiti con polveri di leghe di alluminio 6082 [25]. Il rivestimento spruzzato a freddo AA7075 è molto efficace nell'aumentare la durata a fatica delle leghe di magnesio [26]. Ovviamente, solo condizioni di lavorazione ottimali sono in grado di indurre una buona durata a fatica nei rivestimenti spruzzati a freddo [27]. Lo spray freddo risulta molto efficace nel riparare le crepe superficiali andando a risolvere le crepe danneggianti nei componenti riparati [28-30]. È dimostrato che gli effetti di riparazione migliorano nel caso di substrati più duri [31, 32]. Altre evidenze scientifiche mostrano il miglioramento del comportamento a fatica degli acciai rivestiti con nichel e leghe a base di nichel [33-36]. Recentemente, i rivestimenti a spruzzo a freddo con leghe ad alta entropia hanno trovato ampio spazio nella letteratura scientifica [37, 38]. Per queste leghe, le tensioni residue e la nanostrutturazione giocano un ruolo cruciale nell'ottenimento di eccezionali proprietà meccaniche [39].

In letteratura sono disponibili molti studi sulle proprietà di elevata resistenza e duttilità della lega FeCoCrNiMn (nota

come lega Cantor), nonché sulle loro eccellenti proprietà criogeniche, tenacità alla frattura e resistenza alla corrosione [40-42]. Per quanto a conoscenza degli autori, non sono disponibili dati in letteratura sul comportamento a fatica dei rivestimenti a spruzzo a freddo di leghe ad alta entropia. Lo scopo del presente lavoro è descrivere il comportamento alla frattura di una lega FeCoCrNiMn ad alta entropia spruzzata a freddo su substrati di acciaio sotto carico di flessione monotona e ciclica.

MATERIALI E METODI

Le particelle impiegate sono state fornite da Vilory Advanced Materials Technology Ltd, CN. Le misurazioni della composizione chimica hanno confermato la natura equiatomica della lega FeCoCrNiMn ad alta entropia [9]. L'aspetto delle particelle è stato analizzato al microscopio elettronico a scansione utilizzando uno strumento ZEISS EVO40. I rivestimenti a spruzzo a freddo sono stati prodotti su substrati in lamiera di acciaio al carbonio (120X30X15 mm) utilizzando un'apparecchiatura PCS-100 (Plasma Giken Co., Ltd., Osato, Saitama, JP). Prima del processo di deposizione, i substrati sono stati smerigliati con allumina (F24), fino a rugosità $Ra \approx 7 \mu\text{m}$. I parametri di processo impiegati sono stati: 1100°C per la temperatura del gas di azoto, 7 MPa per la pressione del gas, 15 mm per la distanza ugelo-substrato, 500 mm/s per la velocità del robot [9]. Nel nostro precedente lavoro, queste condizioni hanno permesso di ottenere i rivestimenti più compatti tra molti altri appartenenti alla spruzzatura eseguita impiegando diversi parametri di lavorazione. La diffrazione a raggi X (XRD) è stata impiegata per la caratterizzazione delle fasi di polveri e rivestimenti utilizzando un Malvern PANalytical X'Pert PRO MPD θ/θ Bragg-Brentano con il software X'Pert (Malvern, Regno Unito) per l'analisi di fase. L'XRD è stato impiegato per la misurazione delle sollecitazioni residue in una direzione parallela a quella di spruzzatura rimuovendo strati sottili mediante elettrolucidatura prima di ogni misurazione [43]. Per fornire alcuni dettagli, le misurazioni XRD sono state eseguite passo dopo passo dopo aver rimosso $50 \mu\text{m}$ di materiale di rivestimento mediante elettrolucidatura per ogni passaggio. Ciò ha consentito la misurazione delle sollecitazioni residue al fine di rivelare il profilo in profondità. La preparazione metallografica è stata eseguita secondo ASTM E1920-03. La microstruttura dei rivestimenti è sta-

ta osservata impiegando la microscopia ottica Leica DMI 5000M (OM). L'analizzatore di immagini del microscopio Leica è stato utilizzato per calcolare lo spessore dei rivestimenti. I profili di durezza dei ricoprimenti sono stati ricavati mediante misure di nanoindentazione. Le prove di piegatu-

ra ciclica a 3 punti sono state eseguite sulle lastre spruzzate a freddo utilizzando una macchina di prova standard Zwick/Roell (Figura 1).



Fig.1 - Configurazione della piegatura a 3 punti / 3point bending set-up.

Le prove cicliche sono state eseguite sui campioni rivestiti con le dimensioni di 120X30X15mm, ovviamente, lo spessore del campione (15 mm) è aumentato di 500 μm a causa della lega ad alta entropia spruzzata a freddo. Le prove cicliche sono state eseguite aumentando la corsa massima da 0,3 a 2,4 mm con passi di 0,3 mm ogni 200 cicli di piegatura. Altre prove di flessione in 3 punti sono state eseguite con corsa massima fissa agli stessi livelli di deformazione indicati per la prova precedente. Ogni 100 cicli il test è stato interrotto e la superficie del rivestimento è stata osservata per monitorare il comportamento alla frattura superficiale. La superficie di frattura dei rivestimenti dopo la rottura è stata osservata mediante microscopia elettronica a scansione utilizzando un SEM Zeiss EVO40 dotato di EDS. La tecnica di elettronica a trasmissione (TEM, Jeol 2100) è

stata impiegata per studiare le caratteristiche strutturali del grano dei campioni levigati. La procedura standard di preparazione del campione metallografico è stata eseguita mediante molatura su carte SiC e lucidatura meccanica con 0,05 m di silice colloidale (OPS) fino a una dimensione minima di $\sim 0,1 \mu\text{m}$. Successivamente, i campioni sono stati preparati mediante assottigliamento meccanico e ionico con fascio di Ar su macchina GATAN PIPS II.

RESULTATI E DISCUSSIONI

L'aspetto delle particelle è mostrato in figura 2. Si può evidenziare una distribuzione dimensionale molto ristretta [9]. La dimensione media delle particelle è vicina a 32 μm con d10 di 19,56 μm e d80 di 52 μm .

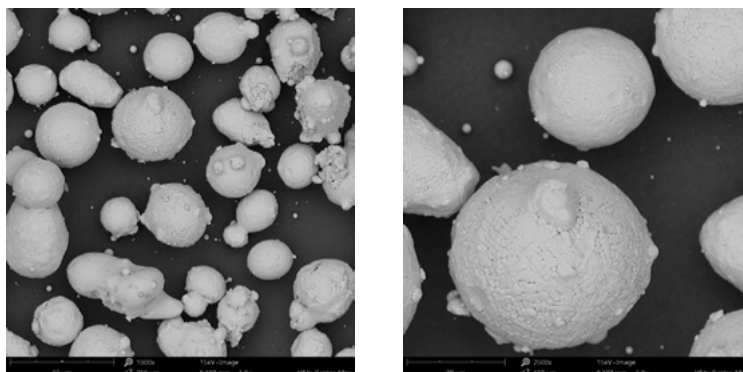


Fig.2 - Particelle impiegate a diversi ingrandimenti / Employed particles at different magnifications.

Dalla figura 2b è visibile la struttura dendritica delle particelle impiegate. La durezza di queste particelle era di 1,5 GPa [9]. La dimensione media del grano delle particelle era $1,37 \mu\text{m}$ [44].

L'aspetto dei rivestimenti dopo le operazioni di spruzzatura a freddo è mostrato in Figura 3.

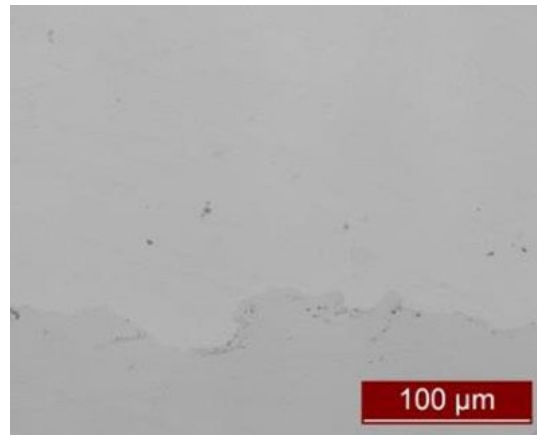


Fig.3 - Rivestimento e aspetto dell'interfaccia / Coating and interface aspect.

È chiaro come l'aspetto del rivestimento sia veramente compatto senza la formazione di vuoti nell'interfaccia substrato-rivestimento. Ciò è dovuto allo spiattellamento ottimale delle particelle all'impatto che porta a una porosità inferiore all'1%. Lo spessore massimo del rivestimento è stato di oltre $500 \mu\text{m}$. Durante la spruzzatura a freddo, le particelle assumono un aspetto simile a un pancake. Con l'asse principale prevalentemente ortogonale alla direzione di spruzzatura. Se le particelle non sono sufficientemente deformate, mostrano un ridotto appiattimento con conseguente aumento della porosità del rivestimento [36]. La porosità del rivestimento è direttamente correlata alla capacità delle polveri di deformarsi assumendo un aspetto

simile a un pancake. Questo è accompagnato da un legame metallurgico ottimale e da una riduzione dei livelli di porosità. Se vengono impiegati parametri di lavorazione non ottimali durante la spruzzatura, si osserva una deformazione plastica insufficiente delle particelle e ciò è accompagnato da una bassa instabilità adiabatica a taglio con basso appiattimento delle particelle ed elevata porosità nel rivestimento spruzzato. Dalla figura 4 si evidenzia come la deformazione sia confinata in fasce con diverso comportamento di ricristallizzazione e dimensioni dei grani differenti. Inoltre, possono essere rivelate deformazioni da geminazione, questo sarà chiarito anche dalle osservazioni della microstruttura HEA dopo i test di flessione ciclica.

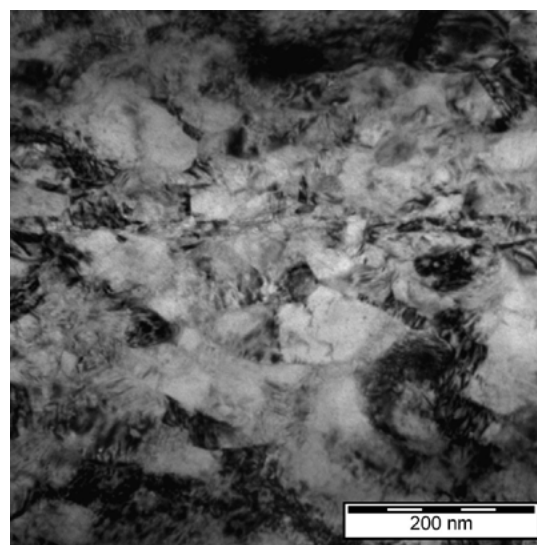


Fig.4 - Diverse zone ricristallizzate nella condizione spruzzata / Different recrystallized zones in the as sprayed condition.

In generale, maggiore è la temperatura di impatto delle particelle, minore è la porosità del rivestimento [45]. La porosità è fondamentale nel presente studio perché i pori potrebbero fungere da siti di nucleazione delle cricche portando a un cedimento per fatica anticipato.

Una volta rivelati i confini delle particelle spruzzate, è possibile misurare il rapporto di appiattimento come rapporto tra la larghezza e l'altezza all'interno del rivestimento. Il rapporto di appiattimento è stato misurato mediante immagini SEM dei rivestimenti come mostrato nella Figura 5.

