

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ  
МАШИНСКИ ФАКУЛТЕТ

Александар М. Масларевић

**САВРЕМЕНЕ ТЕХНОЛОГИЈЕ НАНОШЕЊА  
ПРЕВЛАКА И ЊИХОВА ПОТЕНЦИЈАЛНА  
ПРИМЕНА НА ТЕРМОЕНЕРГЕТСКИМ  
ПОСТРОЈЕЊИМА**

Докторска дисертација

Београд, 2018

UNIVERSITY OF BELGRADE  
FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

Aleksandar M. Maslarevic

**MODERN DEPOSITION TECHNOLOGIES FOR  
COATINGS AND THEIR POTENTIAL  
APPLICATION IN THERMAL POWER PLANTS**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2018

## ПОДАЦИ О МЕНТОРУ И ЧЛАНОВИМА КОМИСИЈЕ ЗА ОДБРАНУ

**Ментор:**

Ван. проф. др Гордана Бакић

Машински факултет Универзитета у Београду

**Чланови комисије:**

Ван. проф. др Милош Ђукић

Машински факултет Универзитета у Београду

Проф. др Александар Седмак

Машински факултет Универзитета у Београду

Проф. др Радивоје Митровић

Машински факултет Универзитета у Београду

Научни саветник др Весна Максимовић

Институт за нуклеарне науке „Винча“, Универзитет у  
Београду

Датум одбране: \_\_\_\_\_

## ПРЕДГОВОР

Током израде ове дисертација пружена ми је драгоцену помоћ и подршка од многих колега, пријатеља и институција. Посебну захвалност дугујем:

- ментору, ван. проф. др Гордани Бакић, која ми је пружила велику подршку у свим фазама израде ове дисертације; захваљујем се на уложеном времену у бројним дискусијама и стручним сугестијама које су допринеле квалитету овог рада; захваљујем се на несебичној моралној подршци у претходним годинама;
- члановима комисије ван. проф. др Милошу Ђукићу, научном саветнику др Весни Максимовић, проф. др Александару Седмаку и проф. др Радивоју Митровићу на корисним саветима и примедбама;
- фирми Messer Tehnogas AD, која је обезбедила опрему, потрошне и додатне материјале, за израду узорака, односно за наношење превлака и њихово еродирање;
- проф. др Миладину Радовићу који је обезбедио додатни материјал ( $Ti_2AlC$ ) и део испитивања за трећи део експеримента;
- фирми Технички Центар Инспект ДОО из Обреновца, где је спроведен део испитивања;
- Институту за нуклеарне науке Винча, Лабораторија за материјале, где су извршена испитивања додатних материјала и превлака за сва три дела експеримента ове дисертације;
- фирми GasTeh, која је обезбедила опрему и потрошни материјал за експериментално одређивање брзине честица еродента;
- драгом колеги Братиславу Рајичићу који ми је безрезервно пружао моралну и техничку подршку током протеклих година;
- на крају, мада по значају не и на последњем месту, захваљујем се на подршци, многим одрицањима и разумевању мајци Љиљани, браћи Ђорђу и Душану, баби Даница и супризи Милки.

**Аутор**



## РЕЗИМЕ

Истраживања у оквиру ове докторске дисертације посвећена су изучавању савремених технологија наношења заштитних превлака нове генерације које се могу користити у термоенергетским постројењима. Као најчешћи проблеми издвајају се ерозија материјала компоненти термоенергетског постројења при екстремним условима рада (велике брзине честица еродента и мали углови наструјавања) и убрзана оксидација услед дејства високих температура.

Експериментална истраживања у овом раду се састоје из три дела, и то:

- Одређивање утицаја јачине струје на карактеристике превлаке 316L нанете плазма наваривањем.
- Истраживање утицаја врсте и састава превлаке на отпорност на ерозију где је испитана ерозиона отпорност превлака које су нанете плазма наваривањем (316L, WC/NiBSi, FeCrC) и гасно пламеном метализацијом (WC/NiCrBSi) на челик S235JR.
- Освајање технологије наношења превлаке која поседује потенцијал у заштити од оксидације на високим температурама (MAX фаза типа  $Ti_2AlC$ ), која је успешно нанета на топлотно постојани челик поступком метализације великим брзинама у струји продуката сагоревања.

У првом делу истраживања успостављена је корелација између примењене јачине струје током наношења превлаке 316L плазма поступком и мерљивих микроструктурних параметара, као и тврдоће на врху превлаке и микроструктурних параметара, што је пружило могућност за примену иновативне и једноставне дијагностичке методе предложене у овој дисертацији.

У другом делу истраживања, на основу ерозионог теста при великим брзинама еродента и малим угловима наструјавања идентификовани су механизми ерозије за превлаке типа 316L, WC/NiBSi, FeCrC и WC/NiCrBSi. Такође, установљено је да порастом угла наструјавања највећу отпорност на ерозију показује превлака код које је ојачавајућа фаза издвојена при очвршћавању равномерно по целој запремини (превлака на бази железа FeCrC), док је са порастом брзине струјања и при најмањим угловима највећу отпорност на

ерозију показала превлака ојачана крупним, тврдим честицама (превлака на бази никла WC/NiBSi).

У трећем делу истраживања установљено је да је превлака типа  $Ti_2AlC$  делимично оксидирала, при чему је највећа оксидација присутна у зони везивања превлаке, где се издвојио алуминијум оксид, који је иначе одлична препрека за даљи раст оксида на повишеним температурама, што овај тип превлаке кандидује као потенцијални међуслој за везивање превлака отпорних на високе температуре.

Експериментална истраживања у овој докторској дисертацији су успешно спроведена коришћењем следећих метода испитивања: микроструктурна карактеризација материјала је спроведена коришћењем оптичке и скенирајуће електронске микроскопије, анализа хемијског састава је извршена енергодисперзионом спектроскопијом и рендгенско дифракционом анализом, карактеризација механичких особина је извршена мерењем тврдоће и микротврдоће, док је ерозиони тест извршен на инсталацији наменски направљеној за овај експеримент.

**Кључне речи:** превлаке, ерозија чврстим честицама, плазма наваривања, метализација, ХВОФ, композити са металном основом, МАХ фазе

**Научна област:** Машинство

**Ужа научна област:** Технологија материјала – машински материјали, заваривање и сродни поступци

**УДК број:** 621.793.74 : 620.197.6 : 669.2/.8(043.3)

## ABSTRACT

Research within this doctoral dissertation is devoted to the study of modern technologies for the application of a new generation erosion resistant coatings that can be used in thermal power plants (TPP). The most common problems during service of TPP components are related to the severe erosion of the materials exposed to the extreme conditions during operation (high-velocity erodent particles impact and the low impact angle of the erodent particles) and also accelerated oxidation due to the high operating temperature.

Experimental research in this doctoral dissertation consists of three parts:

- Determination of the effect of the welding current on the characteristics of 316L coating deposited by plasma transferred arc (PTA) surfacing process.
- Investigation of the influence of the type and composition of different metal-matrix composite (MMC) coatings, deposited by PTA (316L, WC/NiBSi, and FeCrC) and flame spray (FS) process (WC/NiCrBSi) onto the same substrate material - S235JR steel (EN 10025), on their erosive wear resistance.
- Development of the deposition technology for the high temperatures oxidation protection coatings (MAX phases,  $Ti_2AlC$  type), which was successfully applied onto the heat-resistant steel by high-velocity oxygen fuel (HVOF) thermal spray coating process.

In the first part of the research, a correlation was established between the applied welding current used during PTA deposition of PTA 316L coating and the measurable microstructural parameters, as well as the hardness of the coating surface and microstructural parameters, which provided the background for the development and application of an innovative and simple diagnostic method proposed in this dissertation.

In the second part of the research, on the basis of the erosion test at high-velocity erodent particles impact and the low impact angle of the erodent particles, erosion mechanisms for 316L, WC/NiBSi, FeCrC and WC/NiCrBSi coatings deposited by PTA and FS processes were identified. It was found that with an increase of impact angle, the coating in which the reinforcing phase was evenly and finely dispersed within the entire volume of coating matrix during the solidification process (iron-based FeCrC coatings),

has the highest erosion resistance, while with an increase of erodent particles impact and at the lowest impact angles, the highest erosion resistance has coating reinforced with a large and hard carbides (nickel based WC/NiBSi coating).

In the third part of this research, it was found that  $Ti_2AlC$  coating deposited by HVOF process was also partially oxidized, while the highest degree of oxidation was detected in the coating bonding zone, where aluminum oxide was deposited, which efficiently prevent further oxidation and oxide growth at elevated temperatures. Therefore, this type of coating (MAX phases,  $Ti_2AlC$  type), is proposed as a potential interlaced coating resistant to the high temperatures.

Experimental investigations in this doctoral dissertation were successfully carried out using the following methods: microstructural characterization of the material was carried out using optical and scanning electron microscopy (SEM), the chemical composition analysis was performed by energy-dispersive x-ray spectroscopy (EDS) and X-ray diffraction (XRD) analysis, the mechanical properties: hardness and microhardness were also measured, while the erosion test was performed on a specially designed, in-house built, gas blast sand erosion test facility.

**Keywords:** coatings, solid particle erosion, plasma transferred arc surfacing, thermal spraying, HVOF, metal matrix composite, MAX phases

**Scientific discipline:** Mechanical engineering

**Scientific sub discipline:** Material technology - engineering materials, welding and related processes

**UDC number:** 621.793.74 : 620.197.6 : 669.2/8(043.3)

## САДРЖАЈ

1. УВОД.....	1
2. ТЕОРИЈСКЕ ОСНОВЕ.....	5
2.1. Ерозија и ерозиони модели (механизми).....	5
2.1.1. Ерозија дуктилних материјала.....	6
2.1.2. Ерозија кртих материјала.....	8
2.2. Заштитне превлаке.....	10
2.2.1. Композити са металном основом.....	11
2.2.1.1. Основе код ММС композита .....	14
2.2.1.2. Карбиди .....	14
2.2.1.3. Композитне превлаке карбида волфрама у основи на бази никла.....	18
2.2.2. Легуре Fe – Cr – C.....	22
2.2.3. Аустенитне FeCrNiMo легуре класе 316L .....	24
2.3. Савремени поступци за наношење превлака.....	25
2.3.1. Наваривање.....	25
2.3.1.1. Плазма наваривање.....	27
2.3.2. Метализација.....	32
2.3.2.1. Гасно пламени поступак метализације.....	37
2.3.2.2. Метализација жицом у електричном луку.....	38
2.3.2.3. Метализација плазмом.....	39
2.3.2.4. Метализација детонацијом.....	40
2.3.2.5. Хладна метализација.....	42
2.3.2.6. Метализација великим брзинама у струји продуката сагоревања.....	44
2.3.2.7. Генерисање буке у процесу метализације.....	52
2.4. МАХ фазе.....	53
2.4.1. МАХ фаза типа Ti <sub>2</sub> AlC.....	58
3. ПОСТАВКЕ ЕКСПЕРИМЕНТА.....	61
3.1. Израда узорка.....	62
3.1.1. Основни материјал.....	62
3.1.2. Додатни материјал.....	63
3.1.3. Поступци наношења превлака.....	64
3.1.3.1. Наваривање плазмом (РТА).....	64

3.1.3.2. Метализација гасним пламеном са накнадним загревањем.....	67
3.1.3.3. Метализација HVOF поступком.....	68
3.2. Методе испитивања.....	70
3.2.1. Ерозиони тест.....	73
4. РЕЗУЛТАТИ ИСПИТИВАЊА И ДИСКУСИЈА.....	77
4.1. Карактеризација додатног материјала.....	78
4.1.1. Карактеризација додатног материјала за превлаке нанете РТА поступком и поступком гасно пламене метализације.....	78
4.1.2. Карактеризација праха МАХТНАЛ 211®.....	85
4.2. I део експеримента - испитивање утицаја јачине струје на карактеристике навареног слоја 316L нанетог поступком плазма наваривања.....	88
4.2.1. Димензиона контрола метал шави и одређивање степена мешања.....	88
4.2.2. Металографска испитивања оптичком микроскопијом.....	92
4.2.3. Мерење тврдоће.....	97
4.3. II део експеримента – понашање превлака 316L, WC/NiBSi, FeCrC, и WC/NiCrBSi у екстремним условима ерозије.....	100
4.3.1. Микроструктура превлака.....	100
4.3.1.1. Превлака 316L.....	100
4.3.1.2. Превлака WC/NiBSi.....	104
4.3.1.3. Превлака FeCrC.....	109
4.3.1.4. Превлака WC/NiCrBSi.....	114
4.3.2. Тврдоћа и микротврдоћа.....	118
4.3.3. Ерозионо испитивање превлака.....	123
4.3.3.1. SEM еродираних површина.....	130
4.4. III део експеримента – карактеризација превлаке Ti <sub>2</sub> AlC.....	144
5. ЗАКЉУЧАК.....	154
ЛИТЕРАТУРА.....	158
ПРИЛОГ.....	189

## СПИСАК ОЗНАКА

### Латинични симболи

a	параметар кристалне решетке
BSE	( <i>eng.</i> Backscattered Electrons) повратно распршени електрони
c	параметар кристалне решетке
C	( <i>eng.</i> Covalent Carbides) ковалентни карбиди
C <sub>req</sub>	еквивалент хрома
d	унутрашњи пречник млазнице
Du	дубина уваривања
e	област где је превлака у потпуности уклоњена
EDS	( <i>eng.</i> Energy-dispersive X-ray Spectroscopy) енергодисперзиона спектроскопија
HV	тврдоћа по Викерсу
HVAF	( <i>eng.</i> High Velocity Air-Fuel) метализација великим брзинама у струји ваздуха
HVOF	( <i>eng.</i> High Velocity Oxigen Fuel) метализација великим брзинама у струји продуката сагоревања
I	јачина струје
IM	( <i>eng.</i> Intermediate Carbides) интермедијарни карбиди
IS	( <i>eng.</i> Interstitial Carbides) карбиди са интерстицијским атомима
L	растојање између горњег и доњег диска
MA	хемијска веза између М и А атома
MM	хемијска веза између М атома
MX	хемијска веза између М и X атома
MAC	тернарни карбиди
MAN	тернарни нитриди
MAX	тернарни карбиди и/или нитриди
MMC	( <i>eng.</i> Metal Matrix Composite) композити са металном основом
n	брзина обртања дискова
N <sub>ieq</sub>	еквивалент никла

PTA	( <i>eng.</i> Plasma Transferred Arc) наваривање плазмом
r	растојање центра отвора на горњем диску од осе диска
S	( <i>eng.</i> Ionic carbides; Salt-Like carbides) јонски карбиди
S	растојање између трагова ерозије
SE	( <i>eng.</i> secondary electrons) секундарни електрони
SEM	( <i>eng.</i> Scanning Electron Microscope) скенирајући електронски микроскоп
TEM	( <i>eng.</i> Transmission Electron Microscope) трансмисиони електронски микроскоп
V	средња брзина честица
XRD	рендгенско дифракциона анализа

### Грчки симболи

$\alpha$	угао наструјавања честица
I	зона интензивне ерозије
II	зона у којој је интензитет ерозије мањи него у зони I
$\rho$	густина MAX фаза



## СПИСАК ТАБЕЛА

- Табела 2.1. Карбидообразујући елементи ојачавајућих карбида
- Табела 2.2. Карактеристике карбида и осталих тврдих честица елемената из 4-6. групе периодног система
- Табела 2.3. Карактеристике волфрама и карбида волфрама
- Табела 2.4. Карактеристике хрома и карбида хрома
- Табела 2.5. Хемијски састав челика 316L (ASTM/ASME стандарди)
- Табела 2.6. Карактеристике челика 316L (ASTM/ASME стандарди)
- Табела 2.7. Поступци наваривања, степен мешања, депоновање и примена
- Табела 2.8. Основни параметри наваривања стандардним РТА поступком
- Табела 2.9. Интензитет буке који се генерише у процесу метализације
- Табела 2.10. МАХ фазе
- Табела 3.1. Преглед броја и врсте израђених и испитаних узорака
- Табела 3.2. Хемијски састав основног материјала
- Табела 3.3. Величина честица додатних материјала за превлаке
- Табела 3.4. Хемијски састав додатног материјала
- Табела 3.5. Особине МАХТНАЛ 211<sup>®</sup>
- Табела 3.6. Параметри процеса наваривања РТА за први део експеримента
- Табела 3.7. Параметри наношења превлака РТА поступком за 2. део експеримента
- Табела 3.8. Параметри гасно пламене метализације за други део експеримента
- Табела 3.9. Параметри процеса HVOF метализације
- Табела 3.10. Распоред метода испитивања додатног материјала и превлака
- Табела 3.11. Параметри ерозионог теста
- Табела 4.1. Димензиона контрола навареног слоја узорака
- Табела 4.2. Резултати мерења тврдоће у функцији јачине струје
- Табела 4.3. Резултати EDS анализе превлаке типа 316L
- Табела 4.4. Резултати EDS анализе превлаке типа WC/NiBSi
- Табела 4.5. Резултати EDS анализе карбида волфрама у основи типа NiBSi
- Табела 4.6. Резултати EDS анализе карактеристичних зона у превлаци типа FeCrC
- Табела 4.7. Резултати EDS анализе превлаке типа WC/NiCrBSi
- Табела 4.8. Резултати мерења тврдоће

Табела 4.9. EDS анализа хемијског састава превлаке  $Ti_2AlC$

Табела 4.10. EDS анализа хемијског састава превлаке  $Ti_2AlC$

## СПИСАК СЛИКА

Слика 2.1. Уобичајене криве које описују степен ерозије материјала у зависности од угла наструјавања честице еродента

Слика 2.2. Механизми хабања у функцији угла наструјавања честице

Слика 2.3. Иницијација и раст средишњих и бочних прелина

Слика 2.4. Област примене легура отпорних на хабање

Слика 2.5. Шематски приказ различитих врста композита са металном основом која је ојачана: а) влакнима, б) кратким и танким влакнима и в) честицама

Слика 2.6. Тврдоћа честица у функцији енергије везе

Слика 2.7. Дијаграм стања W-C

Слика 2.8. Дијаграм стања Cr-C

Слика 2.9. Ликвидус пројекција тројног дијаграм стања Fe-Cr-C

Слика 2.10. Попречни пресек превлаке и основног материјала са означеним површинама за израчунавање степена мешања

Слика 2.11. Шематски приказ плазма горионика

Слика 2.12. Посуда са прах

Слика 2.13. Шематски приказ процеса наношења превлаке плазма поступком

Слика 2.14. Пресек горионика за плазма наваривање: а) додатни материјал са додатим ојачавајућим честицама, б) додатни материјал код кога се ојачавајуће честице издвајају током очвршћавања

Слика 2.15. Шематски приказ општег концепта метализације

Слика 2.16. Шематски приказ процеса метализације

Слика 2.17. Превлака нанета поступком метализације

Слика 2.18. Преглед значајнијих поступака метализације

Слика 2.19. Температуре и брзине гасова најзначајнијих поступака метализације

Слика 2.20. Систем за гасно-пламену метализацију, додатни материјал је прах

Слика 2.21. Поступак метализације у електричном луку

Слика 2.22. Шематски приказ наношења превлака плазма метализацијом

Слика 2.23. Поступак метализације детонацијом

Слика 2.24. Шематски приказ система за хладну метализацију: а) високим притиском, б) ниским притиском

Слика 2.25. Приказ еволуције HVOF система

Слика 2.26. Врсте млазница за HVOF пиштоље: а ) цилиндрична млазница, б) конвергентно-дивергентна млазница

Слика 2.27. Појава ромбоида у пламену HVOF пиштоља треће генерације

Слика 2.28. Утицај начина довођења праха у струју продукта сагоревања на изглед превлаке

Слика 2.29. Пиштољ CJK5 система

Слика 2.30. Комора за HVOF метализацију

Слика 2.31. Температуре и брзине кретања честица додатног материјала за различите поступке метализације; стрелица представља тренд развоја метализације

Слика 2.32. Елементи у периодном систему елемената који учествују у формирању MAX фаза

Слика 2.33. Кристалне решетке MAX фаза: а) 211, б) 312, в) 413

Слика 2.34. Слојевита структура MAX фазе: а) ТЕМ (Cr, Mn)<sub>2</sub>AlC б) шематски приказ атомске структуре фазе 211

Слика 2.35. SEM. Петље и раслојавања на преломној површини MAX фазе типа Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>

Слика 2.36. MAX фаза типа Ti<sub>2</sub>AlC нанета поступком хладне метализације: а) супстрат је бакар, супстрат је угљенични челик

Слика 2.37. MAX фаза типа Ti<sub>2</sub>AlC нанета HVOF поступком: а) супстрат је нерђајући челик, погонско гориво смеша кисеоника и водоника б) конструкциони челик, погонско гориво смеша кисеоника и етена

Слика 3.1. Уређај за РТА наваривања са јединицом за нумеричко управљање

Слика 3.2. Шематски приказ кретања горионика за први део експеримента

Слика 3.3. Наношење MAX фазе типа Ti<sub>2</sub>AlC на X10CrMoVNb9-1 HVOF поступком

Слика 3.4. Шема мерних места за димензиону контролу за први део експеримента

Слика 3.5. Мерење тврдоће - распоред мерних места узорака за 1. део експеримента

Слика 3.6. Шематски приказ ерозионог теста: 1) компресор, 2) еродент, 3) пиштољ, 4) млазница, 5) носач, 6) узорак;  $\alpha$  – угао наструјавања

Слика 3.7. Део инсталације пре ерозионог теста

Слика 3.8. Шематски приказ склопа за мерење брзине честица методом дуплог диска

Слика 4.1. SEM. SE. Честице праха додатног материјала 316L (величина честица 32-125 $\mu$ m)

Слика 4.2. SEM. SE. BSE (б). Честице додатног материјала WC/NiBSi, карбиди типа еутектикума W<sub>2</sub>C-WC и NiBSi основа (величина честица 63-180 $\mu$ m)

Слика 4.3. SEM. SE. Честице праха додатног материјала FeCrC (величина честица 50-150 $\mu$ m)

Слика 4.4. SEM. SE. BSE (г,ђ). Честице праха додатног материјала WC/NiCrBSi карбиди типа WC (синтеровани у примарној основи Co) и NiCrBSi основа (величина честица 50-150 $\mu$ m)

Слика 4.5. Рендгенски дифрактограми праха: а) WC/NiBSi, б) WC/NiCrBSi, в) FeCrC

Слика 4.6. SEM. SE. Прах МАХТНАЛ 211<sup>®</sup>

Слика 4.7. Крива расподеле честица по запреминском уделу

Слика 4.8. Рендгенски дифрактограм праха МАХТНАЛ 211<sup>®</sup>

Слика 4.9 Узорци добијени наваривањем превлаке 316L РТА поступком са различитим јачинама струје

Слика 4.10. Попречни пресек узорака са превлаком 316L за различите јачине струје

Слика 4.11. Зависност дубине уваривања од јачине струје наваривања за превлаке 316L

Слика 4.12. Зависност ширине навареног слоја превлаке 316L од јачине струје

Слика 4.13. Степен мешања у функцији од јачине струје за превлаку 316L

Слика 4.14. Микроструктура ОМ и ЗУТ-а 80А

Слика 4.15. Микроструктура ЗУТ-а узорка навареног са јачином струје I=80А

Слика 4.16. Микроструктура превлаке I=80А

Слика 4.17. Микроструктура превлаке  $I=90A$

Слика 4.18. Микроструктура превлаке  $I=100A$

Слика 4.19. Микроструктура превлаке  $I=110A$

Слика 4.20. Микроструктура превлаке  $I=120A$

Слика 4.21. Зависност ширине ћелија од јачине струје наваривања

Слика 4.22. Измерене вредности тврдоће превлаке: а) измерена тврдоћа у 5 тачака, б) тврдоћа у врху превлаке (тачка 5)

Слика 4.23. Зависност тврдоће превлака у мерној тачки 5 од ширине ћелија

Слика 4.24. SEM. Превлака 316L (нагризање H2)

Слика 4.25. SEM и EDS анализа превлаке типа FeCrNiMo: а-в) дендритна ћелијска структура, г) EDS анализа зоне са слике а); (нагризање H2)

Слика 4.26. Линијска анализа у правцу превлака - ОМ за 316L

Слика 4.27. SEM. Превлака WC/NiBSi - зона са карбидима (нагризање H1)

Слика 4.28. SEM. Издвојене фазе у основи превлаке WC/NiBSi у близини карбида (структура на а, б, д нагризање H1, остале H3): а-б) зона стапања; в-д) еутектичке фазе; е-ж) игличаста карбидна фаза

Слика 4.29. SEM и EDS анализа превлаке типа WC/NiBSi (H3): а) основа на бази Ni и крупни карбиди на бази W; б) детаљ са слике а); в-д) EDS анализа фаза са слике б)

Слика 4.30. SEM и EDS анализа карбида волфрама из превлаке типа WC/NiBSi (H3): а) структура карбида, б) зона венца, в) EDS средиште карбида, г) EDS венац

Слика 4.31. Линијска анализа у зони стапања WC/NiBSi - ОМ

Слика 4.32. Оптичка микроскопија (H1). Превлака FeCrC - попречни пресек

Слика 4.33. SEM (H1). Микроструктура различитих зона превлаке FeCrC

Слика 4.34. SEM и EDS анализа превлаке типа FeCrC (H1): а) прелаз ОМ/превлака, б) средина превлаке, в-д) EDS анализа карактеристичних зона; е) основна подеутектичка структура после мешања

Слика 4.35. EDS. Линијска анализа у зони линије стапања FeCrC - ОМ

Слика 4.36. SEM. (H1) Превлака WC/NiCrBSi

Слика 4.37. SEM (H3). Зона везивања WC/NiCrBSi превлаке са основом

Слика 4.38. SEM (H3). Карбиди WC у NiCrBSi основи превлаке

Слика 4.39. SEM (H3). Морфолошки изглед карбида WC

Слика 4.40. SEM и EDS. Превлака типа WC/NiCrBSi: а) зона карбида, б-в) EDS анализа фаза

Слика 4.41 EDS. Линијска анализа границе супстрат превлака

Слика 4.42. SEM (H1). WC/NiBSi. Мерна места мерења микротврдоће OM и превлаке

Слика 4.43. SEM (H1). FeCrC. Мерна места мерења микротврдоће OM и превлаке

Слика 4.44. SEM (H1). WC/NiCrBSi. Мерна места мерења микротврдоће OM и превлаке

Слика 4.45. Вредности микротврдоће у различитим зонама споја превлака - OM (OM, ЗУТ, прелазни слоје у зона везивања превлаке, превлака) - средња вредност

Слика 4.46. Макрофотографије еродираних површина, време еродирања 120s

Слика 4.47. Макрофотографије еродираних површина

Слика 4.48. Период еродирања превлака до пробијања

Слика 4.49. Ерозиони тест - губитак масе у функцији од брзине честица еродента

Слика 4.50. Ерозиони тест - губитак масе у функцији од угла наструјавања честица еродента

Слика 4.51. SEM (нагризање H1). Попречни пресек еродираног узорка са превлаком са карбидима W<sub>2</sub>C/WC типа у основи NiBSi нанете РТА поступком (WC/NiBSi - РТА) у нагриженом стању и видљивом топографијом еродиране површине; карбиди добијени ливењем и дробљењем

Слика 4.52. SEM (нагризање H1). Попречни пресек еродираног узорка са делимичним приказом еродираних површина превлаке WC/NiBSi нанете РТА поступком

Слика 4.53. SEM. Еродирана површина узорка превлаке са карбидима W<sub>2</sub>C/WC типа у основи NiBSi; карбиди добијени ливењем и дробљењем (WC/NiBSi - РТА)

Слика 4.54. SEM. Еродирана површина узорка превлаке WC/NiBSi нанете РТА поступком

Слика 4.55. Шематски приказ механизма еродирања превлаке типа WC/NiBSi

Слика 4.56. SEM. Еродирана површина узорка превлаке FeCrC нанете РТА поступком

Слика 4.57. Шематски приказ механизма еродирања превлаке типа FeCrC

Слика 4.58. SEM (нагризање H1). Попречни пресек еродираног узорка превлаке WC/NiCrBSi нанете поступком гасно пламене метализације

Слика 4.59. SEM. Еродирана површина узорка превлаке WC/NiCrBSi нанете поступком гасно пламене метализације

Слика 4.60. Шематски приказ механизма еродирања превлаке типа WC/NiCrBSi

Слика 4.61. Узорак цеви са нанетом фазом  $Ti_2AlC$  HVOF поступком

Слика 4.62. SEM превлаке  $Ti_2AlC$  нанете HVOF поступком:

а) приказ превлаке од зоне везивања до врха превлаке, б) зона везивања са грешкама, в,г) даље од зоне везивања; д-е) раслојавање превлаке

Слика 4.63. SEM и EDS. Превлака  $Ti_2AlC$  нанета HVOF поступком (13 мерних места)

Слика 4.64а. SEM и EDS. Превлака  $Ti_2AlC$  нанета HVOF поступком (6 мерних места)

Слика 4.64б. SEM и EDS. Расподела хемијских елемената у превлаци  $Ti_2AlC$

## 1. УВОД

Ако се узме у обзир константан пораст броја становника као и раст привреде, светске потребе за електричном енергијом су у сталном порасту. Електрична енергија која се добија сагоревањем фосилних горива је најзаступљенија у укупној светској производњи енергије, тако нпр. у САД ~68% произведене електричне енергије је добијено сагоревањем фосилних горива (45% сагоревањем угља и око 23% сагоревањем природног гаса) [1].

Термоелектране које као гориво користе угаљ имају озбиљне проблеме услед ерозије чврстим честицама у струји гасова, при чему се процењује да губици електроенергетске индустрије, услед пада ефикасности, ванредних застоја и репаратуре материјала, прелазе 150 милиона долара [2]. Уочено је код термоелектрана које сагоревају угаљ да је између 50 - 75% укупног временаведеног у застоју, последица деловања ерозије [3]. Код ових постројења ерозија летећим пепелом, несагорелим честицама угља, угља у тракту који доводи аеросмешу гориво-ваздух, као и високотемпературска оксидација су врло битни и често главни проблеми које треба решавати код ових постројења. Према томе, развој заштите компонената термоенергетских постројења која сагоревају угаљ, је веома важан задатак како са инжењерског и научног, тако и са економског аспекта [4].

Компоненте термоенергетских постројења изложене екстремним условима рада услед ерозије честицама које се крећу великим брзинама и под релативно малим угловима најструјавања, генерално имају угрожен интегритет и за њих нису посебно развијани материјали за заштиту, па се јавља потреба за додатном истраживањима у овом правцу. Као посебно угрожени делови термоенергетских постројења истичу се делови преткотловског постројења (млинови за угаљ, канали аеросмеше, жалузине), делови цевног система котла, као и, генерално, делови гасног тракта. Из тог разлога су до сада развијани поступци заштите, који могу да се поделе у три основне групе:

- а) физичка заштита угрожених делова постројења,



- б) замена материјала са материјалом повећане ерозионе отпорности и
- в) примена заштитних превлака повећане отпорности на ерозију [5].