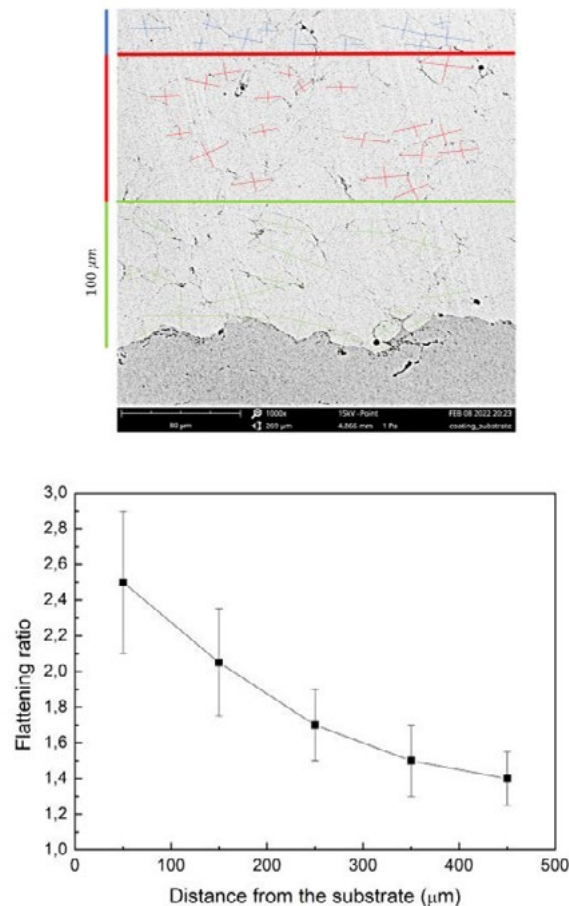


Fig.5 - Misurazione del rapporto di appiattimento / Flattening ratio measurement.

Come previsto, le particelle sono più deformate dall'interfaccia verso la parte superiore del rivestimento. Ciò è dovuto al noto fenomeno delle prime particelle che si schiacciano al contatto con il substrato, quindi l'effetto di "peeing" delle ulteriori particelle impattanti contribuisce all'ulteriore deformazione delle particelle precedentemente depositate. Di conseguenza, le particelle sono più appiattite man mano che la loro posizione si avvicina al substrato di acciaio [46, 47]. Questo comportamento influenzerà ovviamente le sollecitazioni residue dei rivestimenti e l'indurimento del materiale che si prevede sarà più pronunciato man mano che le misurazioni si avvicinano al substrato. Ovviamente questo è fortemente influenzato dal materiale di supporto, nel caso di supporti duri le particelle si deformano severamente all'impatto

con conseguente pronunciato rapporto di appiattimento. Al contrario, nel caso di substrati meno resistenti, molta più energia d'urto viene trasferita all'impatto con conseguenti minori deformazioni registrate durante l'appiattimento. Di conseguenza, nel profilo del rivestimento possono essere rilevate basse sollecitazioni residue [48]. Questo è anche legato alla modalità di deformazione delle particelle, infatti, in funzione del substrato alla durezza delle particelle, può avvenire un passaggio dall'instabilità interfacciale all'instabilità adiabatica a taglio [14, 15]. L'elevata energia all'impatto governa la severa deformazione plastica che è il principale meccanismo di formazione del rivestimento. Ciò consente l'attivazione dei meccanismi di legame e la riduzione della porosità. Sia la velocità che la temperatura delle particelle influenzano la deformazio-

ne [49]. Nel presente studio, la deposizione ad alte temperature, così come le dimensioni ottimali delle polveri consentono alle particelle di subire una forte deformazione durante la deposizione portando ad un aspetto simile a un pancake e ad un pronunciato rapporto di appiattimento. Di conseguenza vengono indotte anche elevate sollecitazioni residue nei rivestimenti [50]. L'aumento delle sollecitazioni residue consente di aumentare la vita a fa-

brica dei rivestimenti [51] anche se sono maggiori vicino ai substrati e diminuiscono verso la superficie del rivestimento. Inoltre, si ritiene che le elevate sollecitazioni residue molto vicine alla superficie del substrato migliorino l'adesione del rivestimento [52].

Il pattern XRD del rivestimento ha rivelato un notevole allargamento dei picchi anche se viene mantenuta la struttura cristallografica. (Figura 6).

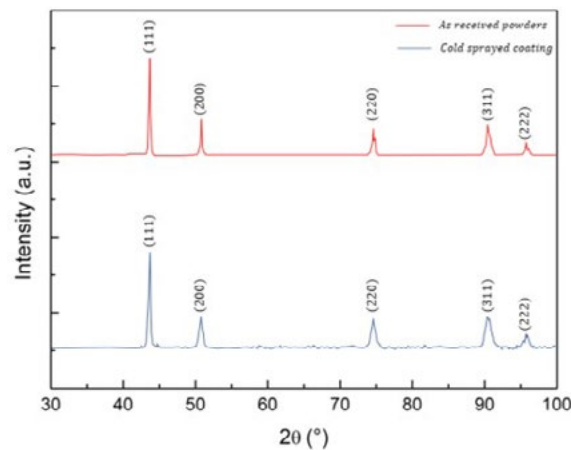


Fig.6 -Modelli XRD delle polveri così come ricevute e del rivestimento spruzzato a freddo / XRD patterns of the as received powders and of the cold sprayed coating.

Dal pattern XRD del rivestimento non si osservano picchi aggiuntivi che rivelano la formazione di ossidi indesiderati. Le misurazioni XRD eseguite a diverse distanze dalla superficie rimuovendo strati di materiale progressivamen-

te hanno permesso di rivelare lo spostamento dei picchi dovuto alla presenza di sollecitazioni residue (Figura 7a). Le sollecitazioni residue risultanti, in direzione parallela a quella di spruzzatura, sono mostrate in Figura 7b).

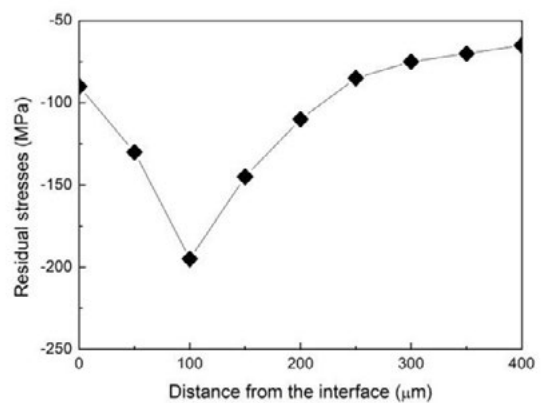
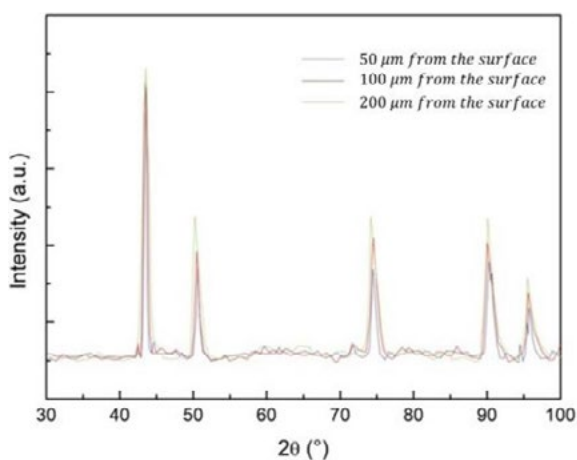


Fig.7 - Allargamento dei picchi XRD a); sollecitazioni residue misurate dalle misurazioni XRD b) - XRD peaks broadening / a); residual stresses measured from XRD measurements b).

Le sollecitazioni residue massime si trovano a circa 100 μm dalla superficie del supporto. Le sollecitazioni residue diminuiscono spostandosi verso il substrato così come verso la superficie del rivestimento. Si ritiene che abbiano un buon comportamento a fatica dei rivestimenti nonché il miglioramento della forza di adesione, già valutata in lavori precedenti [9]. In generale, le sollecitazioni residue sono dovute alla forte deformazione plastica molto veloce e al rapido raffreddamento dopo l'impatto, specialmente nel caso di particelle spruzzate su substrati con diverse proprietà termiche [53]. Quindi, il motivo principale delle sollecitazioni residue nei rivestimenti a spruzzo a freddo è l'effetto del carico d'urto con conseguente velocità di deformazione ultraelevata che porta a una bassa dissipazione del calore [54]. In generale, lo sviluppo delle tensioni residue tra gli splat è molto complesso essendo correlato a complesse combinazioni di temperatura, deformazione localizzata dipendente dal tempo, [55]. Qui vengono riconosciuti e descritti tutti i meccanismi che portano all'induzione dello stato di tensioni residue di compressione. Sono legati alla deformazione elasto-plastica del suppor-

to e delle particelle (compressiva locale), alla piena plasticizzazione del supporto e delle particelle (simile allo shot peening), ed infine all'affinamento del grano delle particelle e all'elevata densità di dislocazione. A seconda di come questi meccanismi si evolvono e di come contribuiscono separatamente all'accumulo di sollecitazioni, il profilo e il carattere delle sollecitazioni residue possono essere ampiamente modificati.

Le sollecitazioni residue migliorano anche il comportamento a fatica del substrato poiché il rivestimento aderisce al fine di ritardare la delaminazione [56]. Ciò è principalmente attribuito al ruolo delle particelle spruzzate a freddo nel diminuire le deformazioni residue di trazione e aumentare le deformazioni di compressione nella direzione parallela a quella di spruzzatura. Ciò è amplificato dall'aumento della temperatura che porta a un maggiore appiattimento delle particelle e quindi a una migliore deformazione plastica uniforme [57]; soprattutto in materiali di rivestimento molto duri [58].

Il profilo di durezza misurato tramite nanoindentazione è mostrato in figura 8.

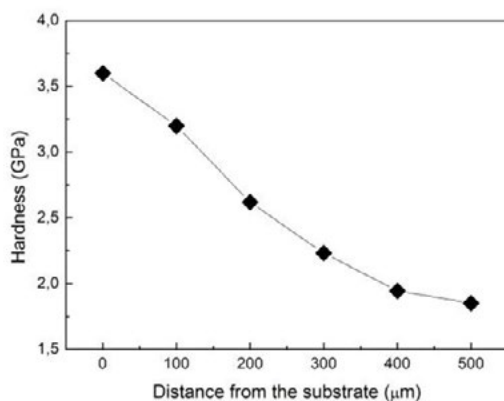


Fig.8 - Profilo di durezza dei rivestimenti studiati / Hardness profile of the studied coatings.

La durezza del rivestimento diminuisce da 3,6 GPa vicino all'interfaccia rivestimento-substrato a 1,6 GPa sulla superficie del rivestimento. I principali meccanismi di indurimento che avvengono nei materiali spruzzati a freddo sono l'affinamento del grano, l'incrudimento e il rafforzamento per dispersione. Ora, ogni deformazione delle particelle dipende dalla densità di energia che porta al taglio adiabatico locale che è funzione dei parametri di processo, della dimensione delle particelle e della forza delle

particelle [59]. L'ulteriore contributo dell'indurimento, rivelato dal profilo di durezza, è dovuto all'effetto "peening" delle particelle che impattano su quelle precedentemente depositate. Un altro contributo è dovuto all'affinamento del grano più pronunciato nelle zone vicine alla superficie del substrato [60].

In generale, il comportamento a fatica dei rivestimenti spruzzati a freddo risulta difficile da indagare a causa del volume ridotto rispetto al supporto [61, 62]. Inoltre,

molte variabili sono legate alla geometria del campione e alla modalità di sollecitazione [63]. Inoltre, alcuni studi si concentrano sull'aspetto che la cricca si nuclea principalmente in corrispondenza dei vuoti dei rivestimenti [64]. Altre evidenze scientifiche indicano che, a seconda della preparazione della superficie del supporto, si verifica un danno da fatica in corrispondenza dei difetti superficiali [65]. Molti studi convergono sulla conclusione principale che i rivestimenti a spruzzo a freddo tendono a migliorare la vita a fatica dei campioni rivestiti [66-68]. In generale,

la modalità di deformazione e l'effetto sulla vita a fatica è dovuto alla coppia di materiali, ai parametri di processo e alla preparazione della superficie [69].

Nel presente studio, il comportamento ciclico dei rivestimenti è stato valutato attraverso prove di flessione a 3 punti condotte in vari modi. Prima di tutto le prove sono state condotte variando la corsa massima ad un numero fisso di cicli di piegatura. Ciò è mostrato nella figura 9 dove sono tracciate le diverse curve delle curve carico-corsa.

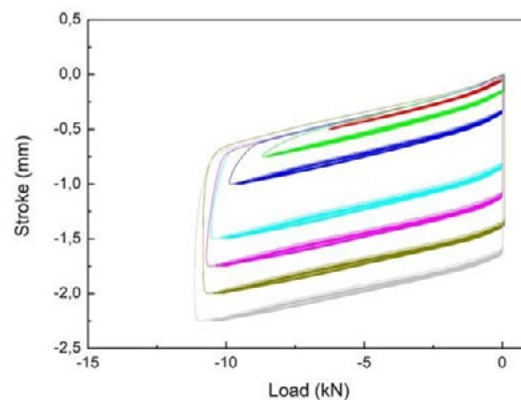


Fig.9 - Curve di flessione cicliche con corsa crescent / Cyclic bending curves with increasing stroke.

La prima corsa massima è stata fissata a 0,25 mm, dopo 200 cicli di piegatura la corsa massima è stata fissata a 0,5 mm e così via fino a 2,25 mm come mostrato in figura 8. Lo zoom per ciascuna deformazione massima e cicli selezionati è mostrato in Figura 10

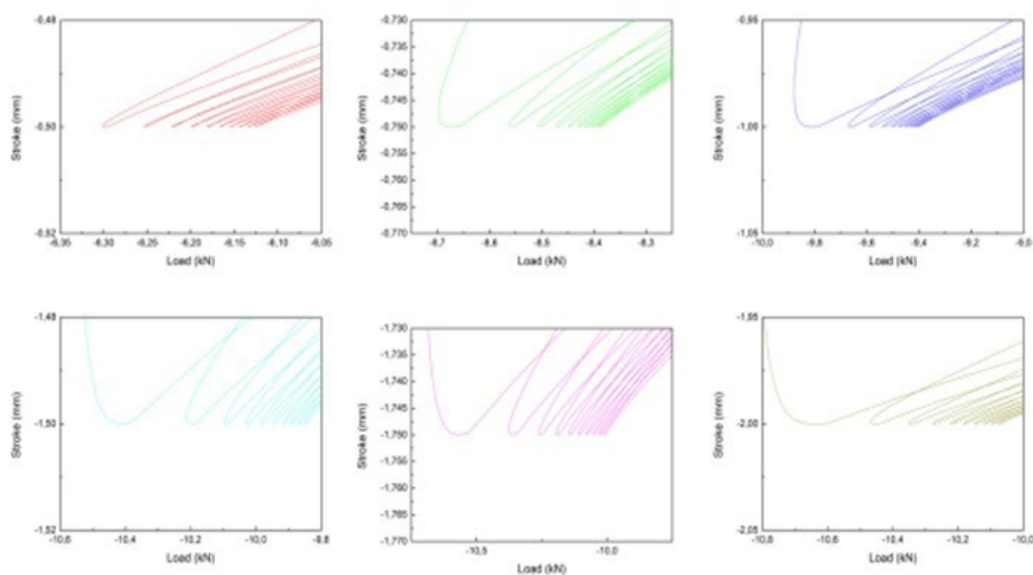


Fig.10 - Curve carico-corsa per la massima deformazione e cicli selezionati / load-stroke curves for selected maximum deformation and cycles.

Le immagini sono state acquisite interrompendo i test dopo 100 cicli. L'aspetto del rivestimento è mostrato in figura 11.

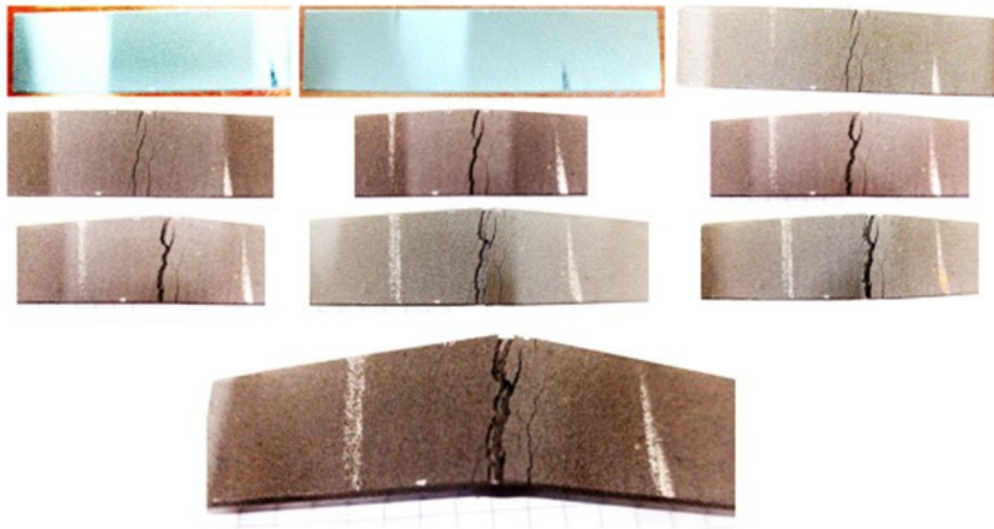


Fig.11 - Aspetto del rivestimento dopo la deformazione a flessione seguendo la procedura mostrata in figura 8 / Coating aspect after bending deformation following the procedure shown in figure 8.

Non sono state rilevate cricche sulla superficie fino a una corsa di 1,25 mm per un numero massimo di cicli di 1000. Quindi la cricca inizia al centro del provino e si propaga attraverso la massa del rivestimento portando al cedimento per distacco. Questo può essere osservato dall'aspetto del rivestimento a un ingrandimento maggiore (Figura 12).

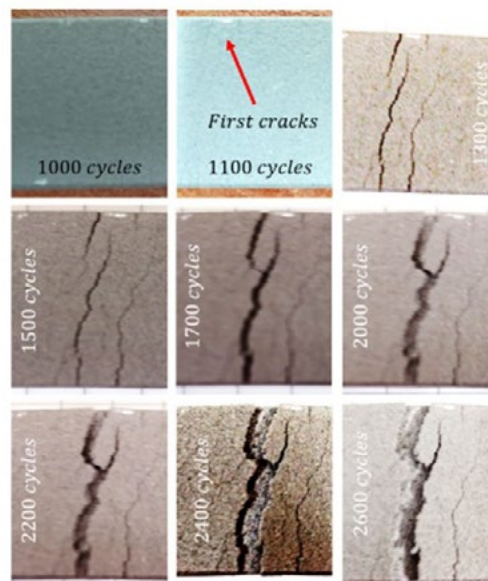


Fig.12 - Aspetto del rivestimento dopo diversi cicli di piegatura a corsa massima crescent / coating aspect after different bending cycles at increasing maximum stroke.

Le cricche si trovano tutte nella zona di massima flessione con l'apertura centrale della fessura principale aumentando il carico massimo e il numero di cicli. Nel nostro lavoro precedente [36], il comportamento della duttilità del

rivestimento sotto flessione monotona o ciclica era correlato al numero di cricche prodotte sulla superficie prima della delaminazione del rivestimento. In questo caso la densità delle cricche prima della delaminazione è molto

bassa rivelando una macroscopica fragilità del materiale depositato. Sulla superficie del campione, infatti, prima della delaminazione, si rilevano solo due crepe principali. Ciò è dovuto principalmente al fatto che il carico ciclico porta al rilassamento delle sollecitazioni residue. Di conseguenza, le sollecitazioni residue diminuiscono perché le dislocazioni indotte dal carico ciclico convertono l'energia di deformazione della macro deformazione residua in deformazione plastica. Ciò avviene superando un dato valore critico del carico applicato e il suo effetto aumenta all'aumentare della deformazione applicata. Quindi, nel presente caso di deformazione massima ciclicamente au-

mentata, il rilassamento delle tensioni residue accelera la propagazione delle cricche. Questa è anche una spiegazione della differenza tra il comportamento delle cricche nei rivestimenti di figura 11 e quello dei rivestimenti testati con corsa massima costante che sarà descritto di seguito. Quindi, sono state condotte varie prove cicliche a diverse corse massime costanti e le prove sono state interrotte per osservare la comparsa della prima cricca, per ciascuna prova è stato registrato il numero di cicli per l'insacco di questo danno. Il riepilogo è mostrato nella figura 13 dove è tracciato il numero massimo di corse-numero di cicli rispetto alla prima comparsa della cricca.

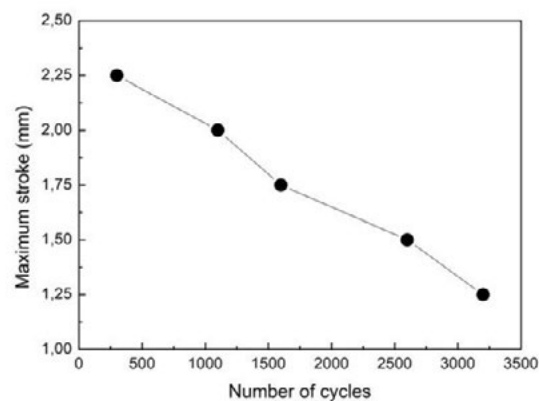


Fig.13 - Numero di cicli in cui è stato osservato il primo danneggiamento del rivestimento con una corsa massima diversa / Number of cycles at which the first coating damage was observed at different maximum stroke.

Come previsto, la prima cricca si nuclea a un numero inferiore di cicli di flessione all'aumentare della corsa massima. L'aspetto del rivestimento testato alla corsa massima di 1,5 mm per diversi cicli è mostrato in figura 14.

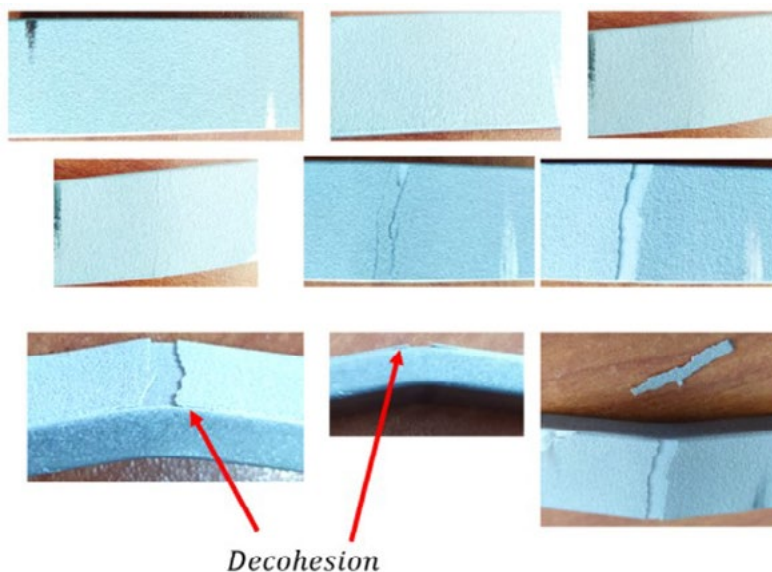


Fig.14 - Aspetto del rivestimento a diversi cicli di piegatura per una corsa massima di 1,5 mm. / Coating aspect at different bending cycles for a maximum stroke of 1.5 mm.