Основна идеја ове дисертације је дефинисање могућих заштитних превлака које имају највећу отпорност за оштре услове рада и објашњење које то особине превлака и савремене технике наношења дају најповољније резултате у тим условима.

Дисертација је по свом експерименталном садржају подељена у три дела. У првом делу су извршена обимна испитивања превлаке 316L која је наношена на основни материјал различитим параметрима плазма поступком наваривања уређајем Eutronic Gap 3001DC нове генерације који има велике могућности, између осталог и могућност попречног кретања великим брзинама. Циљ овог дела експеримента је био да се утврди зависност параметара наношења превлаке и добијених особина превлаке.

Методе за ерозиона испитивања материјала, које су описане у стандардима, углавном не покривају најоштрије параметаре ерозије [6], којима су изложене неке компоненте у термоенергетским постројењима. Сходно томе, у циљу оцене ерозионе отпорности у оштрим радним условима, у овој дисертацији у другој експерименталној целини извршена су испитивања са великим брзинама честица еродента од 92 - 109m/s и малим угловима наструјавања од 20 - 45°. Као пример за илустрацију, развој и истраживање изабране су две савремене превлаке из групе композита са металном основом са уметнутим ојачавајућим честицама карбида волфрама (WC/NiBSi и WC/NiCrBSi) и две високо легиране легуре железа (316L, FeCrC). За потреба спровођења експеримента направљена је наменска инсталација која као носећи флуид користи ваздух под притиском а као еродент кварцни песак. Такође, за успешно извођење експеримента односно познавање свих параметара, направљена је инсталација за мерење брзине честице еродента, при чему је коришћена метода дуплог диска [7]. Циљ ових истраживања је био да се недостајући подаци о ерозионој отпорности ових превлака у оштрим условима ерозије употпуне што детаљније. Кроз разјашњења порекла њихове отпорности на ерозију у екстремним условима и механизма ерозије који се одвија у тим условима на микро нивоу могуће је проширити ово поље истраживања и на друге превлаке као и ове исте превлаке у другим условима ерозије.

Поред изражене ерозија, у термоенергетским постројењима је присутна и проблем убрзане оксидације материјала при високим температурама [3]. Овој проблематици је посвећена трећа експериментална целина. Због изузетних особина које имају МАХ фазе, истовремено особине и метала и керамике [8,9], у задњих 20 година се све интензивније проучавају [10,11,12]. Ови материјали имају велики потенцијал за примену у термоенергетским постројењима и то у виду заштитних превлака.

Као потенцијално решење проблема тренутно је у свету интересантна група материјала под именом МАХ фазе. Фазе са ознаком  $M_{n+1}AX_n$  (у даљем тексту МАХ фазе) представљају тернарне карбиде или нитриде. Иако је већина МАХ фаза откривена још 1960-тих година [13-15] они нису нашли значајнију примену до краја 20. века. Генерално, МАХ фазе имају велику отпорност на термичке шокове [16], поседују добру топлотну и електричну проводљивост (електрична проводљивост  $Ti_3SiC_2$  је двоструко већа од проводљивости чистог титана) [17,18], лако се машински обрађују [19], отпорне су на механичка оштећења [10], као и на оксидацију [20]. Генерално, МАХ фазе су веома круте и еластично изотропне, а неке од њих имају изражену отпорност на пузање и замор [11,21,22]. Такође, МАХ фазе поседују релативно малу тврдоћу за керамичке материјале (2-8GPa) [10,11,23]. Данас постоји преко 80 врста МАХ фаза [24].

МАХ фаза типа  $Ti_2AlC$  се посебно издваја у односу на остале због афинитета ка грађењу оксида алуминијума при високим температурама, који ако је хомоген је одлична заштита од даље оксидације [25]. Поред наведене особине  $Ti_2AlC$  поседује и одличне механичке особине, нпр. веома је дуктилна и на високим температурама од  $\sim 1000^\circ C$  [26]. Због наведених особина овај материјал има потенцијал у изради заштитних слојева од оксидације на високим температурама, као и за израду међуслојева за везивање превлака отпорних на високе температуре.

Општи научни циљеви предложене докторске дисертације су унапређење постојећих знања кроз експериментална истраживања у лабораторијским условима, и унапређење тренутног стања истраживања у области превлака нових генерација и њихове примене за заштиту компоненти термоенергетских

постројења, као и стварање новог генеричког знања у области превлака и технологија њиховог наношења. Поред општих, могуће је дефинисати и више посебних научних циљева:

- Детаљну анализу тренутног стања истраживања у области превлака нових генерација као и савремених технологија њиховог наношења;
- Експериментална истраживања у циљу одређивања оптималне технике и технологије наношења модерних превлака савременим техникама;
- Дефинисање могућности примене МАХ фазе као превлаке на топлотно постојаним челицима нове генерације.

#### Основне хипотезе

##### Хипотеза 1

Карактеристике превлака су функција параметара и технологије наношења.

##### Хипотеза 2

Отпорност превлака на ерозију у лабораторијским условима је у директној корелацији са добијеним металуршким особинама превлака, као и јачином везе карбид метална основа.

##### Хипотеза 3

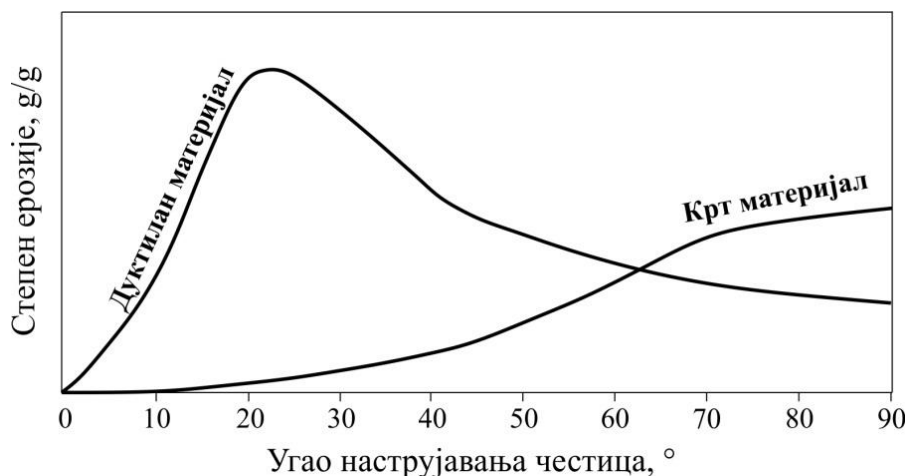
Постоји могућност наношења МАХ фазе неком од савремених комерцијалних техника на топлотно постојане челике нове генерације.

## 2. ТЕОРИЈСКЕ ОСНОВЕ

### 2.1. Ерозија и ерозиони модели (механизми)

Ерозија чврстим честицама представља прогресиван губитак материјала неког дела услед механичке интеракције честица, ношених струјом радног флуида, са радном површином [27-29]. Ерозија је широко распрострањен тип хабања, који доводи до стањења/губитка материјала и за веома кратко време могу да наступе откази и пад интегритета делова и конструкција. Ерозија чврстим честицама у струји флуида је присутан проблем у многим индустријским постројењима, ерозија летећим пепелом, као једна подврста, изазива озбиљне проблеме на појединим компонентама термоенергетских постројења [30,31]. Слични проблеми се јављају у производњи нафте и природног гаса, транспортним цевоводима [32-34] као и у млазним моторима [35]. Ерозиони механизми који описују како се односи материјал са површине се разликују за дуктилне и крте материјале. Разлика у отпорности на ерозију између ове две групе материјала најбоље се уочава ако се упореди губитак масе материјала при различитим угловима наструјавања [29]. Максималан губитак масе код кртих материјала остварује се у случају када је угао наструјавања честица еродента  $\sim 90^\circ$ , док се максимална ерозија дуктилних материјала обично постиже при мањим угловима наструјавања, слика 2.1 [36- 42].

Количина однетог материјала услед ерозије, зависи од великог броја параметара: врсте материјала, његове тврдоће и микроструктуре, као и врсте честица еродента, њихове величине, угла наструјавања честица, брзине честица, трајања процеса, температуре, итд. [43-51]. Од наведених параметара који утичу на губитак масе материјала током ерозије посебно се издвајају, као критични, угао наструјавања и брзина честица еродента, што су многи истраживачи и потврдили у својим студијама [39,52-54].



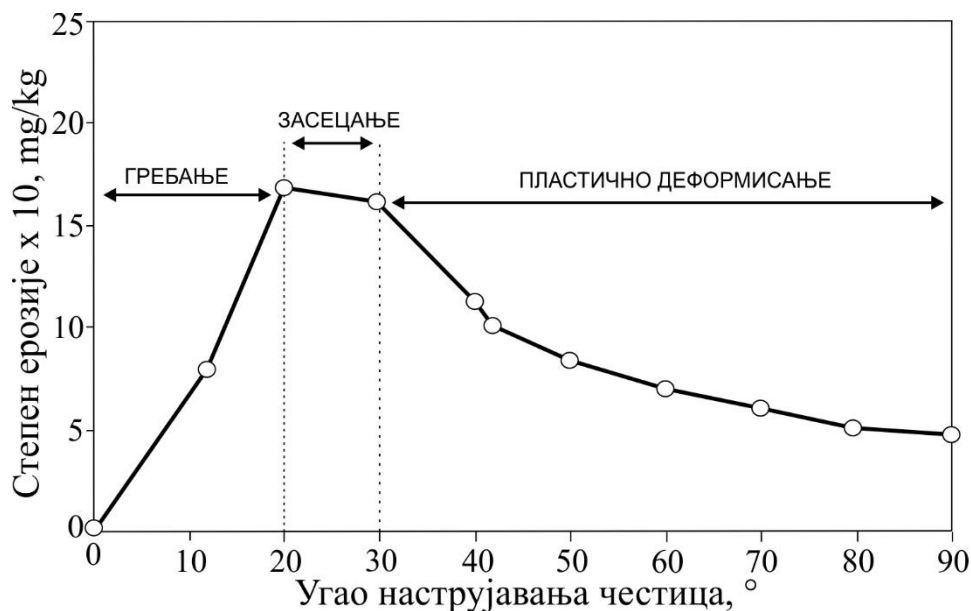
Слика 2.1. Уобичајене криве које описују степен ерозије материјала у зависности од угла наструјавања честице еродента [36,38]

### 2.1.1. Ерозија дуктилних материјала

На основу резултата експерименталних истраживања дуктилних материјала установљено је да током ерозије код њих претежно долази до губитка материјала на два начина: засецањем (сечењем) [55] и истискивањем односно пластичном деформацијом и фрагментацијом [56]. Ови механизми нису међусобно искључиви, а ерозија дуктилних материјала је у суштини комбинација ова два процеса, при чему један од ова два механизма постаје доминантан у зависности од угла наструјавања, својства материјала и облика честица еродента.

Испитивање ерозије цеви у различитим условима струјања генерално је довело до дефинисања четири основна механизма губитка материјала, који у функцији угла наструјавања честица еродента од 0-80°, могу да буду: гребање (најближе абразији), засецање и пуцање, као и ковање и истискивање (пластична деформација), слика 2.2. Како угао наструјавања расте, највећа количина однетог материјала са површине се постиже засецањем при угловима 20-30°, а током даљег пораста угла јавља се пластична деформација мале дубине уместо одношења материјала. Са даљим порастом угла преко 80° појављује се и могућност да се услед удара иницирају прслине и одвоје комадићи материјала (*фрагментација*), тако да на површини остаје јамица док ће честица адхезијом однети одвојени материјал [57].

Испитивање равних површина је показало да се засецање јавља при нешто већим угловима тако да се највећа оштећења јављају при угловима 35 - 45° [41]. Генерално, за различите облике површина дуктилних материјала може да се закључи да је највеће одношење материјала за углове ерозије 20 - 45° [41,57].



Слика 2.2. Механизми хабања у функцији угла наструјавања честице [57]

И друга испитивања су показала слично понашање дуктилних материјала. Winter и Hutchings су испитивали олово и ниско легиране челике при чему су дошли до закључака да се при малим угловима наструјавања честица, испитивани материјал еродира механизмом засецања, док се при углу наструјавања од ~90° јављају механизми пластичне деформације [58]. Levy [59] је у свом истраживању ерозије прецизирао да се деформација током ерозије одвија механизмима истискивања и ковања. Sundararajan је развио теоријски модел притисном деформацијом за све углове наструјавања честица еродента. Овај модел се заснива на локализацији појаве пластичне деформације која доводи до формирања уздигнућа приликом деформисања површине, а која прима енергију удара [60].

*Одношење материјала засецањем.* Услов за одношење материјала са површине засецањем је да честица еродента продре у површину еродираног материјала. Током удара у површину честица еродента губи део кинетичке

енергије, при чему један део енергије прелази у топлотну, док се други део троши на деформацију површине [56]. Сила којом се одвија удар је довољно велика да изазове пластичну деформацију довољне дубине да честице могу да продиру испод површине материјала. Уклањање материјала на овај начин се врши слично процесу уклањања материјала машинским обрадом. Интересантно је да су неки аутори забележили да се при малим угловима наструјавања на еродираној површини формира кратер [61].

*Хабање материјала истискивањем и фрагментацијом.* При већим угловима удара честица еродента о површину, доминантни механизам губитка материјала је пластична деформација - истискивање и ковање [62]. Фрагменти се прво истискују из плитких кратера, при чему су због деформације те зоне деформационо ојачане и преднапрегнуте, чиме је олакшано да буду однет са површине наредним ударима.

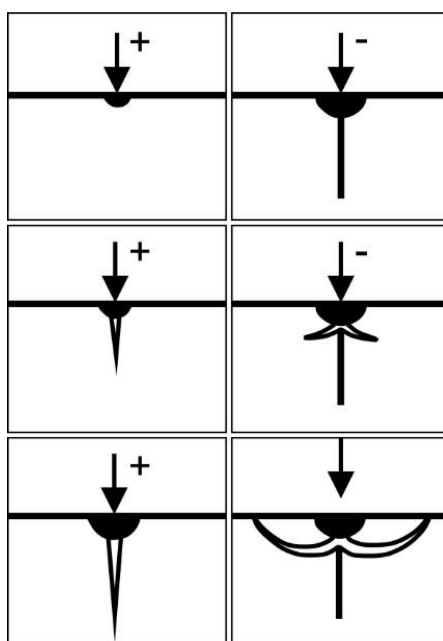
У случају удара еродента нормално на површину, код дуктилних материјала ће доћи до истискивања и по ивицама места удара ће се формирати венац истиснутог материјала који се лако одваја при наредним ударима у виду честица - опиљака. Тек када површина еродираног материјала буде потпуно прекривена опиљцима и кратерима, услед великог броја удара честица, и када ојачана површина услед локалних пластичних деформација достигне стабилну дебљину и тврдоћу почиње стабилан раст однете количине материјала ерозијом [59,63]. Наредни удари честица ће изазвати даље деформације, истискивања, локално повећање тврдоће површине, фрагментацију и одношење материјала, све док материјал потпуно не изгуби радну способност.

### 2.1.2. Ерозија кртих материјала

Постоји више теорија о механизмима настанка ерозионих оштећења кртих материјала. Најзаступљенија је заснована на формирању мреже подповршинских прелина које настају услед удара честице еродента у површину материјала, при чему инициране прелине настављају раст до фрагментације делова услед повећања напона у материјалу до критичне вредности. На основу тога може да се

каже да је ерозија кртих материјала функција ударне жилавости и отпорности материјала на иницијацију прслине [55,64-67].