Pochissimi documenti sono conclusivi come spiegazione del comportamento decoesivo dei rivestimenti spruzzati a freddo. Un modello altamente accettato considera l'energia di adesione che causa lo scollamento all'interfaccia [52]. Questa energia viene rilasciata all'interfaccia in caso di sollecitazione ciclica. Se la velocità di rilascio dell'energia di deformazione è inferiore all'energia di adesione del rivestimento, la cricca che si propaga passerebbe dal rivestimento al substrato. Al contrario, se la velocità di rilascio dell'energia di deformazione è superiore all'energia di adesione, la cricca che si propaga interagirà con lo strato di interfaccia e potrebbe verificarsi il distacco del rivestimento dal substrato. Ciò è dovuto al comportamento del rivestimento in avvicinamento all'interfaccia; come conseguenza della discontinuità del materiale, l'intensità della

cricca viene modificata e la cricca si sposta lungo l'interfaccia substrato-rivestimento [70]. In effetti, il meccanismo di decoesione del rivestimento è molto simile a quello riportato in [52] anche se nel presente caso il carico ciclico è stato eseguito in 3 punti di flessione anziché in 4 punti. Infatti, l'innesco della cricca avviene sulla superficie e porta alla ramificazione dello strato di rivestimento. Come sarà mostrato dalle osservazioni della superficie di frattura, si formano cricche sulla superficie in corrispondenza della localizzazione dei vuoti o in corrispondenza di quei difetti dovuti a particelle indeformate che rimangono inglobate nello strato di rivestimento.

A maggiori ingrandimenti è possibile seguire l'evoluzione del danno che agisce sul rivestimento durante la flessione ciclica (Figura 15).

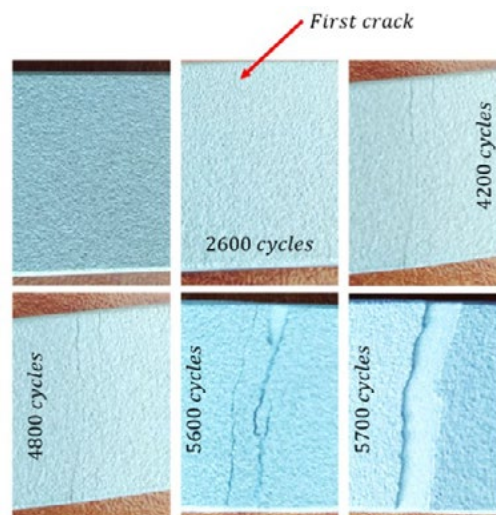


Fig.15 - Evoluzione del danno nel rivestimento dopo diversi cicli di carico a flessione con corsa massima di 1,5 mm / Damage evolution in the coating after different cycles of bending loading at 1.5 mm maximum stroke.

Anche in questo caso si evidenziano due principali cricche sulla superficie curvata del rivestimento che rivelano la macroscopica fragilità del materiale spruzzato prima della pronunciata delaminazione evidenziata in figura 13. Se

confrontata con le superleghe a base di Ni con substrato dentellato descritte in [36], si può notare come il presente rivestimento riveli una minore densità di cricche prima della delaminazione (Figura 16).

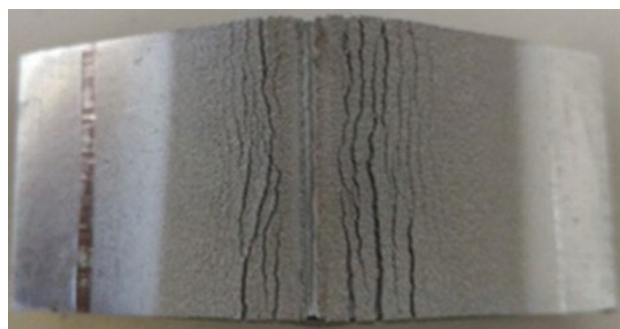


Fig.16 - Crepe superficiali a fatica da flessione in IN625 spruzzato a freddo su acciaio al carbonio [36].
Bending fatigue surface cracks in cold sprayed IN625 on carbon steel [36].

Inoltre, va osservato che nel caso di [36], il campione presentava un intaglio al centro e questo portava ad una notevole concentrazione di tensione rispetto al caso in esame. Inoltre, in [36] sono state osservate delaminazioni multiple nel campione mentre nel presente caso la cricca principale governa la delaminazione del rivestimento nelle sue vicinanze. Questo comportamento potrebbe anche essere dovuto alla migliore adesione fornita al rivestimento a causa dei parametri di processo impiegati. Infatti i materiali spruzzati erano molto simili in termini di durezza e in termini di dimensioni delle particelle di partenza. Nel caso degli HEA impiegati nel presente lavoro sono state impiegate temperature e pressioni maggiori per la deposizione dei rivestimenti. Quindi, è ragionevole che le particelle abbiano avuto un impatto con maggiore velocità subendo una deformazione plastica severa più pronunciata che porta a uno splat più elevato e una migliore adesione al substrato a causa dell'effetto peeing. Ciò può essere confermato anche dall'aumento del rapporto di appiattimento sperimentato dalle particelle del presente lavoro e descritto nella figura 3. Quindi, in conclusione, i parametri di processo impiegati (1100°C e 7 MPa) portano a un rivestimento più compatto con un notevole de-

formazione delle particelle all'impatto con conseguente elevata adesione del rivestimento al supporto. Ciò porta a un comportamento a fatica del rivestimento completamente diverso da quello rivelato da particelle di resistenza e dimensioni simili impiegate per produrre rivestimenti spruzzati a freddo ottenuti tramite temperatura e pressione inferiori. Quindi, anche se può essere rilevata una fragilità più macroscopica, si ottiene una migliore adesione del rivestimento soprattutto sotto carico ciclico. Ciò è dovuto anche all'elevata temperatura impiegata nel presente studio che porta ad un'adesione ottimale dei rivestimenti al substrato [54]. Infatti, all'aumentare della temperatura di deposizione, le multicricche sulla superficie del rivestimento tendono a scomparire e solo una fessura principale governa il comportamento alla frattura del rivestimento. Pertanto, elevate temperature di deposizione portano a una maggiore adesione e migliori prestazioni in termini di innesco delle cricche.

Da un punto di vista microstrutturale, il carico di flessione ciclico porta alla concentrazione della deformazione in bande di deformazione. In effetti, sono stati ottenuti diversi campioni TEM in diverse posizioni del rivestimento piegato, come mostrato nella Figura 17.

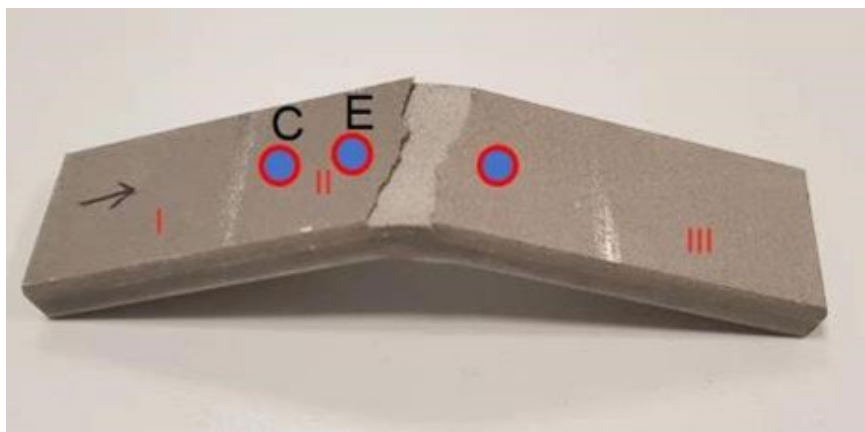


Fig.17 - Diverse posizioni (C ed E) selezionate per le osservazioni TEM
/ Different locations (C and E) selected for the TEM observations.

Come mostrato dalla Figura 18, la deformazione si concentra in bande di deformazione caratterizzate da diverse granulometrie

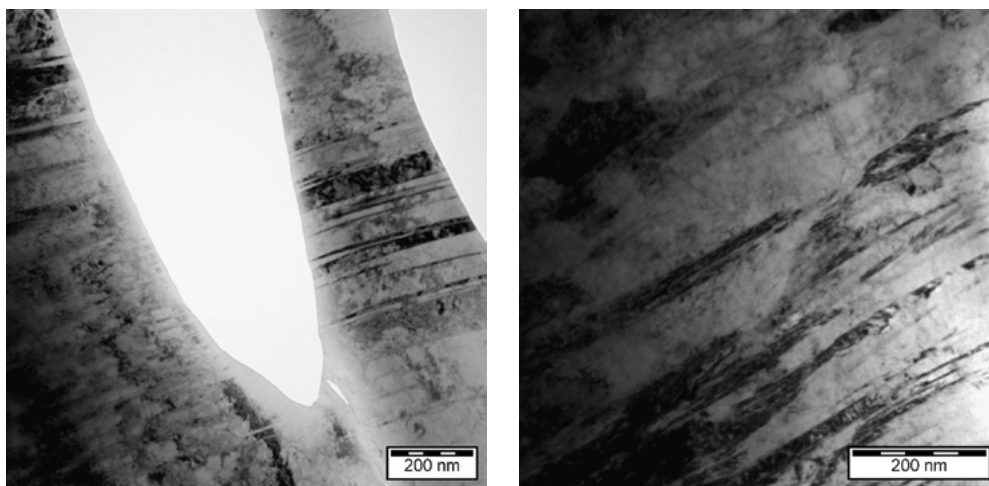


Fig.18 - Bande di deformazione rilevate nella zona C di figura 17
/ Deformation bands revealed in the zone C of figure 17.

Questa concentrazione di deformazione è molto più pronunciata in quanto la zona di deformazione è più vicina alla fessura principale (zona E con deformazione maggiore, figura 19).

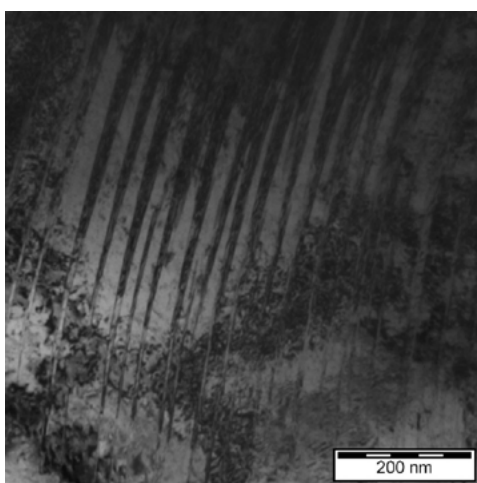


Fig.19 - Bande di deformazione nella zona E di figura 17 / Deformation bands in the zone E of figure 17.

Queste bande si concentrano sulle punte dei vuoti (una volta presenti) agendo come concentratori di tensione e provocando crepe (Figura 20).

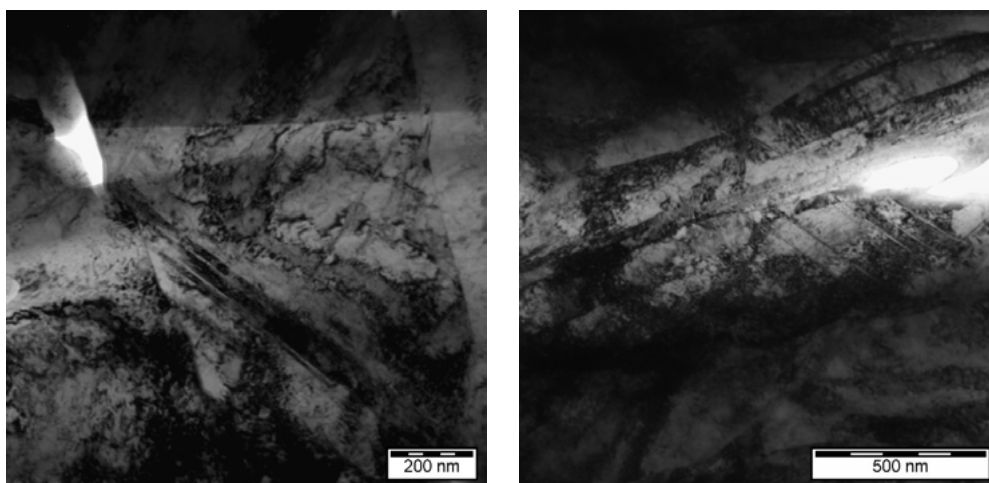


Fig.20 - Bande di deformazione concentrate sulla punta del vuoto. / Deformation bands concentrating at the void tip.

L'aspetto della frattura del campione testato come mostrato in figura 9 è mostrato in Figura 21.

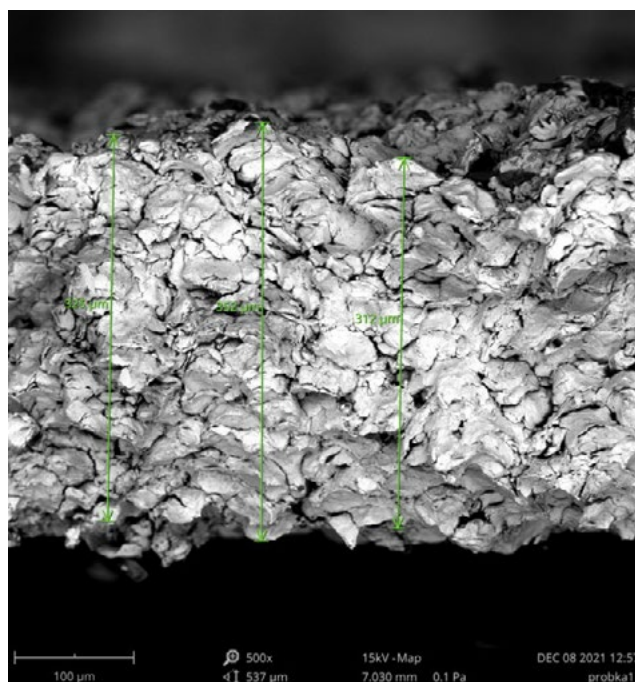
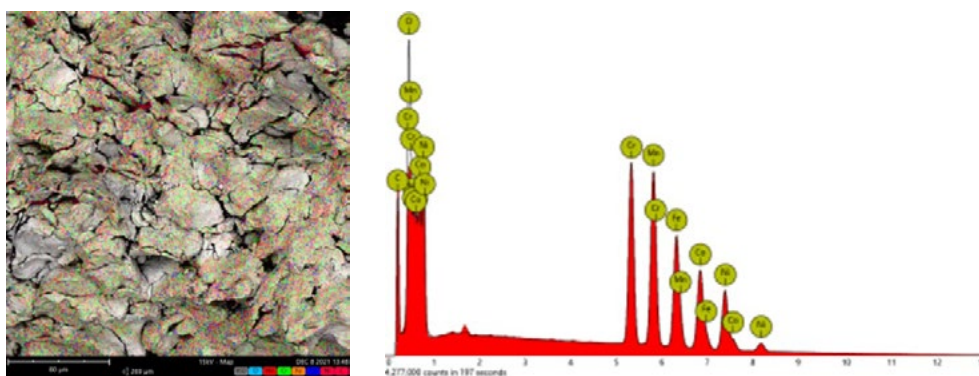


Fig.21 - Superficie di frattura del campione testato aumentando il carico massimo flettente / Fracture surface of the sample tested by increasing the bending maximum load

La composizione equiatomicca della lega spruzzata è confermata dalle analisi EDS (Figura 22).



Element Number	Element Symbol	Element Name	Atomic Conc.
25	Mn	Manganese	20.49
24	Cr	Chromium	20.61
26	Fe	Iron	19.63
27	Co	Cobalt	19.78
28	Ni	Nickel	19.49

Fig.22 -Analisi EDS dei rivestimenti spruzzati / EDS analysis of the sprayed coatings.

Qui, il principale meccanismo di frattura è dovuto alla decoesione particella-particella con caratteristiche di duttilità locale rivelate sulle superfici di frattura (Figura 23).



Fig.23 - Caratteristiche di duttilità locale osservate alle interfacce particella-particella dopo la frattura. / Local ductility features observed at the particle-particle interfaces after fracture.

Ora, il comportamento dei meccanismi delle cricche da fatica dipende dalla sollecitazione applicata e dalla dimensione della cricca rispetto alle caratteristiche microstrutturali del materiale [71]. In molti casi, il passaggio dalla propagazione della cricca transparticellare a quella interparticellare dipende dall'intensità della sollecitazione così come dalle tensioni residue e dal profilo di durezza del ricoprimento. Ciò è attribuito al cambiamento nella dimensione della zona plastica davanti alla punta di propagazione della cricca. In questo caso, si possono incontrare particelle più deboli così come più microvuoti lungo il percorso di propagazione della cricca che porta alla decoesione particella-particella invece della frattura interparticellare. Quindi, questo comportamento generale può portare a un comportamento del rivestimento molto fragile a bassa intensità; in caso contrario, si possono osservare caratteristiche più duttili a basse intensità. Ciò è dimostrato da trattamenti termici post spray che portano ad un aumento della duttilità dei rivestimenti con conseguente diminuzione della crescita delle cricche da fatica grazie a un migliore legame tra le particelle [34]. Ciò è dovuto anche ai meccanismi di base della metallurgia delle

polveri che portano ad una diminuzione dell'effetto dei vuoti alla diffusione locale attorno ai microvuoti formati durante le operazioni di spruzzatura. Inoltre, diversi stati di precipitazione delle leghe trattate termicamente possono fungere da barriera alla propagazione della cricca [72]. Anche una microstruttura più fine dipendente ad una deposizione ottimale può agire come un ritardante di cricca. In generale, per le stesse polveri, i rivestimenti a spruzzo a freddo mostrano microstruttura più fine dipendente da una maggiore velocità come conseguenza della più grave deformazione plastica all'impatto. In questo caso, un rivestimento compatto accoppiato con una microstruttura fine può fornire un maggior numero di bordi di grano che impediscono lo scorrimento durante il carico [73]. Ciò è dimostrato dall'aspetto della superficie di frattura più sfaccettato dovuto alla maggiore resistenza di ciascuna particella.

Molte particelle mostrano la formazione di striature locali tipiche del carico ciclico a cui sono stati sottoposti i campioni (Figura 24).

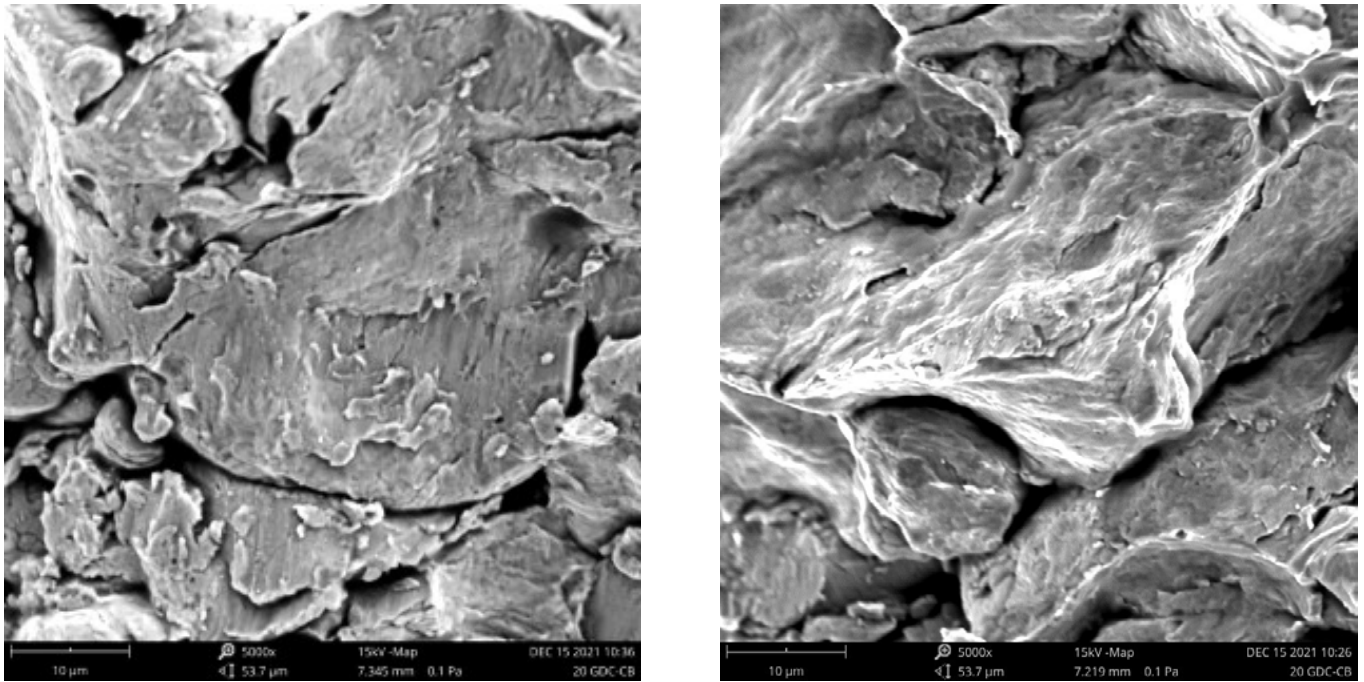


Fig.24 - Meccanismi di fatica locali osservati su singole particelle dopo la frattura / Local fatigue mechanisms observed on single particles after fracture.

Al contrario, le particelle che impattano con una velocità inferiore portano a rivestimenti con una forza di adesione ridotta, una tenacità alla frattura e un aspetto delle superfici di frattura molto fragile [74]. Anche in questo caso, il comportamento alla frattura è governato dalla forza di legame particella-particella. Ciò è governato dall'instabilità

di taglio all'impatto che porta a molto calore trattenuto dalle particelle portando al miglioramento della forza di legame particella-particella. La superficie di frattura dei campioni testati ad una corsa massima di 1,5 e 2 mm è mostrata in figura 25.

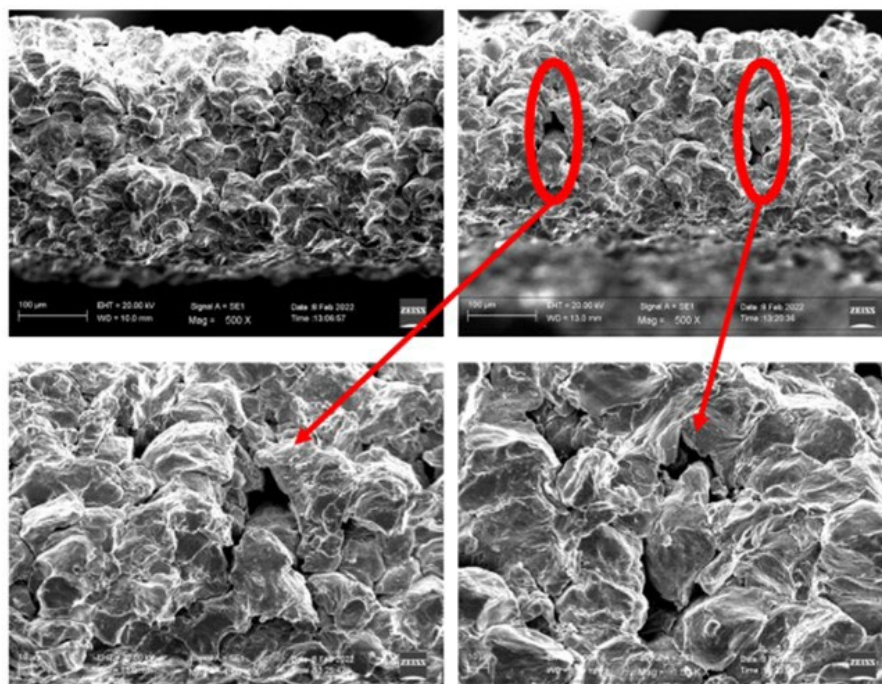


Fig.25 - Superficie di frattura dei campioni testati in flessione ciclica alla corsa massima di 1,5 mm (a) e 2 mm (b) / Fracture surface of the samples tested in cyclic bending at the maximum stroke of 1.5 mm (a) and 2 mm (b).