Ако је при еродирању материјала, честица еродента велике тврдоће, површина материјала ће се пластично деформисати након чега следи појава два типа прслина: примарних и секундарних, шематски приказане на слици 2.3 [66]. Примарне прслине се простиру кроз материјал у правцу кретања еродента пре удара у површину, а бочне (секундарне) прслине се иницирају испод површине еродираниог материјала и расту паралелно са њом [64].



Слика 2.3. Иницијација и раст средишњих и бочних прслина [66]

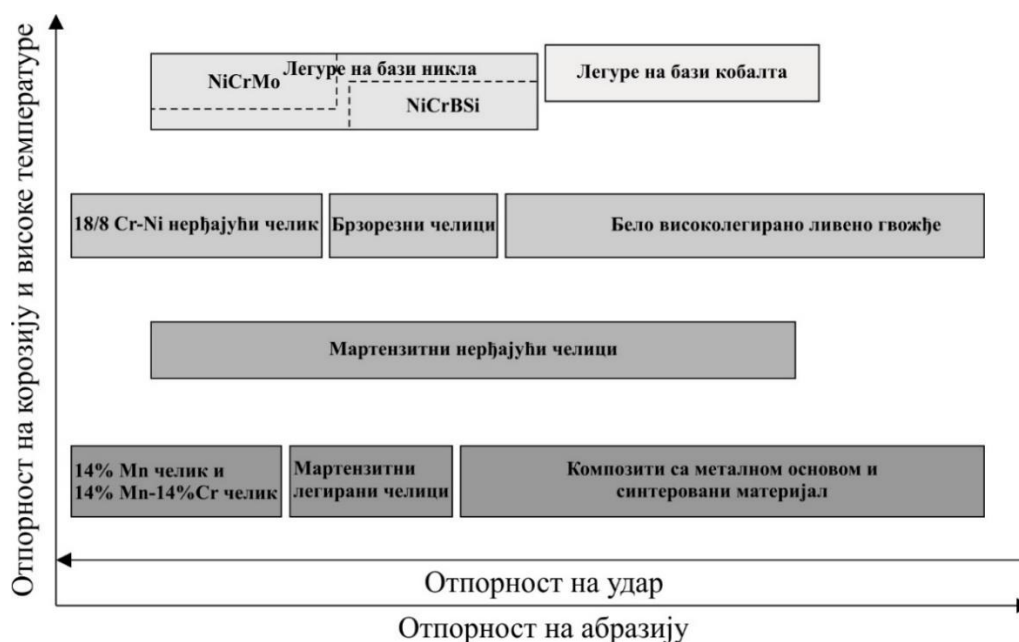
Појава ова два типа прслина током ерозије кртих материјала је слична уоченој појави прслина током утискивања оштрог утискивача велике тврдоће у крти материјал, слика 2.3. Примарне прслине код утискивања настају при повећању силе утискивања (на слици 2.3 означено са знаком +), док се секундарне прслине иницирају током растерећења (означено са знаком -). Раст секундарних прслина услед растерећења може да буде усмерен и ка површини материјала, услед чега може да дође до фрагментације [66].



## 2.2. Заштитине превлаке

У последњих сто година технолошког развоја, све је шира примена превлака које се наносе на машинске делове. Превлака се на машински део наноси из више разлога, а најчешће у циљу продужења радног века машинских делова и смањења трошкова одржавања, повећањем отпорности на ерозију, абразију, корозију, односно, да би омогућиле рад при оштријим режимима рада, нпр. рад у агресивној корозионој средини или на повишеним температурама. Превлаке могу да се наносе на оштећене делове да би се репарирали, или на нове делове у процесу производње [68]. Развијен је велики број превлака и техника њиховог наношења, чијом применом је могуће заштити или поправити опрему, а које су прилагођене специфичним условима рада, односно оштећењима која могу да настану у тим условима.

Генерално, превлаке могу да буду различите, да буду на металној, полимерној или керамичкој основи, или да буду композит више група материјала, слика 2.4. Већину материјала приказаних на слици 2.4 могуће је нанети на површине машинских делова у виду превлака, са циљем повећања експлоатационе употребљивости у оштрим режимима рада.



Слика 2.4. Област примене легура отпорних на хабање

У машинству као заштита од ерозије најчешће се користе превлаке на металној основи или превлаке које су композити који се састоје од металне основе и неке керамичке фазе која се додаје у њу.

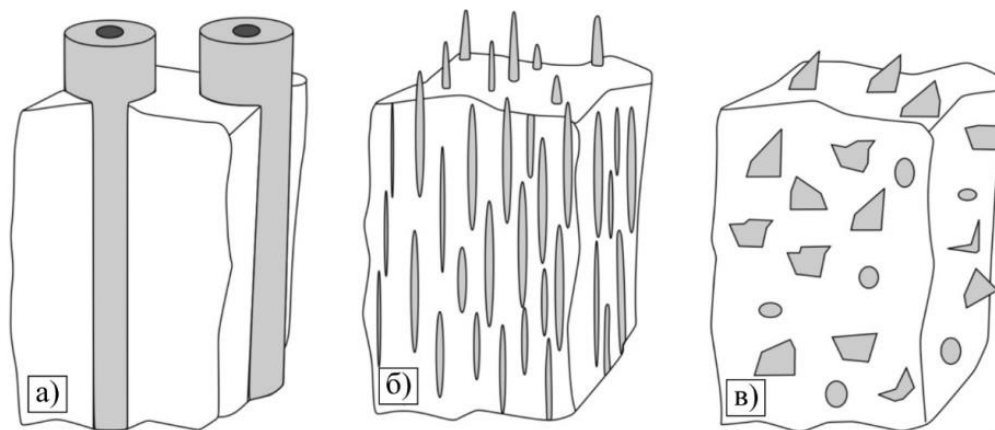
### 2.2.1. Композити са металном основом

Композитни материјали су материјали који се састоје из две или више компоненте из основне групе материјала. Такође, сваки композитни материјал има различита својства од својстава његових компонената, при чему поседује хетерогену структуру. Постоје три основне групе композита и то са полимерном, керамичком и металном основом. Фазе од којих се састоји неки композитни материјал могу бити непрекидне, или дисперговане у основи. Да би се материјал сматрао композитом са диспергованим фазама (честицама) потребно је да честице буду пречника већег од  $10^{-8}\text{m}$ , што представља доњу границу величине у производњи честица. Ако су дисперговане честице мање од наведене границе, подразумева се да је посматрани материјал монолит.

Конвенционални метални материјали или легуре имају ограничења у погледу постигнутих комбинација чврстоће, модула еластичности и густине [69], као и корозионе постојаности и отпорности на хабање па због наведеног ограничења научници константно раде на развоју нових материјала. Развој композита са металном основом ММС (Metal Matrix Composite) је био једна од главних иновација у науци о материјалима у последњих 20 година [70]. Композити са металном основом су комбинација два или више материјала, од којих је један на бази метала, где се прилагођена својства постижу систематским комбинацијама разичитих конституената, при чему се метална основа може ојачати континуалним влакнима, кратким влакнима или честицама, слика 2.5.

Композити са металном основом су пронашли широку употребну у конструкцијама где је неопходно да компонента поседује високу чврстоћу, малу тежину и велику крутост. Компоненте од ММС материјала ојачаних са тврдим диспергованим честицама користе се у условима где су отпорност на хабање и димензиона стабилност од највећег значаја, као што су на пример код система клизних лажајева. ММС материјали, у поређењу са монолитним легурама, могу

издржати веће затезне и притисне напоне, због прерасподеле примљеног оптерећења са дуктилне основе на тврде честице. Овај пренос оптерећења је могућ захваљујући постојању чврсте везе између основе и честица. Како и коликом силом ће тврде честице бити везане за металну основу зависи од хемијског састава основе као и начина производње ММС материјала [71-73].



Слика 2.5. Шематски приказ различитих врста композита са металном основом која је ојачана: а) влакнима, б) кратким и танким влакнима и в) честицама [74]

Процеси производње ММС материјала деле се у примарне и секундарне. Примарни процес производње ММС материјала је поступак којим се синтетишу композити од основних материјала - металне основе и ојачавајућих честица са дефинисаним уделом и расподелом ојачавајуће фазе. Секундарни процес производње се састоји од свих додатних прерада примарног композита у коначан део. У неким случајевима оба процеса производње се спроводе истовремено, у функцији начина производње жељеног дела.

Избор поступка производње композитног материјала зависи од механичких и хемијских својстава основе и ојачавајуће фазе, дужине и величине влакана, начина слагања влакана код влакнима ојачаних композита, као и величине, облика и расподеле честица код честично ојачаних ММС материјала. Такође, при избору поступка производње композита потребно је познавати кинетику могућих реакција између основе и ојачавајуће фазе. Развијен је читав низ начина израде композита са металном основом који се углавном састоје из додавања ојачавајуће фазе у металну основу. Неке од метода производње ММС

материјала су: прерадом праха, поступци ливења (ливење мешањем, ливење истискивањем, ливење у калупима, итд.), процеси атомизације, процеси метализације и многи други.

Веома широку употребу у производњи ММС материјала је нашао алуминијум и алуминијумске легуре и то као материјал основе, при чему се као ојачавајућа фаза користе неке од следећих фаза: бор или графит у облику континуалних влакана, и SiC или Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> у облику честица или кратких влакана [75]. Честично ојачавање је у широкој употреби због приступачности и ниске цене као и због чињенице да су механичке карактеристике композита независне од оријентације честица [76]. Ови композити су у употреби у авио и аутомобилској индустрији [77,78].

Композитне материјале са металном основном могуће је нанети на површине машинских делова у виду превлака, са циљем повећања експлоатационе употребљивости у оштрим режимима рада повећањем отпорности на хабање, оксидацију, итд. ММС превлаке се могу наносити различитим поступцима, а неки од њих су: поступци електролучног наваривања топљивом електродном жицом у заштити гаса (МИГ/МАГ) са пуњеном жицом [79], поступак плазма наваривања РТА (Plasma Transferred Arc) [80-82], поступци метализације [83-86], ласером [87,88], итд. Ове ММС превлаке поседују различиту микроструктуру од микроструктуре супстрата. Такође, коришћењем ових техника наношења ММС превлака смањени су ефекти макро-сегрегације ојачавајуће фазе, који су повезани са конвенционалним поступком производње ММС материјала Stir-Casting-ом. [73].

Приступачност, ниска цена као и чињеница да су механичке карактеристике композита независне од оријентације честица, основни су разлози веома широке употребе честично ојачаних композита [76]. Такође, ова врста композита се веома лако наноси на површине у виду превлака.

Веома је широк спектар честица које се користе као ојачавајућа фаза, а основне групе честица су: карбиди, нитриди, бориди и оксиди. У овој дисертацији детаљније ће бити описани карбиди као ојачавајуће фазе.

### 2.2.1.1. Основе код ММС композита

Квалитет и отпорност ММС превлаке на екстремне радне услове поред ојачавајућих честица диктира и квалитет металне основе.

ММС материјали са Ti - основом задржавају чврстоћу на повишеним температурама (600 - 800°C) и употребљавају се у изради компоненти у авио индустрији [89]. Композити са Cu - основом ојачани честицама Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> или ZrO<sub>2</sub> показали су добру топлотну и електро проводљивост и користе се за израду компонената електричних прекидача [73,90]. За композите са Ni основом карактеристична је висока отпорност на пузање као и отпорност на високотемпературну оксидацију, а користе се и за лопатице турбина млазних мотора [91,92]. Композити на бази железа, ојачани TiC честицама су нашли примену у термоенергетским постројењима [93] и многим другим постројењима где су материјали изложени високим температурама [94].

### 2.2.1.2 Карбиди

Карбиди су једињења која угљеник граде са елементима једнаке или мање електронегативности [95]. Поред електронегативности за формирање карбида битан је полупречник атома елемената који граде карбиде, при чему у зависности од типа атомске везе могу да граде: карбиде са интерстицијским атомима, карбиде са ковалентном везом, интермедијарне карбиде и карбиде са јонском везом.

Карбиди са интерстицијским атомима IS (Interstitial Carbides) [96] су једињења метала и угљеника код којих су атоми метала густо паковани у кристалној решетки, при чему шупљине попуњавају атоми угљеника који су знатно мањи од атома метала. Код елемената који граде ову врсту карбида приметна је и велика разлика у електронегативности, табела 2.1. Веза између атома елемената је углавном метална али може бити и комбинација ковалентне и јонске везе.

Ковалентни карбиди С (Covalent Carbides) су једињења два елемента где је мала разлика у електронегативности и у величини атома. Веза између атома елемената је у суштини ковалента. Само два ковалента карбида се користе за ојачавање у композитним материјалима, и то су карбиди силицијума и карбиди бора.

Интермедијарни карбиди ИМ (Intermediate Carbides) су једињења неких прелазних метала 7. и 8. групе периодног система елемената као што су Mn, Fe, Co, Ni, као и Cr из 6. групе, са угљеником. Због мале разлике у полупречницима атома метала и угљеника, кристална решетка се у великој мери деформише како би се атоми угљеника уметнули у шупљине кристалне решетке. У већини случајева овај тип карбида није хемијски стабилан. Изузетак у овој групи је Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> који се користити као ојачавајућа честица.

Табела 2.1. Карбидообразујући елементи ојачавајућих карбида [96]

Елемент	Атомски број	Електронегативност	Полупречник атома, nm	Тип карбида
Угљеник	6	2,5	0,078	сви
Бор	5	2,0	0,088	С
Алуминијум	13	1,5	0,126	S
Силицијум	14	1,8	0,117	С
Титан	22	1,5	0,1467	IS
Ванадијум	23	1,6	0,1338	IS
Хром	24	1,6	0,1267	IM
Манган	25	1,5	0,1261	IM
Железо	26	1,8	0,1260	IM
Кобалт	27	1,8	0,1252	IM
Никл	28	1,8	0,1244	IM
Цирконијум	40	1,4	0,1597	IS
Ниобијум	41	1,6	0,1456	IS
Молибден	42	1,8	0,1386	IS
Хафнијум	72	1,3	0,1585	IS
Тантал	73	1,5	0,1457	IS
Волфрам	74	1,7	0,1394	IS

Јонски карбиди S (Ionic carbides; Salt-Like carbides) су једињења угљеника и елемената група 1-3. и 11-13. периодног система без бора (Y, Al,...). Веза између атома елемената је углавном јонска. Већина ових карбида су добри електрични изолатори али се углавном не употребљавају у изради ММС материјала.

У табели 2.1 су приказани елементи који граде ојачавајуће карбиде, као и њихове електронегативности, атомски бројеви и полупречници атома. Карбиди прелазних метала 4-6. групе периодног система елемената (Ti, Zr, Nb, V, W, Mo, Cr...), имају веома високе температуре топљења и тврдоћу [97-100]. Због тога се ови карбиди користе у производњи материјала који могу да раде на повишеним температурама, у агресивним срединама и под великим оптерећењима.

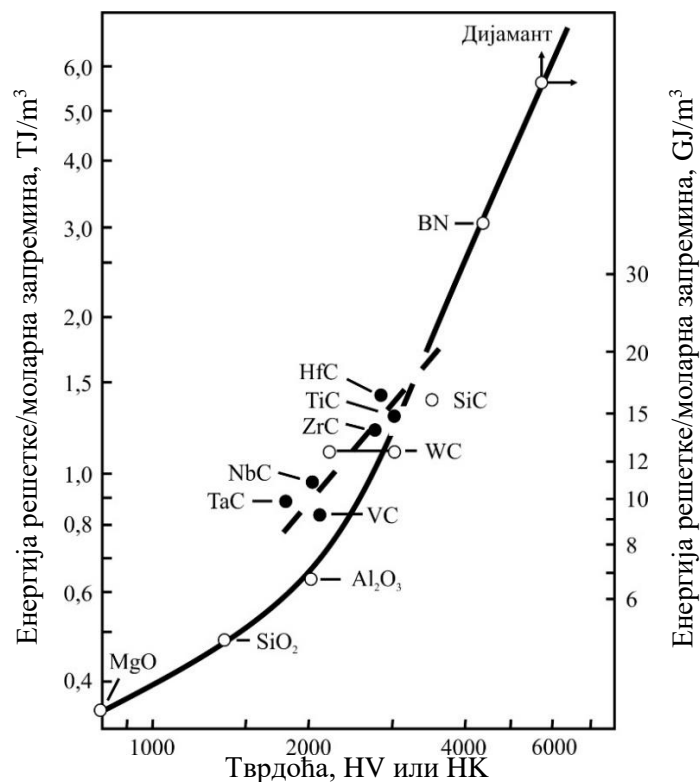
Такође, карбиди ових метала су омогућили развој заштитних тврдих превлака [101]. Прелазни метали 4-6. групе периодног система углавном граде IS карбиде са изузетком хром карбида који је интермедијарног типа. У табели 2.2 приказане су неке карактеристике карбида, нитрида и борида метала из групе 4-6. периодног система елемената.

Генерално, чврстоћа материјала је функција великог броја параметара. На атомарном нивоу, енергија везе и удаљеност између атома директно утичу на тврдоћу, слика 2.6. Материјали са ковалентном везом поседују већу тврдоћу од материјала се јонском везом, због њихове високе енергије решетке и мање удаљености између атома. Такође, реални материјали нису идеални и њихова тврдоћа у великој мери зависи и од количине линијских и тачкастих грешака у кристалној решетки као што су дислокације, празнине и интерстицијали, односно запреминских грешака као што су прслине [102].

Табела 2.2. Карактеристике карбида и осталих тврдих честица елемената из 4-6. групе периодног система [96]

Састав честице	Густина, g/cm <sup>3</sup>	Тачка топљења, °C	Коеф. линеарног ширења на 20°C, x 10 <sup>-6</sup> /°C	Тврдоћа, HV, МПа	Јунгов модул еластичности, GPa
TiC	4,91	3067	7,4	2855 - 3569	410 - 510
ZrC	6,59	3420	6,7	2641	350 - 440
HfC	12,67	3928	6,6	2661	350 - 510
VC	5,65	2830	7,2	2774	430
V <sub>2</sub> C	5,75	2187	/	/	/
NbC	7,79	3600	6,6	1999	338 - 580
Nb <sub>2</sub> C	7,85	3080	/	/	/
TaC	14,5	3950	6,3	1703	285 - 560
Ta <sub>2</sub> C	14,8	3330	/	/	/
Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	6,68	1810	10,4	1020 - 1835	344 - 400
Mo <sub>2</sub> C	9,06	2520	7,9	1581 - 2498	535
WC	15,8	2870	A 5,2; c 7,3	2243	620 - 720
TiN	5,40	2950	9,3	1835 - 2141	251
ZrN	7,32	2980	7,2	1611	397
HfN	13,8	3387	6,9	1662	/
VN	6,0	2177	8,7	1448	357
NbN	7,3	~ 2400	10,1	1356	493
TaN	14,3	3093	8,0	1122	/
TiB <sub>2</sub>	4,52	2980	6,6	1530 - 4589	480 - 563
ZrB <sub>2</sub>	6,09	3040	6,6	2294	/
HfB <sub>2</sub>	11,20	3250	6,8	2957	/
VB <sub>2</sub>	5,10	2100	7,6	2131	261
NbB <sub>2</sub>	7,21	3050	8,0	2366	/
TaB <sub>2</sub>	12,60	3200	8,2	2304	248
CrB <sub>2</sub>	5,20	2170	10,5	2090	/
Mo <sub>2</sub> B <sub>5</sub>	7,48	2100	8,6	2345	/
W <sub>2</sub> B <sub>5</sub>	13,1	2600	7,8	2661	/





Слика 2.6. Тврдоћа честица у функцији енергије везе [103]

### 2.2.1.3. Композитне превлаке карбида волфрама у основи на бази никла

Металне основе на бази никла убрајају се међу материјале који су нашли најширу примену у индустрији у заштити површина машинских елемената од хабања, корозије и високотемпературске оксидације до 800°C [104-107].

Легуре типа NiCrBSi и NiBSi се издвајају од осталих легура са Ni-основом због одличних механичких карактеристика као и високе отпорности на хабање [106]. Ове легуре су настале додатним легирањем традиционалних легура на бази никла [108]. Присуство хрома у легури основе, повећава отпорност превлаке на корозију и тврдоћу превлаке формирајући веома тврде честице. Бор и силицијум утичу на снижење температуре топљења легуре, док угљеник утиче на повећање тврдоће превлаке јер учествује у формирању карбида [109].

Микроструктура основе није једнофазна и обично се састоји од меких примарних дендрита (~350HV), док се у међудендритном простору налазе тврди бориди, карбиди и силициди (~500 - 800HV) [80,110]. Тврдоћа и отпорност на

хабање су значајно побољшане присуством интердендритних фаза [111]. Када се у металну основу овог типа додају карбиди волфрама добија се композитна превлака веома велике отпорности на хабање [104,105,112].

Превлаку са основом на бази никли и карбидима волфрама као ојачавајућим честицама је Tu [113] нанео на супстрат поступком гасно пламене метализације, након чега је површину превлаке еродирао честицама песка и пепела при различитим угловима наструјавања. Брзина честица еродента у његовом експерименту је износила 90m/s. Испитане превлаке су се највише еродирале при угловима наструјавања еродента од 90°, при чему су се превлаке еродирале као крт материјал [113]. Друге студије су показале да се превлаке истог типа нанете на супстрат метализацијом великим брзинама у струји продуката сагоревања HVOF (High Velocity Oxygen Fuel) поступком такође највише еродирају при угловима од 90°, при чему је брзина еродента била 84m/s [114].

Карбид волфрама је први пут синтетизован 1893. године, а индустријска производња тврдох легура на бази карбида волфрама је започела 20 - 25 година касније [115,116]. Једна таква легура је и тзв. тврди метал, која је композит веома тврдох монокарбида волфрама WC у основи кобалта, чија је потрошња расла током времена. 1930. године потрошња овог материјала је износила 10 тона, 1935. године 100 тона, а данас потрошња ове врсте материјала износи приближно 30000 тона годишње.

Композитне превлаке и кермети са волфрам карбидом као ојачавајућом фазом су нашле веома широку примену у заштити од хабања. У зависности од поступка наношења додатни материјал може бити у облику праха или пуњене жице, при чему је карбид волфрама најчешће у облику праха. Изузетак је код тврдох лемљења, где је додатни материјал (волфрам карбид + основа) у облику шипки. Прахови карбида волфрама могу да буду монокристали типа WC са садржајем угљеника од ~6,1% или еутектоид WC/W<sub>2</sub>C са садржајем угљеника од ~4% [96]. Начин добијања карбида волфрама утиче на његове особине и особине превлаке, и може да буде [117]:

- монокристал типа WC,
- карбид добијен процесом англомерације (такође WC) у основи Co легуре,
- ливени карбид типа WC/W<sub>2</sub>C сфероидизиран у плазма луку,

- ливени и накнадно дробљени карбиди WC/W<sub>2</sub>C, и
- синтеровани и дробљен карбид WC типа, синтерован у основи Со легуре;

Избор начина производње карбида волфрама за поједине превлаке зависи од врсте металне основе, као и радних услова у којима ће се користити превлака. У табели 2.3 су наведене основне карактеристике волфрама и карбида волфрама.

Генерално, карбиди волфрама нису најтврђа или најотпорнија једињења, тј. њихова температура топљења (табела 2.3), нижа је од температуре топљења већине карбида метала из групе 4-6 периодног система елемената, табела 2.2. Такође, тврдоћа TiC, ZrC, HfC и VC, која се креће од 2549 до 3569MPa, на собној температури, већа је од тврдоће карбида волфрама [96,97].

Предност карбида волфрама је та што је његова тврдоћа (2000 – 2700 HV) стабилна и релативно благо опада са повећањем температуре до ~1000°C. Такође, у поређењу са карбидима других прелазних метала овај карбид поседује већи модул еластичности и нижи коефицијент термичког ширења. Комбинација наведених особина одређује карбид волфрама за веома широку употребу у производњи алатних материјала, материјала за заштиту од хабања, итд [101].

Табела 2.3. Карактеристике волфрама и карбида волфрама [96, 118-121]

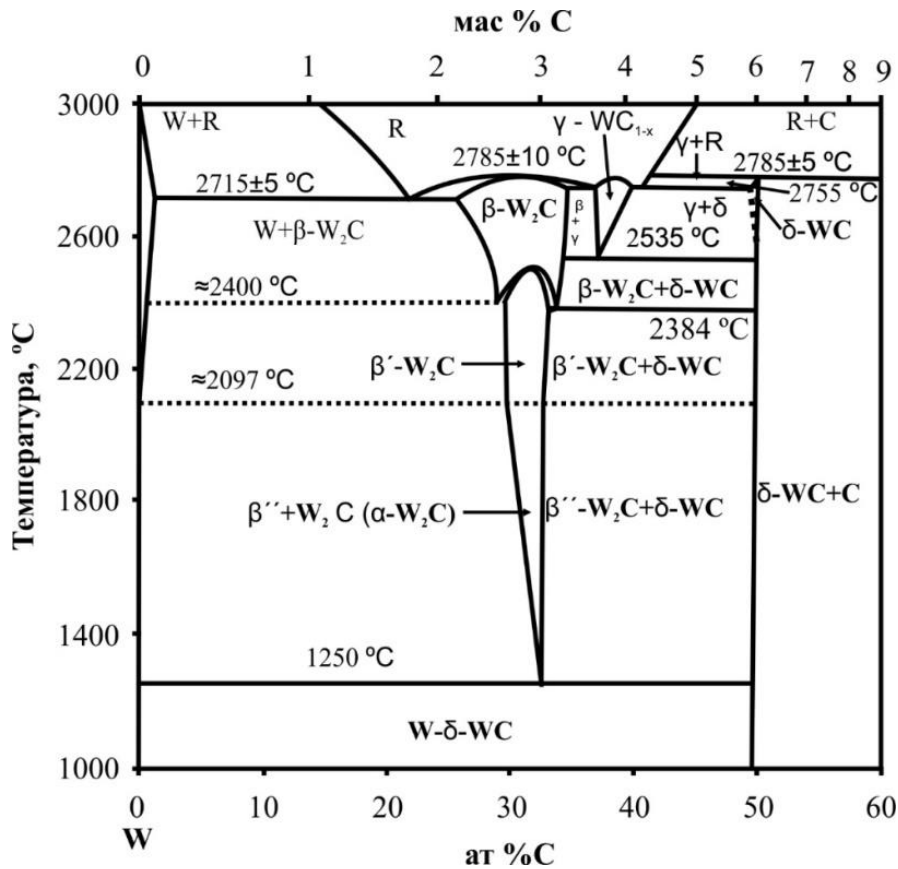
Фаза	Кристална решетка, параметри, nm	Густина, g/cm <sup>3</sup>	Тачка топљења, °C	Коеф. линеар. ширења на 20°C, x 10 <sup>-6</sup> /°C	Тврдоћа по Викерсу, HV	Поасонов коеф.
W	КЗЦ <sup>1</sup>	19,3	3410	4,5	~ 350	0,28
WC (δ-WC)	X <sup>2</sup> , a=0,2907, c=0,2837	15,8	2870	a=5,2; c=7,3	2243	0,18
W <sub>2</sub> C	X, a=0,30008, c=0,47357	17,2	2730	/	/	/

<sup>1</sup> – Кубна запремински центрирана; <sup>2</sup> – Хексагонална;

Карбид волфрама типа WC, често се означава и као δ-WC, поседује просту хексагоналну решетку, и он је једињење са незнатним одступањем од стехиометријског састава и припада интерстицијским карбидима [122]. Волфрам формира још два типа карбида: WC<sub>0,5</sub> (обично се означава као β-W<sub>2</sub>C) са хексагоналном кристалном решетком где уметнути атоми угљеника делимично

попуњавају октаедарске шупљине, као и још један облик карбида који је стабилан у веома малом опсегу на високим температурама типа  $\gamma\text{-WC}_{1-x}$ , где је  $x \sim 0,4$ , а поседује кубну решетку са уметнутим атомима угљеника који делимично попуњавају шупљине [123]. Карбид типа  $\beta\text{-W}_2\text{C}$  кристалише у три типа структура:  $\beta$ ,  $\beta'$  и  $\beta''$ , које су стабилне на различитим температурама за различите садржаје волфрама и угљеника [124].

На слици 2.7 је приказан дијаграм стања система W-C [125]. Фаза  $\text{W}_2\text{C}$  настаје загревањем еутектоидном реакцијом између волфрама и  $\delta\text{-WC}$  на температури  $1250^\circ\text{C}$ . Даљим загревањем  $\text{W}_2\text{C}$  се трансформише у фазу  $\text{WC}_{1-x}$  [96,124].

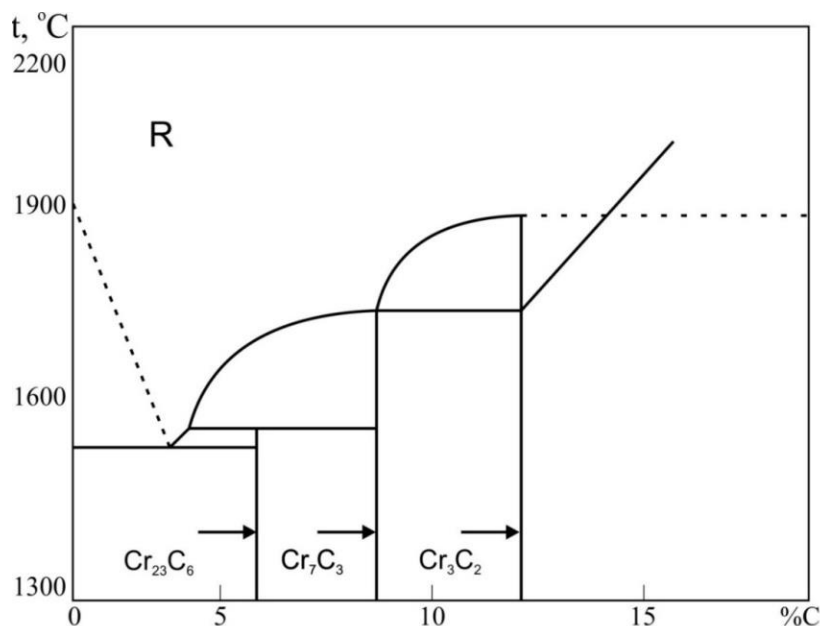


Слика 2.7. Дијаграм стања W-C [125]

### 2.2.2. Легуре Fe-Cr-C

Генерално, због својих одличних карактеристика као што су висока вредност тврдоће, висока температура топљења, одлична отпорност на хемијску корозију, као и отпорност на хабање, карбиди хрома имају веома широку употребу [126,127]. У заштитним легурама система Fe-Cr-C (FeCrC), карбиди хрома који се издвајају у процесу наношења превлака, дају велики допринос карактеристикама превлаке [128].