Anche in questo caso il principale meccanismo di frattura è dovuto alla decoesione particella-particella. La differenza principale è che all'aumentare della forza massima, au-

menta la formazione di grandi vuoti in superficie. In entrambi i casi, in ciascuna particella si osservano caratteristiche di duttilità locale (Figura 26).

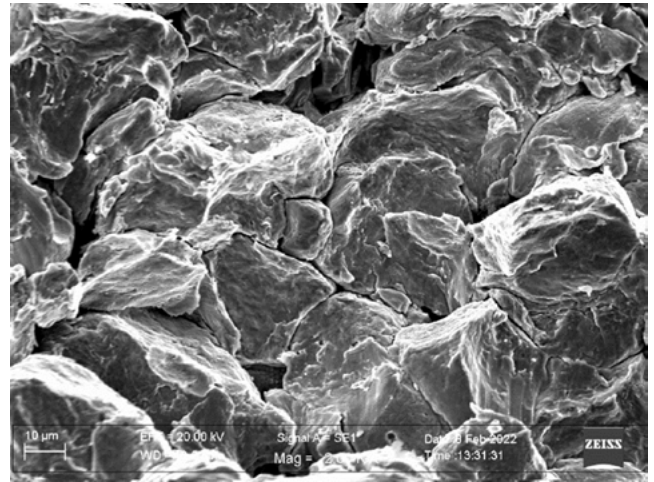
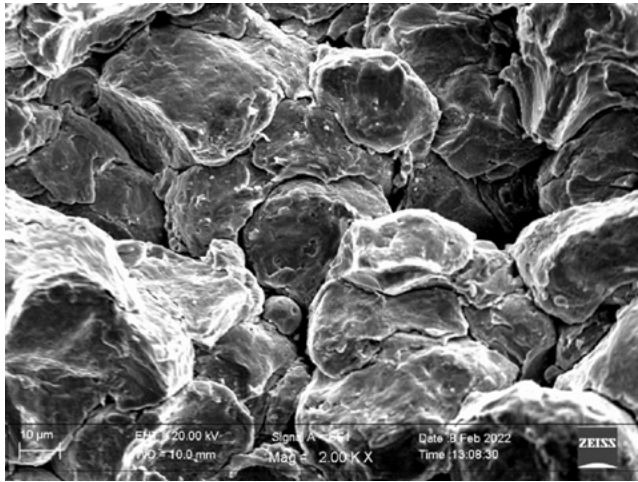


Fig.26 - Meccanismi di duttilità locale sperimentati dalle particelle per una corsa massima di flessione di 1,5 mm (a) e 2 mm (b) / Local ductility mechanisms experineded by the particles for a maximum bending stroke of 1.5 mm (a) and 2 mm (b).

Osservando le zone della superficie di frattura dove sono individuati i vuoti, va evidenziato che quei vuoti tendono a formarsi dove le particelle appaiono con il loro aspetto originario (Figura 27).

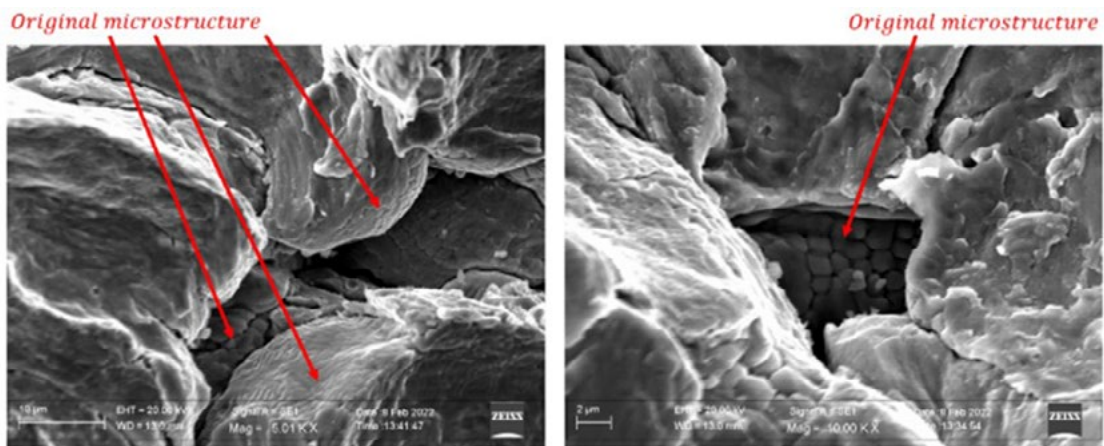


Fig.27 - Formazione di vuoti alle interfacce di particelle indeformate nei campioni piegati ciclicamente alla corsa massima di 1,5 mm (a) e 2 mm (b) / Voids formation at the interfaces of undeformed particles in the samples cyclically bended at the maximu stroke of 1.5 mm (a) and 2 mm (b).

Quindi, in queste zone le particelle hanno subito una bassa deformazione e l'incastro particella-particella e la coesione locale non hanno luogo. Queste zone hanno una bassa resistenza al carico e di conseguenza si formano grandi vuoti.

Quindi, anche se i meccanismi di fatica locali possono essere individuati su ciascuna superficie delle particelle, la decoesione particella-particella avviene anche nel caso di particelle ampiamente deformate (Figura 28).

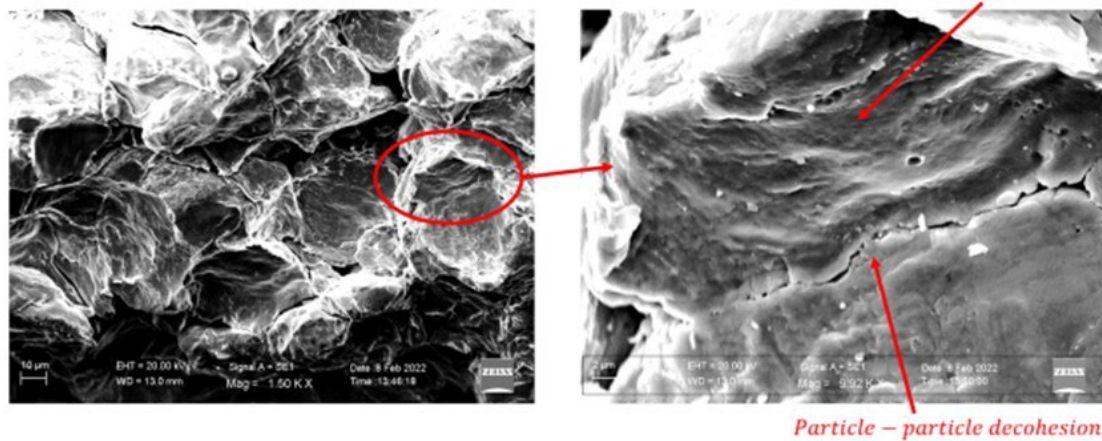


Fig.28 - Meccanismi di fatica nelle particelle deformate e decoesione particella-particella nel campione caricato ciclicamente in flessione alla corsa massima di 1,5 mm / Fatigue mechanisms in deformed particles and particle-particle decohesion in the sample cyclically loaded in bending at the maximum stroke of 1.5 mm.

Questo comportamento è dovuto alla microstruttura delle particelle di partenza e al loro comportamento durante la fase di deformazione. Infatti la variazione della microstruttura delle particelle può portare a una diversa fisica dell'impatto e alla morfologia dell'impatto finale [75]. Infatti la morfologia delle particelle deformate può passare da semisfera perfetta con zone di getto radiale alla stessa semisfera con protuberanze irregolari a forme triangolari con simmetria tripla a forme quadrate con simmetria quadrupla. Ovviamente, al variare della morfologia anche il legame particella-particella e la resistenza complessiva del rivestimento mostrano modifiche. Questa variazione nella morfologia dipende dalla microstruttura delle particelle di partenza, man mano che la microstruttura si sposta da una equiassiale la morfologia delle particelle deformate si sposta dalla semisfera perfetta con getti radiali verso le altre. Quindi, quando la microstruttura si sposta da una a grana equiassica, le superfici di adesione particella-particella si riducono, si formano vuoti e l'aspetto della superficie di frattura appare più fragile. In quest'ottica, anche per granulometria e distribuzione di forma non uniformi, il comportamento all'impatto e all'adesione delle particelle e il conseguente aspetto di frattura possono variare notevolmente.

Un altro fattore fondamentale è rappresentato dall'effetto sull'innesco e sulla propagazione della cricca legato alle proprietà delle polveri di alimentazione [76, 77]. L'innesco della cricca poiché la frattura transparticellare dipende dallo splatting delle particelle, a carichi elevati le polve-

ri deformate di alta qualità rivelano un aspetto di frattura interparticellare mescolato con la frattura transparticellare durante la propagazione della cricca. Questo rivela la qualità del legame particella-particella anche ad elevate deformazioni. Infatti, solo le interfacce particella-particella fortemente legate sono in grado di trasferire il carico producendo la deformazione plastica locale indicata dal verificarsi di caratteristiche non fragili sulla superficie di frattura. Ciò è dimostrato da altre evidenze scientifiche in cui la propagazione della cricca è migliorata a causa di trattamenti termici post-deposizione appropriati che portano all'aumento del legame particella-particella a causa dei processi di diffusione locale che avvengono alle interfacce particella-particella [71].

CONCLUSIONI

Dai dati e dalle discussioni riportate nel presente lavoro si possono trarre le seguenti conclusioni:

la spruzzatura a freddo eseguita alla temperatura di 1100 °C e 7 MPa ha permesso di ottenere rivestimenti equiatomici FeCoCrNiMn in leghe ad alta entropia con bassissima porosità ed elevata durezza con spessori di 500 µm. Ciò è dovuto all'elevato rapporto di appiattimento indotto nelle particelle spruzzate grazie ai parametri di elaborazione impiegati.

Lo spostamento dei picchi XRD rivelato attraverso misurazioni strato per strato ha permesso di definire il profilo delle sollecitazioni residue lungo il rivestimento con sol-

lecitazioni di compressione massime vicine a 200 MPa ad una distanza di 100 μm dall'interfaccia substrato-rivestimento.

Le prove cicliche di flessione in 3 punti, eseguite aumentando la corsa massima ad un dato numero di cicli di piegatura, hanno permesso di osservare che non si formano cricche sulla superficie fino a 1000 cicli di piegatura ad una corsa massima di 1,25 mm. Quindi una singola cricca si nuclea al centro del rivestimento e si propaga rapidamente fino al cedimento del distacco del rivestimento.

Le prove cicliche di flessione a 3 punti, eseguite ad un valore fisso della corsa massima, hanno permesso di definire il numero di cicli di comparsa della prima fessura superficiale per il valore dato della corsa massima imposta.

Come previsto, la prima cricca superficiale si nuclea con un numero minore di cicli al diminuire della corsa massima.

I meccanismi di frattura mostrano un carattere misto di fragilità del percorso di propagazione della cricca con caratteristiche duttili e di fatica locali rilevate sulla superficie della frattura. La cricca nuclea principalmente in corrispondenza dei difetti superficiali con un importante percorso transparticellare nelle prime fasi della deformazione, quindi un comportamento misto di frattura transparticellare e interparticellare viene rivelato dalla superficie della frattura. Si ritiene che i microvuoti e le particelle indeformate siano responsabili dell'accelerazione della propagazione della cricca.