Хром са угљеником гради различите карбидне фазе углавном интерстицијског типа изузев у случају  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  који је интермедијарног типа. У Cr-C бинарном дијаграму стања, слика 2.8, присутна су три типа карбида:  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ,  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  и  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ , а њихове основне карактеристике, као и карактеристике хрома су дате у табели 2.4. Карбид хрома типа  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  због високе тврдоће, велике отпорности на хабање се често користи као ојачавајућа фаза код композитних превлака [129].



Слика 2.8. Дијаграм стања Cr – C [130]

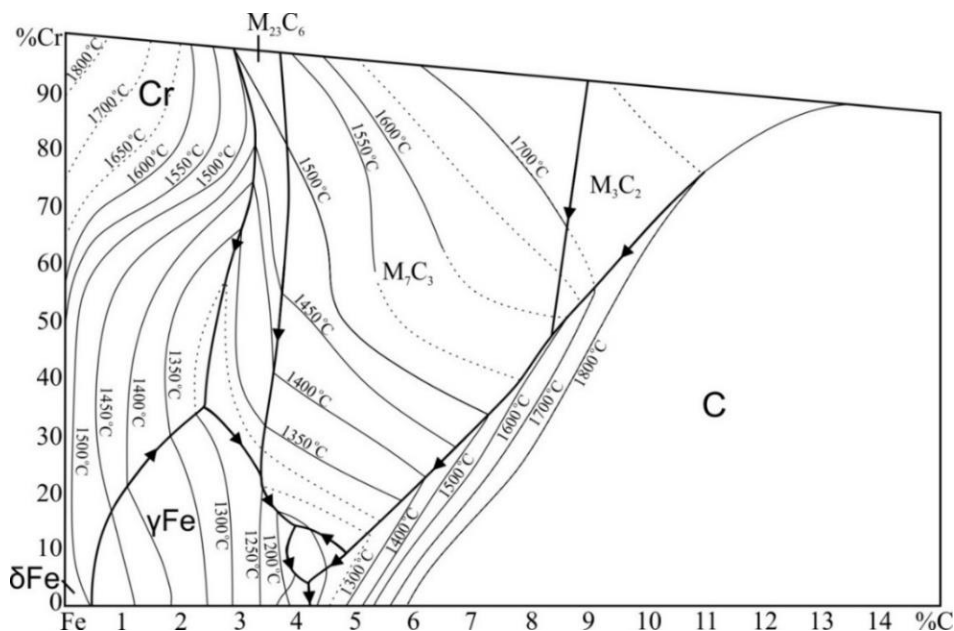
Легуре типа Fe-Cr-C се користе када је неопходна заштита од ерозије и абразије. Изузетна отпорност на хабање, легура овог типа, је резултат велике количине тврдих карбида типа  $\text{M}_7\text{C}_3$  -  $(\text{FeCr})_7\text{C}_3$ ,  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  -  $(\text{FeCr})_{23}\text{C}_6$  и  $\text{M}_3\text{C}_2$  -  $(\text{FeCr})_3\text{C}_2$  у жилавој основи [133,134]. У зависности од хемијског састава и

процеса очвршћавања, легуре Fe-Cr-C могу бити подеутектичког, еутектичког и надеутектичког типа [133,135,136]. На слици 2.9 приказан је тројни дијаграм стања система Fe-Cr-C, где се може видети да при мањим концентрацијама угљеника (~2,5 - 3,5% C) долази до формирања карбида типа  $M_{23}C_6$ , а при нешто већим концентрацијама формирају се карбиди типа  $M_7C_3$  (~3,5 – 8 % C) и  $M_3C_2$  (~8 – 13% C).

Табела 2.4. Карактеристике хрома и карбида хрома [96,121,130-132]

Фаза	Кристална решетка,	Густина, g/cm <sup>3</sup>	Тачка топљења, °C	Коеф. линеар. ширења на 20°C, x 10 <sup>-6</sup> /°C	Тврдоћа по Викерсу, HV	Садржај угљеника, мас%
Cr	КЗЦ <sup>1</sup>	7,20	1907	6,0	~ 108	/
Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	ОР <sup>2</sup>	6,68	1810	10,4	1020-1835	12,8-13-8
Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	Х <sup>3</sup>	6,97	1755	/	~ 1630	9-11
Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	КПЦ <sup>4</sup>	/	1575	/	976-1630	4-8

<sup>1</sup> – Кубна запремински центрирана; <sup>2</sup> – Орторомбична; <sup>3</sup> – Хексагонална; <sup>4</sup> – Кубна површински центрирана;



Слика 2.9. Ликвидус пројекција тројног дијаграма стања Fe-Cr-C [137,138]

Fe-Cr-C легуре се могу наносити у виду превлака различитим поступцима: електролучним наваривањем са волфрамовом електродом у заштити инертног

гаса ТИГ, наваривањем електронским снопом, наваривањем ласером, плазма наваривањем, итд [139-141].

Отпорност на хабање легура типа Fe-Cr-C у великој мери зависи од морфологије, оријентације, запремине, величине и састава карбида, при чему угљеник има најизраженији утицај [129,142-145]. Mendez је Fe-Cr-C легуре сличног хемијског састава наносио различитим поступцима наваривања, са веома израженом разликом у унетој количини топлоте, и добио је превлаке сличне микроструктуре, што указује да брзина хлађења има други по реду утицај на добијање микроструктуре [146]. Висока отпорност на хабање и ниска цена додатног материјала су основни разлози за веома широку и интензивну примену ових легура као превлаке [147].

### 2.2.3. Аустенитне FeCrNiMo легуре класе 316L

Аустенитни челици су легуре железа са угљеником, хромом и никлом као основним легирајућим елементима. Главне карактеристике које аустенитне нерђајуће челике чине посебно значајним у инжењерској пракси су отпорност на корозију, задовољавајуће механичке карактеристике, релативно добра жилавост на ниским температурама и топлотна постојаност на високим температурама. Челици типа CrNi могу да се поделе на: корозионо постојане, челике који су жилави на ниским температурама, топлотно постојане и ватроотпорне.

Аустенитни нерђајући челик класе 316L (EN ознака X2CrNiMo17-12-2) је материјал који је, због добре корозионе постојаности, нашао веома широку употребу у термоенергетским постројењима [148], хемијској и петрохемијској индустрији [149-150], изради медицинских импланта [151,152], опреми у фармацеутској индустрији [153], као и на постројењима за десалинизацију воде [154]. У табели 2.5 дат је хемијски састав челика 316L (ASTM/ASME стандарди), док су у табели 2.6 дате неке физичке и механичке карактеристике овог челика.

Табела 2.5. Хемијски састав челика 316L (ASTM/ASME стандарди)

Челик	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Fe
316L	max 0,03	0,75	2,0	0,045	0,03	16-18	2-3	10-14	остатак

Табела 2.6. Карактеристике челика 316L (ASTM/ASME стандарди)

Челик	Густина, g/cm <sup>3</sup>	Јангов модул еластичности, GPa	Коеф. линеарног ширења 0-100°C, 10 <sup>-6</sup> /°C	Тачка топљења, °C	Тврдоћа по Викерсу, HV	Затезна чврстоћа, N/mm <sup>2</sup>	Напон течења, N/mm <sup>2</sup>
316L	7,9	200	15,9	1371 - 1400	~ 222	520 - 1180	230 - 850

С обзиром на низак садржај угљеника челик 316L је веома погодан за заваривање, а нашао је употребу и као материјал за превлаке. Као превлака челик 316L се, поред конвекционалним електролучним поступцима заваривања, веома успешно наноси у прашкастом стању и поступком плазма наваривања [155-157].

По питању отпорности на ерозију у индустрији се овај челик често користи као заштита у виду превлака у условима деловања ерозије са великом брзинама струјања - преко 100m/s [158]. У условима деловања ерозије челик 316L показује специфично понашање. Са порастом угла наструјавања, при брзинама честица од 50m/s, највећа ерозија се постиже при углу наструјавања од ~ 60° [159], док је при већим брзинама честица, 90 и 130m/s, забележено да је највећи интензитет ерозије постигнут за угао наструјавања од ~ 45° [158].

### 2.3. Савремени поступци за наношење превлака

#### 2.3.1. Наваривање

Наваривање је процес наношења слојева материјала на радне површине делова и састоји се од полагања слојева додатног материјала на подлогу која се од додатног материјала, у некој мери, разликује по хемијском саставу [160].

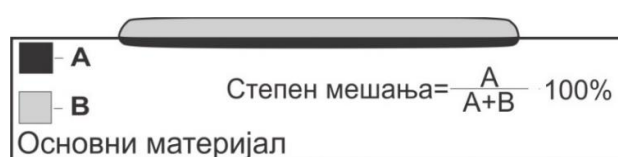
Према употреби наварене слојеве је могуће поделити у три основне групе:

1. Наварени слојеви са већом отпорношћу на неки вид хабања у поређењу са основним материјалом (weld hardfacing),
2. Наварени слојеви са већом отпорношћу на корозију односно већом хемијском постојаношћу од основног материјала (weld cladding),



3. Наварени међуслојеви, чије су особине (механичке и/или хемијске) између особина основног материјала и материјала превлаке.

У процесу наваривања, услед топљења додатног и основног материјала долази до њиховог мешања у одређеном проценту. Појава мешања додатног материјала са истопљеним основним материјалом у процесу заваривања/наваривања назива се степен мешања. Степен мешања се одређује као однос површине увара у попречном пресеку и целе површине навара, слика 2.10. Ове површине се мере са макрофотографије попречног пресека завареног споја/навара.



Слика 2.10. Попречни пресек превлаке и основног материјала са означеним површинама за израчунавање степена мешања

Табела 2.7. Поступци наваривања, степен мешања, депоновање и примена

Поступак заваривања	Степен мешања	Депоновање, kg/h	Подручје примене
<b>Електролучно заваривање обложеном електродом (Е)</b> електроде са базном облогом електроде са рутилном облогом специјалне електроде	>20% >15% >10%	до 4	Наваривање мањих површина, рад на терену,...
<b>Електролучно заваривање топљивом електродном жицом у заштити инертног/активног гаса (МИГ/МАГ)</b> МИГ /МАГ – тандемско заваривање	>20% >5%	до 8 до 15	Заштита од хабања и корозије, за алате,...
<b>Електролучно заваривање под прашком (ЕПП) са електродном жицом електродом у облику траке</b>	>50% >15%	до 30	Наваривање великих површина, могућност рада на терену,...
<b>Електролучно заваривање под троском</b>	>10%	до 4	Наваривање великих површина,...
<b>Електролучно заваривање нетопљивом електродном жицом у заштити инертног гаса</b>	10%	до 4	Наваривање мањих површина, наношење превлака отпорних на хабање и/или корозију,...
<b>Наваривање плазмом - ДМ у облику праха</b>	> 5%	до 10	Наношење превлака отпорних на хабање, корозију, заштита алата,...
<b>Наваривање плазмом - ДМ у облику жице</b>	>10%	до 14	Наношење корозионо отпорних превлака,...

Вредност степена мешања основног и додатног материјала зависи од јачине струје, дебљине превлаке, брзине наваривања, да ли се наваривање спроводи са попречним кретањем или без, као и поступка наваривања. До данас је развијен велики број поступака наваривања помоћу којих се могу наносити различити типови превлака, а у табели 2.7 су издвојени најчешће коришћени поступци са подацима о вредностима степена мешања основног материјала (ОМ) и додатног материјала (ДМ), његово депоновања у јединици времена као и подручјима примене.

#### 2.3.1.1. Плазма наваривање

Основни покретач развоја поступка плазма наваривања (РТА) је снижење цене одржавања компоненти које су изложене корозији и хабању. Делови израђени од челика са превлаком нанетом РТА поступком показали су већу отпорност на одређену врсту хабања и/или корозију у односу на специјалне легуре, које су иначе знатно скупље техничко решење. Поступак наваривања плазмом је развијен током 60-тих година прошлог века, као модификација тада већ коришћеног поступка заваривања плазмом [73], и то за израду високо квалитетних наварених слојева на компонентама нуклеарних постројења [161].

Плазма је електрично проводљив, високојонизовани гас, односно електрични лук већег интензитета. Плазма лук се формира у плазма горионику. На слици 2.11 је шематски приказан пресек плазма горионика који се састоји од електроде израђене од легуре волфрама која се налази у млазници која је израђена од бакра и хлади се расхладном течностју. За јонизацију и добијање плазме користе се Ar, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, њихове мешавине или ваздух.

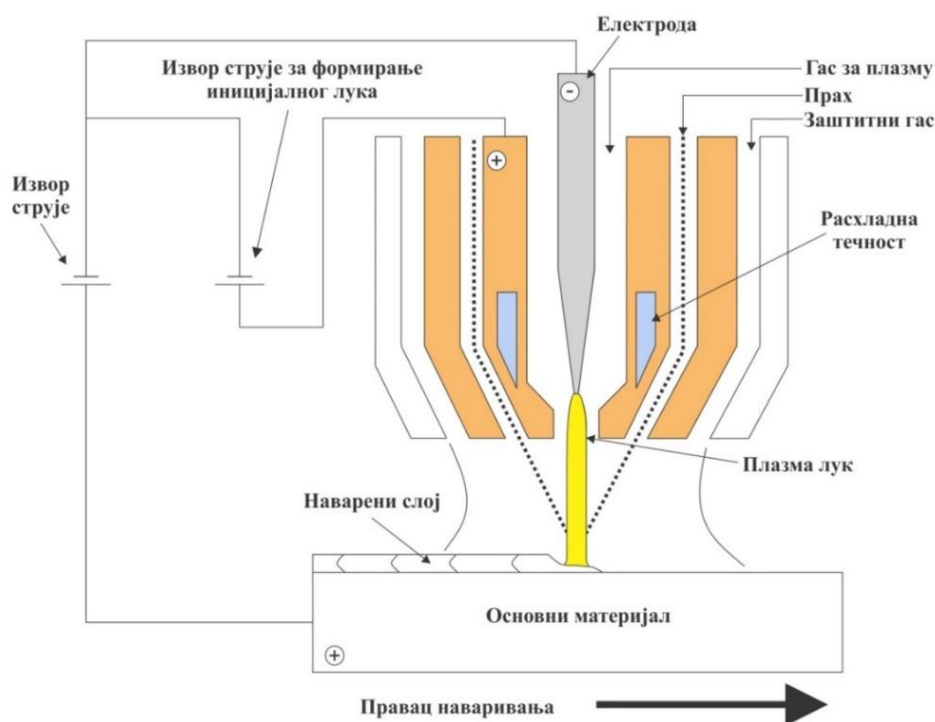
Правилан одабир гаса или гасне мешавине зависи од атомске и специфичне масе гаса, коефицијента његове топлотне проводљивости у јонизованом стању и енергије јонизације. Посебно је значајна топлотна проводљивост због преноса топлоте на радни предмет (основни материјал).

Генерално за јонизацију се најчешће користи аргон високе чистоће (99,999%), јер поседује малу енергију јонизације чиме је омогућено лако и сигурно успостављање електричног лука при напонима празног хода мањим од 100V.

За плазма поступак се користе нетопиве електроде, као и код сродног ТИГ поступка, најчешће легура волфрама и торијум оксида или легура волфрама и лантан оксида. За рад са великим јачинама струје (преко 200А) користе се електроде пречника 4 - 10mm у специјално направљеним горионцима [68].

Млазница горионика најчешће има двоструку улогу. Прва улога је да усмерава и сужава лук плазме који је формиран између електроде и радног комада, чиме се постиже виша температура и њена боља расподела у луку, у односу нпр. на сродни ТИГ поступак. Овај поступак наваривања карактеришу веома високе температуре у луку, које могу бити и преко 20000К [162,163]. Друга улога млазнице је да буде анода са посебним извором струје за формирање иницијалног лука, слика 2.11.

Иницијалним луком се остварује, почетна јонизација простора између електроде, која је катода, и основног материјала који је анода, чиме се олакшава успостављање радног лука плазме. Иницијални лук се користи и за стабилизацију радног лука у ситуацијама када долази до пада температуре, нпр. у тренутку додавања праха у лук плазме. Прах се може доводити кроз један или више отвора који се налазе на изласку из млазнице.



Слика 2.11. Шематски приказ плазма горионика [164]

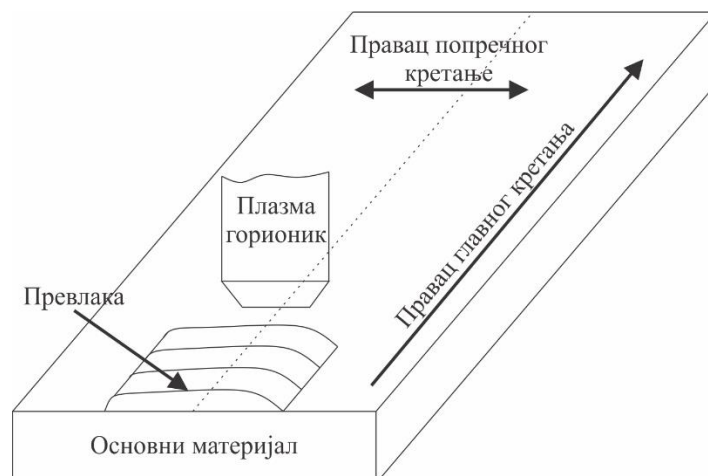
Заштитни гас, чија је основна функција да штити метално купатило од реакције са околним ваздухом, се доводи кроз простор између млазнице и заштитне капе. Заштитни гас је најчешће гасна мешавина аргона и водоника ( $\text{Ar} + \text{H}_2$ ), са садржајем водоника 5 - 10%, најчешће око 6%  $\text{H}_2$ . Додавањем водоника у аргон могуће је остварити виши напон електричног лука и мању вискозност течног метала. Иста гасна смеша се користи и за формирање надпритиска који је потребан за транспорт праха (додатног материјала) од посуде за прах, слика 2.12, до горионика. Ако се превлака наноси на неки реактивни материјал ( $\text{Ti}$ ,  $\text{Al}$ , итд) као заштитни гас користи се  $\text{Ar}$  без додатка  $\text{H}_2$ .



Слика 2.12. Посуда са прах

У зависности од тога да ли ће се процес наношења превлаке плазма поступком спровесати са или без попречног кретања горионика, долази и до промене степена мешања основног и додатног материјала. Степен мешања основног и додатног материјала без попречног кретања креће се у опсегу од 1% до 10% [73,165], док се са попречним кретањем гориника достиже знатно већи степен мешања [156,157,166].

На слици 2.13 је шематски приказан процес наношења превлаке плазма наваривањем, са попречним кретањем горионика.



Слика 2.13. Шематски приказ процеса наношења превлаке плазма поступком [164]

РТА поступак наваривања, са аспекта количине депонованог материјала у јединици времена, могуће је поделити у три категорије:

- 0,1 - 2kg/h; најчешћа примена је код малих компоненти код којих се захтева мали унос топлоте, или за компоненте веома комплексне геометрије;
- 2 - 10kg/h; има најширу примену;
- 10 - 30kg/h; примењује се за наваривање великих површина;

Квалитет превлаке добијене плазма наваривањем зависи од великог броја параметара које треба одредити. Основни параметри наваривања стандардним РТА поступком приказани су у табели 2.8.

Поступак наваривања плазмом често се грешком сврстава у поступке метализације када је додатни материјал у облику праха. Једна од основних предности плазма поступка у односу на поступке метализације је могућност коришћења широког спектра додатних материјала, као и њихова знатно нижа цена.

У поређењу са конвенционалним поступцима заваривања/наваривања РТА поступак постиже веће депоновање у јединици времена, релативно малу дубину уваривања, нижи унос топлоте и релативно мали степен мешања [165,167,168].

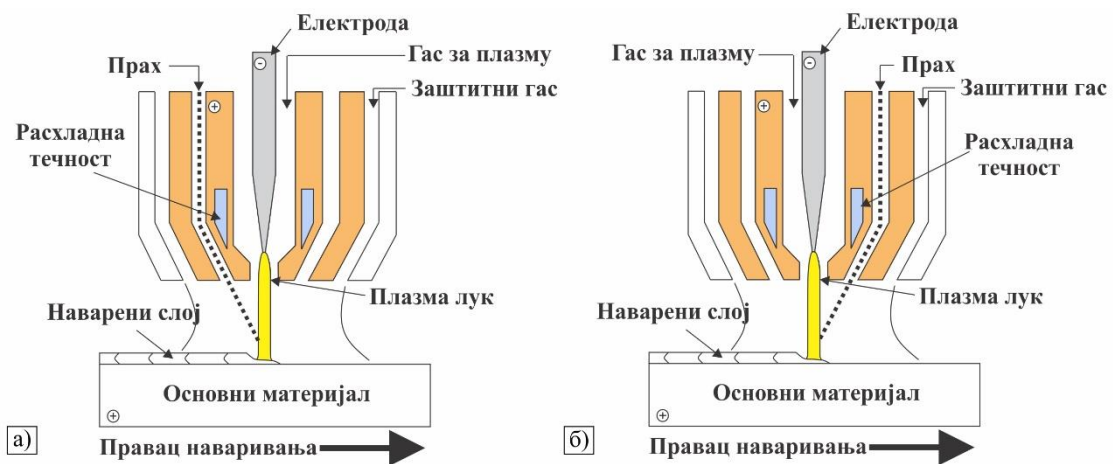
Табела 2.8. Основни параметри наваривања стандардним РГА поступком

Основни параметри наваривања плазмом	Општи опсег	Најчешће коришћене вредности
Јачина струје иницијалног лука, А	0 - 200	50 - 100
Јачина струје плазма лука, А	80 - 400	100 - 300
Напон лука, V	15 - 40	20 - 30
Депонованье, kg/h	2 - 10	1,5 - 5
Проток гаса за плазму, l/min	Ar, 2 - 10	2 - 5
Заштитни гас, проток заштитног гаса, l/min	Ar + 5-7% H <sub>2</sub> , или 99,999% Ar, 5 - 20	5 - 15
Проток транспортног гаса	Ar + 5-7% H <sub>2</sub> , или 99,999% Ar, 0 - 10	2 - 6
Удаљеност плазма горионика од површине супстрата, mm	10 - 20	10 - 20

Поступком плазма наваривања могуће је наносити разноврсне материјале, а поред многобројних металних и ММС превлака константно се развијају нови додатни материјали. Највећи број превлака, које се наносе поступком плазма наваривања, користи се за заштиту од хабања и корозије. Такође, велика је примена плазма наваривања у репаратури оштећених делова, при чему репарирани делови, често, поседују већу отпорност на хабање и корозију од новог дела [169]. Металне основе превлака су углавном легуре Fe-Cr или Fe-Cr-Ni типа које се легирају W, Nb, Ta, Mo, B, Si и C [139,170-173], а најчешће се примењују превлаке типа Fe-Cr-Mo-C, Co-Cr-W-C и Fe-Cr-C. Поред наведених превлака, овим поступком се успешно наносе и легуре на бази кобалта, односно стелити.

Генерално, легуре које се наносе као заштита од хабања састоје се од основе и ојачавајуће фазе. Ојачавајућа фаза може да се добије таложењем током очвршћавања, или додавањем честице у одговарајућу металну основу. Додавањем карбида остварује се повећање отпорност на ерозију и абразију, али се негативно утиче на корозиону отпорност нанетих превлака. Поред карбида волфрама, са циљем повећања отпорности на хабање, често се у металну основу додају и TiC, NbC, VC, итд. Други проблем са наношењем превлака које садрже карбиде је у

томе што се карбиди, када су изложени високим температурама, у луку или у металном купатилу, делимично или потпуно разлажу. Овај проблем може да се превазиђе ако се додатни материјал (прах) доводи „иза“ лука, слика 2.14а (нпр. WC/NiBSi). У случају да се наноси метална превлака, у којој се честице издвајају током очвршћавања, прах се обично доводи „испред“ лука, слика 2.14б (нпр. FeCrC).



Слика 2.14. Пресек горионика за плазма наваривање: а) додатни материјал са додатим ојачавајућим честицама, б) додатни материјал код кога се ојачавајуће честице издвајају током очвршћавања

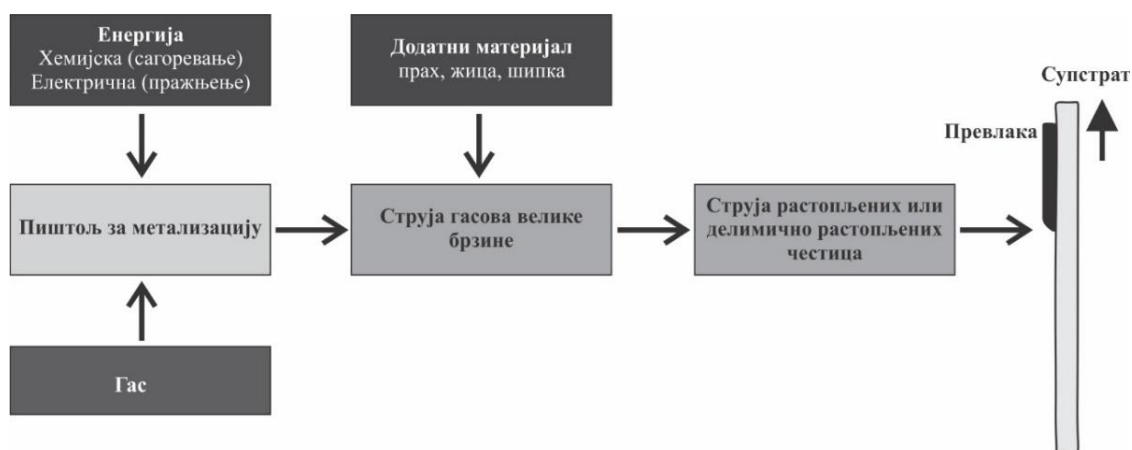
### 2.3.2. Метализација

Метализација је назив за групу поступака којима се метални или неметални материјали у течном, полутечном или чврстом стању, наносе на припремљену површину [174,175]. Додатни материјал може бити у облику праха, жице, керамичке шипке или у течном агрегатним стању [176].

Прве поступке метализације патентирао је М.У. Schoop пре више од једног века (1882-1889, Цирих, Швајцарска). Schoop-ов први поступак метализације се састојао из довођења танке жице у модификовани горионик за гасно заваривање, након чега је почео да користи прах као додатни материјал, да би око 1908. године патентирао метализацију жицом у електричном луку [177,178]. Иако је било развијено неколико поступака метализације, до 1950-тих година превлаке су имале веома ограничену примену. Развој аеронаутике и свемирског програма

захтевали су нове материјале, односно материјале побољшаних карактеристика, што је иницирало развој нових поступака металizacione као и нових додатних материјала.

Код поступака металizacione пиштољ за металizacione је централни део система, који претвара кинетичку, хемијску и енергију електричног прањњења у топлотну енергију (и/или кинетичку енергију) и на тај начин образује струју гасова велике брзине и високе температуре, слика 2.15. Такође, у пиштољ се доводи и додатни материјал који, услед дејства струје гасова, добија одређено убрзање при коме удара у припремљену површину супстрата, при чему се честица деформише и формира облик диска или се распрскава, слика 2.16. Свака наредна честица у струји врелих гасова ће се депоновати по истом принципу и тако формирати слојевиту структуру, односно превлаку [174,175,179]. Поред деформисаних честица, превлака се састоји и од шупљина, оксида (капљица/честица које су оксидирале) као и неистопаљених честица, слика 2.17.

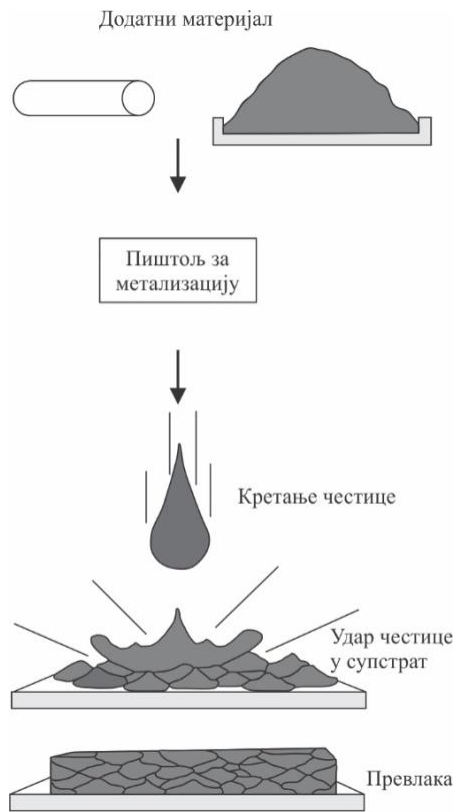


Слика 2.15. Шематски приказ општег концепта металizacione [68]

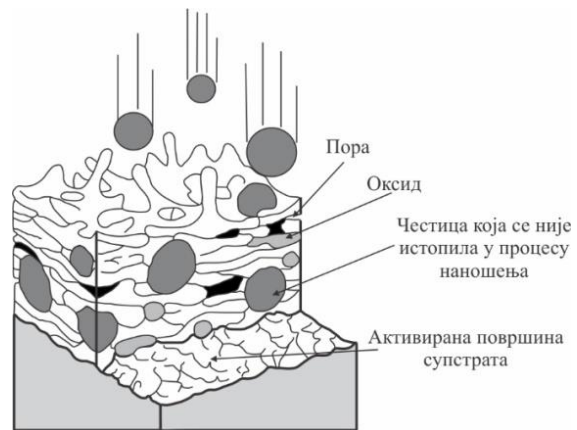
Припрема површине супстрата за наношење превлака поступцима металizacione се састоји из чишћења и одмашћивања површине, уклањања површинских оксида и повећања храпавости површине, односно повећања активне/везивне површине. Активирање површине и уклањање површинских оксида постиже се третирањем површине супстрата абразивним честицама. За повећање храпавости површине користи се иста опрема као и за пескарење, а као еродент, уместо песка, у употеби су тврде честице као што су челични опилци,



$Al_2O_3$ , корунд, итд. Повећањем храпавости површине повећава се додирна површина између превлаке и супстрата и на тај начин се повећава укупна сила адхезије превлаке за супстрат.