REFERENCES

- [1] J.-W. Yeh, S.-K. Chen, S.-J. Lin, J.-Y. Gan, T.-S. Chin, T.-T. Shun, C.-H. Tsau, S.-Y. Chang, Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes. *Adv. Eng. Mater.* 6(5) (2004) 299-303. <https://doi.org/10.1002/adem.200300567>
- [2] Y. Zhang, T.T. Zuo, Z. Tang, M.C. Gao, K.A. Dahmen, P.K. Liaw, Z.P. Lu, Microstructures and properties of high-entropy alloys. *Prog. Mater. Sci.* 61(1) (2014) 1-93. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.10.001>
- [3] D.B. Miracle, O.N. Senkov, A critical review of high entropy alloys and related concepts. *Acta Mater.* 122 (2017) 488-511. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.08.081>
- [4] F. Otto, A. Dlouhý, C. Somsen, H. Bei, G. Eggeler, E.P. George, The influences of temperature and microstructure on the tensile properties of a CoCrFeMnNi high-entropy alloy. *Acta Mater.* 61(15) (2013) 5743-5755. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.06.018>
- [5] B. Gludovatz, A. Hohenwarter, D. Catoor, E.H. Chang, E.P. George, R.O. Ritchie, A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications. *Science* 345(6201) (2014) 1153-1158. <https://doi.org/10.1126/science.1254581>
- [6] Negar Yazdani, Mohammad Reza Toroghinejad, Ali Shabani, Pasquale Cavaliere, Effects of Process Control Agent Amount, Milling Time, and Annealing Heat Treatment on the Microstructure of AlCrCuFeNi High-Entropy Alloy Synthesized through Mechanical Alloying. *Metals* 11(9) (2021) 1493. <https://doi.org/10.3390/met11091493>
- [7] Parisa Moazzen, Mohammad Reza Toroghinejad, Pasquale Cavaliere, Effect of Iron content on the microstructure evolution, mechanical properties and wear resistance of FeXCoCrNi high-entropy alloy system produced via MA-SPS. *J. Alloys Compd.* 870 (2021) 159410. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159410>
- [8] Parisa Moazzen, Mohammad Reza Toroghinejad, Tahereh Zargar, Pasquale Cavaliere, Investigation of hardness, wear and magnetic properties of NiCoCrFeZr HEA prepared through mechanical alloying and spark plasma sintering. *J. Alloys Compd.* 892 (2022) 161924. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161924>
- [9] A. Silvello, P. Cavaliere, S. Yin, R. Lupoi, I. Garcia Cano, S. Dosta, Microstructural, Mechanical and Wear Behavior of HVOF and Cold-Sprayed High-Entropy Alloys (HEAs) Coatings. *J. Therm. Spray Tech.* <https://doi.org/10.1007/s11666-021-01293-w>
- [10] Shuo Yin, Pasquale Cavaliere, Barry Aldwell, Richard Jenkins, Hanlin Liao, Wenya Li, Rocco Lupoi, Cold spray additive manufacturing and repair: Fundamentals and applications. *Addit. Manuf.* 21 (2018) 628-650. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.04.017>
- [11] P. Cavaliere, A. Silvello, Crack Repair in Aerospace Aluminum Alloy Panels by Cold Spray. *J. Therm. Spray Technol.* 26(4) (2017) 661-670. <https://doi.org/10.1007/s11666-017-0534-9>
- [12] P. Cavaliere, Cold-Spray Coatings: Recent Trends and Future perspectives. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-67183-3>
- [13] Hamid Assadi, Frank Gärtner, Thorsten Stoltenhoff, Heinrich Kreye, Bonding mechanism in cold gas spraying. *Acta Mater.* 51(15) (2003) 4379-4394. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(03\)00274-X](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(03)00274-X)
- [14] M. Grujcic, C.L. Zhao, W.S. DeRosset, D. Helfrich, Adiabatic shear instability based mechanism for particles/substrate bonding in the cold-gas dynamic-spray process. *Mater. Des.* 25(8) (2004) 681-688. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2004.03.008>

- [15] M. Grujicic, J.R. Saylor, D.E. Beasley, W.S. DeRosset, D. Helfritsch, Computational analysis of the interfacial bonding between feed-powder particles and the substrate in the cold-gas dynamic-spray process. *Appl. Surf. Sci.* 219(3-4) (2003) 211-227. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(03\)00643-3](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(03)00643-3)
- [16] Mostafa Hassani-Gangaraj, David Veysset, Victor K. Champagne, Keith A. Nelson, Christopher A. Schuh, Adiabatic shear instability is not necessary for adhesion in cold spray. *Acta Mater.* 158 (2018) 430-439. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.07.065>
- [17] Mostafa Hassani-Gangaraj, David Veysset, Keith A. Nelson, Christopher A. Schuh, In-situ observations of single micro-particle impact bonding. *Scripta Mater.* 145 (2018) 9-13. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.09.042>
- [18] T. Stoltenhoff, H. Kreye, H.J. Richter, An analysis of the cold spray process and its coatings. *J. Therm. Spray Tech.* 11 (2002) 542-550. <https://doi.org/10.1361/105996302770348682>
- [19] A. Moridi, S.M. Hassani-Gangaraj, M. Guagliano, M. Dao, Cold spray coating: Review of material systems and future perspectives. *Surf. Eng.* 30(6) (2014) 369-395. <https://doi.org/10.1179/1743294414Y.0000000270>
- [20] V. Luzin, K. Spencer, M.-X. Zhang, Residual stress and thermo-mechanical properties of cold spray metal coatings. *Acta Mater.* 59(3) (2011) 1259-1270. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.10.058>
- [21] Xiao-Tao Luo, Cheng-Xin Li, Fu-Lin Shang, Guan-Jun Yang, Yu-Yue Wang, Chang-Jiu Li, High velocity impact induced microstructure evolution during deposition of cold spray coatings: A review. *Surf. Coat. Technol.* 254 (2014) 11-20. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.06.006>
- [22] Bahareh Marzbanrad, Hamid Jahed, Ehsan Toyserkani, On the evolution of substrate's residual stress during cold spray process: A parametric study. *Mater. Des.* 138 (2018) 90-102. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.10.062>
- [23] P. Cavaliere, A. Silvello, Fatigue behaviour of cold sprayed metals and alloys: critical review. *Surf. Eng.* 32(9) (2016) 631-640. <https://doi.org/10.1179/1743294415Y.0000000100>
- [24] R. Ghelichi, D. MacDonald, S. Bagherifard, H. Jahed, M. Guagliano, B. Jodoin, Microstructure and fatigue behavior of cold spray coated Al5052. *Acta Mater.* 60(19) (2012) 6555-6561. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.08.020>
- [25] A. Moridi, S.M. Hassani-Gangaraj, S. Vezzú, L. Trško, M. Guagliano, Fatigue behavior of cold spray coatings: The effect of conventional and severe shot peening as pre-/post-treatment. *Surf. Coat. Technol.* 283 (2015) 247-254. Fatigue behavior of cold spray coatings: The effect of conventional and severe shot peening as pre-/post-treatment
- [26] S.B. Dayani, S.K. Shaha, R. Ghelichi, J.F. Wang, H. Jahed, The impact of AA7075 cold spray coating on the fatigue life of AZ31B cast alloy. *Surf. Coat. Technol.* 337 (2018) 150-158. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.01.008>
- [27] P. Cavaliere, A. Silvello, Processing conditions affecting residual stresses and fatigue properties of cold spray deposits. *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 81(9-12) (2015) 1857-1862. <https://doi.org/10.1007/s00170-015-7365-y>
- [28] K. Tetráčková, J. Kondás, M. Guagliano, Mechanical Performance of Cold-Sprayed A357 Aluminum Alloy Coatings for Repair and Additive Manufacturing. *J. Therm. Spray Tech.* 26 (2017) 1888-1897. <https://doi.org/10.1007/s11666-017-0643-5>
- [29] M. Yandouzi, S. Gaydos, D. Guo, et al. Aircraft Skin Restoration and Evaluation. *J. Therm. Spray Tech.* 23 (2014) 1281-1290. <https://doi.org/10.1007/s11666-014-0130-1>
- [30] P. Cavaliere, A. Silvello, Crack Repair in Aerospace Aluminum Alloy Panels by Cold Spray. *J. Therm. Spray Tech.* 26 (2017) 661-670. <https://doi.org/10.1007/s11666-017-0534-9>
- [31] Sara Bagherifard, Mario Guagliano, Fatigue performance of cold spray deposits: Coating, repair and additive manufacturing cases. *Int. J. Fatigue* 139 (2020) 105744. <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2020.105744>
- [32] Christopher M. Sample, Victor K. Champagne, Aaron T. Nardi, Diana A. Lados, Factors governing static properties and fatigue, fatigue crack growth, and fracture mechanisms in cold spray alloys and coatings/repairs: A review. *Addit. Manuf.* 36 (2020) 101371. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101371>
- [33] P. Cavaliere, A. Silvello, Finite element analyses of pure Ni cold spray particles impact related to coating crack behaviour. *Surf. Eng.* 34(5) (2018) 361-368. <https://doi.org/10.1080/02670844.2017.1287555>
- [34] P. Cavaliere, A. Perrone, A. Silvello, Fatigue behaviour of Inconel 625 cold spray coatings. *Surf. Eng.* 34(5) (2018) 380-391. <https://doi.org/10.1080/02670844.2017.1371872>
- [35] A. Silvello, P. Cavaliere, A. Rizzo, et al. Fatigue Bending Behavior of Cold-Sprayed Nickel-Based Superalloy Coatings. *J. Therm. Spray Tech.* 28 (2019) 930-938. <https://doi.org/10.1007/s11666-019-00865-1>
- [36] P. Cavaliere, A. Silvello, N. Cinca, H. Canales, S. Dosta, I. Garcia Cano, J.M. Guilemany, Microstructural and fatigue behavior of cold sprayed Ni-based superalloys coatings. *Surf. Coat. Technol.* 324 (2017) 390-402. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.06.006>
- [37] Yaxin Xu, Wenya Li, Longzhen Qu, Xiawei Yang, Bo Song, Rocco Lupoi, Shuo Yin, Solid-state cold spraying of FeCoCrNiMn high-entropy alloy: an insight into microstructure evolution and oxidation behavior at 700-900 °C. *J. Mater. Sci. Technol.* 68 (2021) 172-183. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.06.041>
- [38] J.E. Ahn, Y.K. Kim, S.H. Yoon, et al. Tuning the Microstructure and Mechanical Properties of Cold Sprayed Equiatomic CoCrFeMnNi High-Entropy Alloy Coating Layer. *Met. Mater. Int.* 27 (2021) 2406-2415. <https://doi.org/10.1007/s12540-020-00886-4>
- [39] David Funes Rojas, Haoyang Li, Okan K. Orhan, Chenwei Shao, James D. Hogan, Mauricio Ponga, Mechanical and microstructural properties of a CoCrFe_{0.75}NiMo_{0.3}Nb_{0.125} high-entropy alloy additively manufactured via cold-spray. *J. Alloys Compd.* 893 (2022) 162309. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162309>
- [40] Y.-K. Kim, G.-S. Ham, H. S. Kim, K.-A. Lee, High-cycle fatigue and tensile deformation behaviors of coarse-grained equiatomic CoCrFeMnNi high-entropy alloy and unexpected hardening behavior during cyclic loading. *Intermetallics* 111 (2019) 106486. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2019.106486>

- [41] Y. P. Lu, X. Gao, L. Jiang, Z. Chen, T. Wang, J. Jie, H. Kang, Y. Zhang, S. Guo, H. Ruan, Y. Zhao, Z. Cao, T. Li, Directly cast bulk eutectic and near-eutectic high entropy alloys with balanced strength and ductility in a wide temperature range. *Acta Mater.* 124 (2017) 143–150. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.11.016>
- [42] M.L. Brocq, P.-A. Goujon, J. Monnier, B. Villeroy, L. Perrire, R. Pirs, G. Garchin, Microstructure and mechanical properties of a CoCrFeMnNi high entropy alloy processed by milling and spark plasma sintering, *J. Alloy. Comp.* 780 (2019) 856–865. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.181>
- [43] R. Ghelichi, S. Bagherifard, D. Mac Donald, M. Brochu, H. Jahed, B. Jodoin, M. Guagliano, Fatigue strength of Al alloy cold sprayed with nanocrystalline powders. *Int. J. Fatigue* 65 (2014) 51–57. <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2013.09.001>
- [44] Pengfei Yu, Ningsong Fan, Yongyun Zhang, Zhijun Wang, Wenya Li, Rocco Lupoi, Shuo Yin, Microstructure evolution and composition redistribution of FeCoNiCrMn high entropy alloy under extreme plastic deformation. *Mater. Res. Lett.* 10(3) (2022) 124–132. <https://doi.org/10.1080/21663831.2021.2023678>
- [45] H. Assadi, H. Kreye, F. Gartner, T. Klassen, Cold spraying a materials perspective, *Acta Mater.* 116 (2016) 382–407. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.06.034>
- [46] W. Wong, P. Vo, E. Irissou, A.N. Ryabinin, J.-G. Legoux, S. Yue, Effect of particle morphology and size distribution on cold-sprayed pure titanium coatings. *J. Therm. Spray Technol.* 22 (7) (2013) 1140–1153. <https://doi.org/10.1007/s11666-013-9951-6>
- [47] H. Assadi, T. Schmidt, H. Richter, J.O. Kliemann, K. Binder, F. Gärtner, T. Klassen, H. Kreye, On parameter selection in cold spraying. *J. Therm. Spray Technol.* 20 (6) (2011) 1161–1176. <https://doi.org/10.1007/s11666-011-9662-9>
- [48] K. Spencer, V. Luzin, N. Matthews, M.X. Zhang, Residual stresses in cold spray al coatings: the effect of alloying and of process parameters, *Surf. Coat. Technol.*, 206 (2012) 4249–4255. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.04.034>
- [49] P.D. Eason, J.A. Fewkes, S.C. Kennett, T.J. Eden, K. Tello, M.J. Kaufman, M. Tiryakioglu, On the characterization of bulk copper produced by cold gas dynamic spray processing in as fabricated and annealed conditions, *Mater. Sci. Eng.* A528 (2011) 8174–8178. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.07.012>
- [50] P. Cavaliere, A. Perrone, A. Silvello, Crystallization evolution of cold sprayed pure Ni coatings, *J. Therm. Spray Technol.*, 25 (6) (2016) 1158–1167. <https://doi.org/10.1007/s11666-016-0430-8>
- [51] R. Singh, S. Schrufer, S. Wilson, J. Gibmeier, R. Vassen, Influence of coating thickness on residual stress and adhesion-strength of cold-sprayed Inconel 718 coatings. *Surf. Coat. Technol.* 350 (2018) 64–73. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.06.080>
- [52] B. White, W.A. Story, L. Brewer, J. Jordon, Fracture mechanics methods for evaluating the adhesion of cold spray deposits. *Eng. Fract. Mech.* 205 (2019) 57–69. <https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2018.11.009>
- [53] E. Lin, Q. Chen, O.C. Ozdemir, et al. Effects of Interface Bonding on the Residual Stresses in Cold-Sprayed Al-6061: A Numerical Investigation. *J. Therm. Spray Tech.* 28 (2019) 472–483. <https://doi.org/10.1007/s11666-019-00827-7>
- [54] Davoud M. Jafarlou, Gehn 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 Manuf.* 35 (2020) 101338. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101338>
- [55] V. Luzin, O. Kirstein, S.H. Zahiri, et al. Residual Stress Buildup in Ti Components Produced by Cold Spray Additive Manufacturing (CSAM), *J Therm Spray Tech* 29 (2020) 1498–1507. <https://doi.org/10.1007/s11666-020-01048-z>
- [56] J. Cizek, M. Matejkova, I. Dlouhy, F. Siska, C.M. Kay, J. Karthikeyan, S. Kuroda, O. Kovarik, J. Siegl, K. Loke, K.A. Khor, Influence of cold-sprayed, warm-sprayed, and plasma-sprayed layers deposition on fatigue properties of steel specimens, *J. Therm. Spray Technol.* 24 (5) (2015) 758–768. <https://doi.org/10.1007/s11666-015-0240-4>.
- [57] Ahmed Fardan, Christopher C. Berndt, Rehan Ahmed, Numerical modelling of particle impact and residual stresses in cold sprayed coatings: A review, *Surf. Coat. Technol.* 409 (2021) 126835. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.126835>
- [58] Rajab Ali Seraj, Amir Abdollah-zadeh, Sergi Dosta, Horacio Canales, Hamid Assadi, Irene Garcia Cano, The effect of traverse speed on deposition efficiency of cold sprayed Stellite 21, *Surf. Coat. Technol.* 366 (2019) 24–34. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.03.012>
- [59] P.-H. Gao, C.-J. Li, G.-J. Yang, Y.-G. Li, C.-X. Li, Influence of substrate hardness on deposition behavior of single porous WC-12Co particle in cold spraying. *Surf. Coat. Technol.* 203 (2008) 384–390. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.09.016>
- [60] V.K. Champagne, D.J. Helfritsch, M.D. Trexler, B.M. Gabriel, The effect of cold spray impact velocity on deposit hardness, *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.* 18 (6) (2010) 065011. <https://doi.org/10.1088/0965-0393/18/6/065011>
- [61] T. Schmidt, F. Gaertner, H. Kreye, New developments in cold spray based on higher gas and particle temperatures. *J. Therm. Spray Technol.* 15 (4) (2006) 488–494. <https://doi.org/10.1361/105996306X147144>
- [62] A. Moridi, S.M. Hassani-Gangaraj, M. Guagliano, On fatigue behavior of cold spray coating. *MRS Online Proc. Libr.* 1650 (2014), <https://doi.org/10.1557/opl.2014.438>.
- [63] S. Bagherifard, S. Monti, M.V. Zuccoli, M. Riccio, J. Kondás, M. Guagliano, Cold spray deposition for additive manufacturing of freeform structural components compared to selective laser melting, *Mater. Sci. Eng. A* 721 (2018) 339–350. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.02.094>
- [64] Y. Yamazaki, H. Fukunuma, N. Ohno, Anisotropic mechanical properties of the free-standing cold sprayed SUS316 coating and the effect of the post-spray heat treatment on it. *J. Jpn. Therm. Spraying Soc.* 53 (3) (2016) 91–95.
- [65] T.S. Price, P.H. Shipway, D.G. McCartney, Effect of cold spray deposition of a titanium coating on fatigue behavior of a titanium alloy. *J. Therm. Spray Technol.* 15 (4) (2006) 507–512. <https://doi.org/10.1361/105996306X147108>
- [66] Y. Xiong, M.-X. Zhang, The effect of cold sprayed coatings on the mechanical properties of AZ91D magnesium alloys. *Surf. Coat. Technol.* 253 (2014) 89–95. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.05.018>

- [67] Z.-c. Shi, X.-y. Zhang, H. Chen, F.-z. Ding, B. Yu, Z.-h. Tang, F. Lu, Properties of cold spray Al/Zn coatings on high-strength steel. *J. Mater. Eng.* 43 (2) (2015) 14–19. <https://doi.org/10.3969/j.issn.1001-4381.2013.06.001>
- [68] M. Ševeček, J. Krejčí, M. Shahin, J. Petrik, R. Ballinger, K. Shirvan, Fatigue behavior of cold spray-coated accident tolerant cladding, Topfuel Prague, Czech Republic (2018).
- [69] J. Cizek, O. Kovarik, J. Siegl, K.A. Khor, I. Dlouhy, Influence of plasma and cold spray deposited Ti Layers on high-cycle fatigue properties of Ti6Al4V substrates. *Surf. Coat. Technol.* 217 (2013) 23–33. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.11.067>
- [70] T.C. Wang, 8.03 - fundamentals of interface mechanics, *Comprehens. Struct. Integr.* (2003) 89–135.
- [71] A.G. Gavras, D.A. Lados, V.K. Champagne, R.J. Warren, Effects of processing on microstructure evolution and fatigue crack growth mechanisms in cold-spray 6061 aluminum alloy, *Int. J. Fatigue* 110 (2018) 49–62, <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2018.01.006>.
- [72] T. Hussain, D.G. McCartney, P.H. Shipway, D. Zhang, Bonding mechanisms in cold spraying: The contributions of metallurgical and mechanical components. *J Therm Spray Technol* 18(3) (2009) 364–379. <https://doi.org/10.1007/s11666-009-9298-1>
- [73] A.G. Gavras, D.A. Lados, V. Champagne, R.J. Warren, D. Singh, Small fatigue crack growth mechanisms and interfacial stability in cold-spray 6061 aluminum alloys and coatings, *Metall. Mater. Trans. A.* 49 (12) (2018) 6509–6520, <https://doi.org/10.1007/s11661-018-4929-0>.
- [74] B.B. Bangstein, M. Ellingsen, N. Scholl, Fracture toughness of cold spray aluminum 6061 deposit, south dakota school of mines and technology, Rapid City (2015).
- [75] Roghayeh Nikbakht, Mohammad Saadati, Taek-Soo Kim, Mohammad Jahazi, Hyoung Seop Kim, Bertrand Jodoin, Cold spray deposition characteristic and bonding of CrMnCoFeNi high entropy alloy, *Surf. Coat. Technol.* 425 (2021) 127748. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127748>
- [76] O. Kovarik, J. Siegl, J. Cizek, T. Chraska, J. Kondas, Fracture Toughness of Cold Sprayed Pure Metals. *J Therm Spray Technol* 29(1) (2020) 147–157. <https://doi.org/10.1007/s11666-019-00956-z>
- [77] O. Kovarik, J. Cizek, S. Yin, et al. Mechanical and Fatigue Properties of Diamond-Reinforced Cu and Al Metal Matrix Composites Prepared by Cold Spray. *J Therm Spray Tech* (2022). <https://doi.org/10.1007/s11666-022-01321-3>.
- [78] Sara Bagherifard, Jan Kondas, Stefano Monti, Jan Cizek, Fabrizio Perego, Ondrej Kovarik, Frantisek Lukac, Frank Gaertner, Mario Guagliano, Tailoring cold spray additive manufacturing of steel 316 L for static and cyclic load-bearing applications *Mater. Des.* 203 (2021) 109575. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2021.109575>

Dynamic loading behaviour of CrMnFeCoNi cold spray coatings

FeCoCrNiMn high entropy alloy powders were employed to produce coatings on carbon steel through high pressure cold spray. The microstructure of the sprayed coatings, characterized through optical and electron microscopy as well as through X-ray diffraction revealed a low porosity compact aspect of the cross sections as well as the retention of the body centered cubic crystallographic structure after particles splat. A high flattening ratio of the particles, measured by the scanning electron microscope observations, indicated an excellent adhesion of the coating to the substrate. Residual stresses of the coatings were measured through X-ray diffraction at different levels of the coating thickness; the hardness profile was revealed through nanoindentation. The cyclic behavior of the coatings was evaluated through 3 point bending tests. Cyclic tests were performed by increasing the maximum stroke from 0.3 to 2.4 mm with steps of 0.3 mm each 200 bending cycles. Other 3-point bending tests were conducted at fixed maximum stroke at the same deformation levels indicated for the previous test. Each 100 cycles the test is stopped and the coating surface is observed in order to monitor the superficial fracture behavior. The fracture surface of the coatings after rupture were observed through scanning electron microscopy in order to describe the rupture features related to the different loading conditions imposed to the coatings.

KEYWORDS: HIGH ENTROPY ALLOY, COLD SPRAY, RESIDUAL STRESSES, MECHANICAL PROPERTIES, CYCLIC DEFORMATION, FRACTURE MECHANISMS;

TORNA ALL'INDICE >