Слика 2.16. Шематски приказ процеса металације [178]



Слика 2.17. Превлака нанета поступком металације [178]

Основне предности поступака металације су [178]:

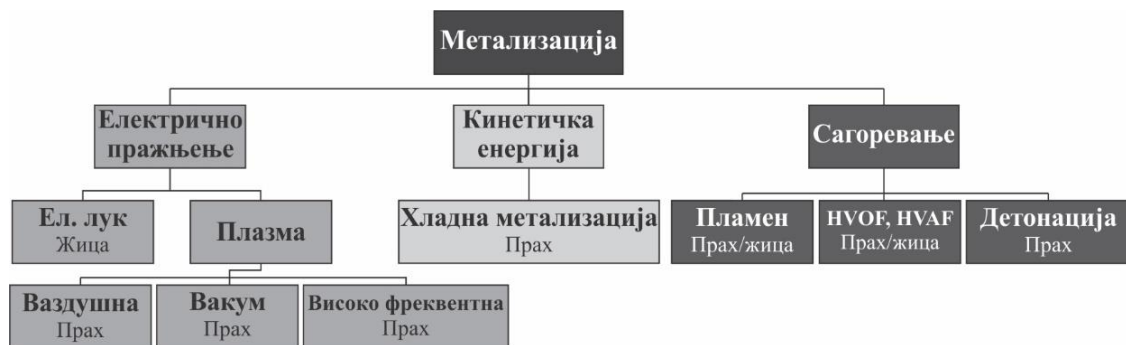
- широк спектар додатних материјала [180], могуће је употребити било који материјал који се не разлаже у процесу топљења;
- мали унос топлоте (карактеристичан је за већину поступака) у процесу наношења превлака, па се нпр. материјал чија је температура топљења веома висока може наносити на обрађене површине машинских делова, које су већ биле подвргнуте некој термичкој обради, без накнадне промене структуре и значајних деформација које се могу појавити при загревању;

- могућност формирања превлака у веома широком опсегу дебљина (најчешће од 50 $\mu$ m до 6,5mm);
- могућност уклањања “старе” односно оштећене превлаке и наношење нове превлаке на исту површину без промена особина или димензије машинског елемента.

Основни недостаци поступака метализације:

- мале вредности силе адхезије превлаке за супстрат, ако се упореди са другим поступцима наношења превлака. Измерена сила адхезије превлака нанетих поступцима метализације, по стандарду ASTM C 633, се креће у опсегу од 41 до 83MPa, док се поступцима наваривања, плакирања и напаривања постиже сила адхезије која је преко 103MPa;
- већи удео порозности у превлакама;
- осетљивост на ударна оптерећења,
- метализација делова комплексније геометрије, као што је лопатица турбине, захтева скупе аутоматизоване компјутерски вођене, вишеосне носаче пиштоља или роботе, зато што одступање од управног правца пиштоља у односу на површину може да доведе до разлике у карактеристикама добијене превлаке.

Основна подела поступака метализације је извршена према врсти енергије која се обезбеђује за топљење или омекшавање додатног материјала у процесу формирања превлаке, слика 2.18.

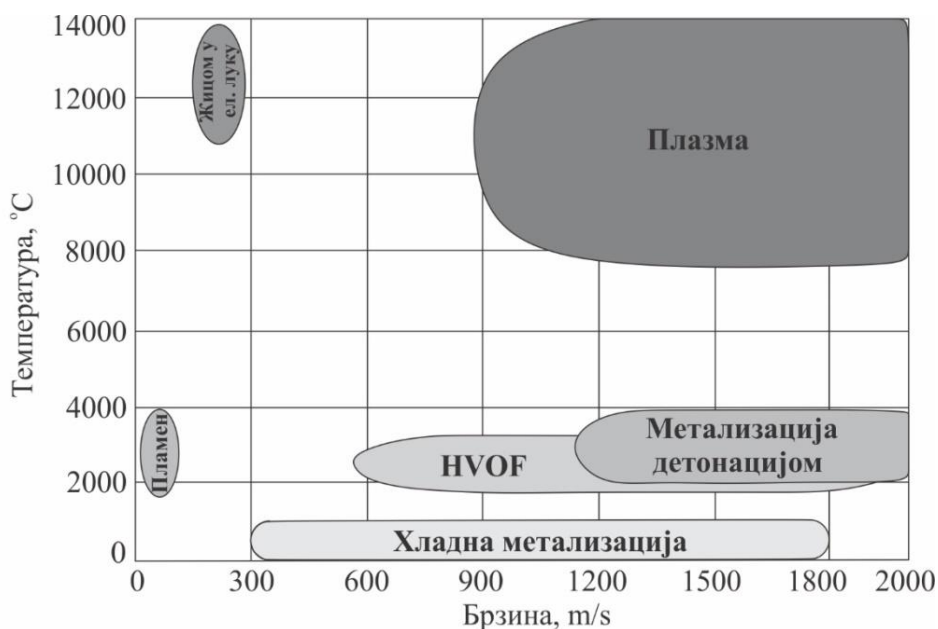


Слика 2.18. Преглед значајнијих поступака метализације [175]

Карактеристике нанете превлаке зависе пре свега од температуре честице и њене брзине кретања при удару у супстрат, а које директно зависе од температуре

и брзине струје гаса [68]. Дијаграм опсега брзина и температура гасова, најзначајнијих поступака метализације приказан је на слици 2.19. При повећању брзине кретања честица, односно повећањем њихове кинетичке енергије, повећања се густина превлаке и сила адхезије за супстрат, при чему се удео порозности превлаке смањује.

Висока температура честица у процесу наношења нпр. керамичких материјала је услов за постизање великих сила адхезије превлаке и супстрата, међутим, с друге стране на високим температурама убрзава се процес оксидације честица. Ово је разлог зашто превлаке нанете високотемпературским поступцима метализације углавном имају већи удео оксида [175].



Слика 2.19. Температуре и брзине гасова најзначајнијих поступака метализације [68]

Превлака, нанета поступком метализације, поседује одређени ниво заосталих напона који утичу на укупну силу адхезије. У превлаци нанетој поступком метализације долази до појаве три типа заосталих напона [175]:

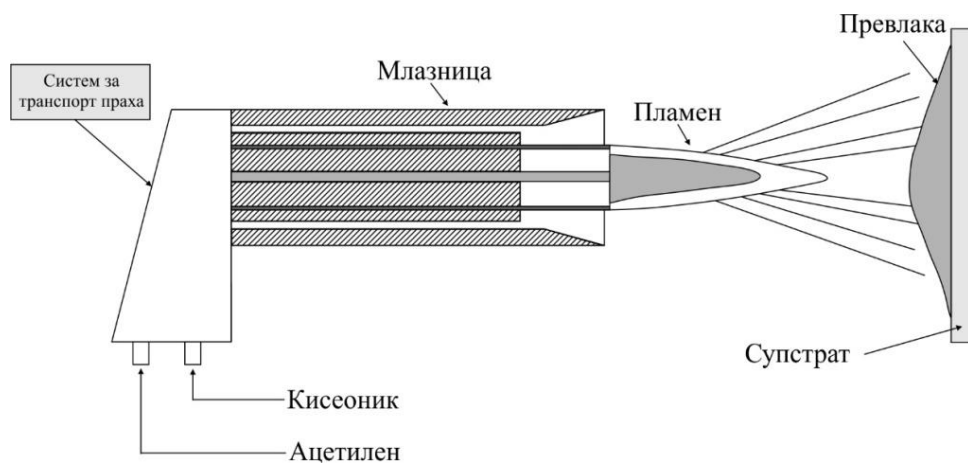
- затезни напони (настају брзим хлађењем услед удара појединачних честица додатног материјала у знатно хладнији супстрат),

- притисни напони (настају услед пластичне деформације површинског слоја супстрата при удару честица које се крећу великом брзином),
- термички напони (настају при хлађењу, а последица су различитих коефицијената термичког ширења превлаке и супстрата) [181].

Укупни заостали напон у превлаци добија се сабирањем ових напона.

### 2.3.2.1. Гасно пламени поступак метализације

Принцип рада гасно пламеног поступка метализације се састоји из сагоревања гориве смеше, најчешће ацетилена и кисеоника, услед чега се ослобађа довољна количина топлоте за загревање/топљење додатног материјала, који може бити у облику жице или праха. Код гасно пламеног поступка метализације додатни материјал се углавном доводи аксијално до саме млазнице, а процесе сагоревања гориве смеше, као и потпуно или делимично топљење додатног материјала се спроводи изван млазнице. Истопљен/полуистопљен додатни материјал ношен струјом продукта сагоревања удара у претходно припремљену површину. На слици 2.20 шематски је приказан пиштољ за гасно пламену метализацију, при чему је додатни материјал у облику праха.



Слика 2.20. Систем за гасно-пламену метализацију, додатни материјал је прах[178]

Гасним пламеним поступком метализације, у зависности од тога да ли је додатни материјал у облику праха или жице, могуће је наносити различите врсте

материјала као и остварити различита депоновања у јединици времена. Ако је додатни материјал у облику праха могуће је наносити све врсте материјала, при чему је могућност депоновања керамичких материјала 1 - 2kg/h, док се метални материјали могу депоновати 3 - 6kg/h. Код система гасно пламене метализације, где је додатни материјал у облику жице, углавном се наносе метали, а депоновање у јединици времена се креће у опсегу 4 - 8kg/h.

Температура пламена и врелих гасова на изласку из млазнице је до 3160°C, док је максимална брзина честица коју је могуће остварити овима поступком 50m/s и 200m/s у зависности од тога да ли је додатни материјал у облику праха или жице [182].

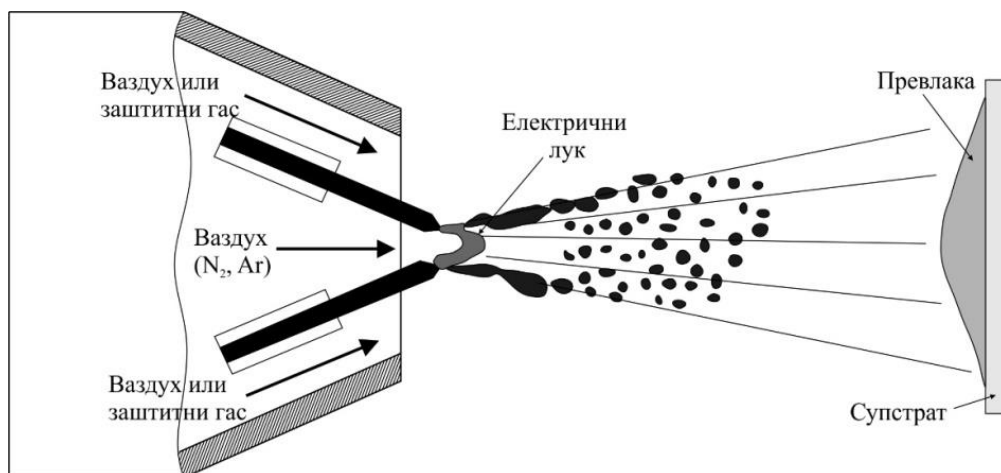
#### 2.3.2.2. Метализација жицом у електричном луку

Иако је метализација жицом у електричном луку патентирана још давне 1910. године, шира комерцијална примена овог поступка метализације уследила је након чак 50 година. За разлику од поступака где се енергија добија сагоревањем гориве смеше, при чему се честице додатног материјала загревају индиректно, код метализације жицом присутно је директно топљење додатног материјала.

Додатни материјал је жица која се доводи до пиштоља са два котура, једна жица је позитивно наелектрисана (анода), док је друга жица негативно наелектрисана (катода). На изласку из млазнице долази до контакта ове две жице и формира се кратак спој на веома малој површини, што за последицу има тренутно топљење и делимично испаравање материјала жица, због веома велике густине струје, и стварања електричног лука. Од тренутка формирања електричног лука жице се континуално доводе до млазнице, односно у постојећи електрични лук, топе се и услед дејства ваздуха (или N<sub>2</sub>, Ar) под притиском који се доводи у пиштољ и електричног поља истопљени материјал из зоне електричног лука се креће ка површини припремљеној за метализацију, слика 2.21.

Када материјал напусти електрични лук почиње да очвршћава, полако из течног прелази у твасто стање и у том облику удара у припремљену површину, деформише се и тако формира превлаку. Како се жица директно топи у

електричном луку, ефикасност овог поступка метализације је знатно већа од осталих поступака метализације.



Слика 2.21. Поступак метализације у електричном луку [178]

Овим поступком метализације је могуће наносити само електропроводљиве материјале, а додатни материјал може да буде у облику пуне или пуњене жице. Са почетком употребе пуњених жица омогућено је наношење и композитних превлака, нпр. волфрам карбид у металној основи.

Поступком метализације у електричном луку могуће је остварити депоновање додатног материјала од 8 - 20kg/h, при чему честице додатног материјала, у процесу наношења, достижу брзину од приближно 150m/s [182].

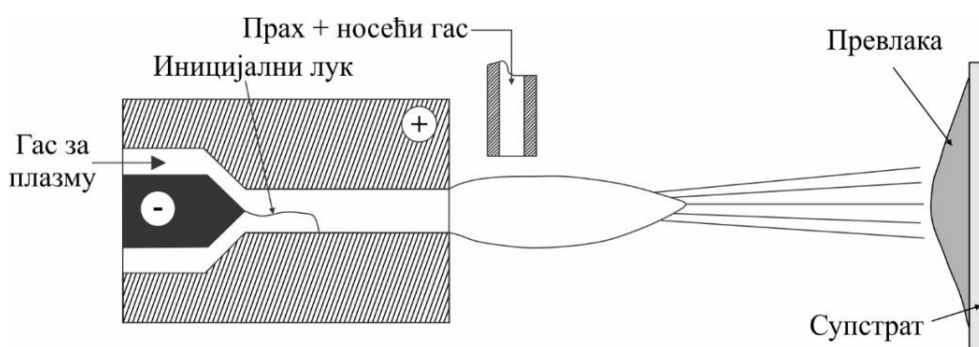
### 2.3.2.3. Метализација плазмом

Прво идејно решење метализације плазмом патентирано је 1909. године а неколико деценија касније, средином 1950-тих година Thermal Dynamics Corporation је развио први пиштољ за плазма метализацију [68]. Већина пиштоља за метализацију плазмом се састоји из цилиндричне бакарне млазнице која је истовремено и анода, и електроде од волфрама (катода) која се налази унутар млазнице где се доводи и гас за јонизацију (Ar, He, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> или мешавина наведених гасова) [183]. Између млазнице и електроде формира се иницијални

електрични лук у чијој околини се загрева гас до веома високе температуре, при чему долази до његове јонизације, односно формирања плазме.

Додатни материјал може да буде у облику праха, чешћи случај, или у облику жице. Прах код већине конструкционих решења пиштоља се доводи радијално кроз бочне отворе на млазници, слика 2.22. Честице додатног материјала, када дођу у додир са плазмом, прелазе у течно или полутечно стање, истовремено се убрзавају ношене млазом плазме и ударају у претходно припремљену површину супстрата.

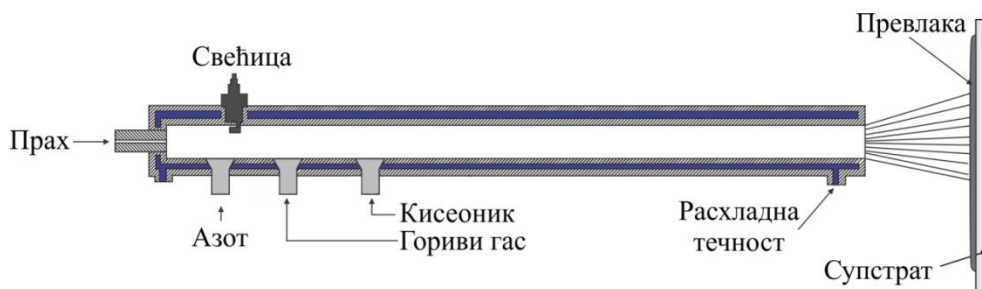
Температура плазме зависи од тога да ли је гас који се јонизује двоатомни или једноатомни. Са двоатомним гасовима постижу се температуре од 5000–8000К, а са једноатомним гасовима од 10000-20000К [184]. Једино овим поступком је могуће остварити радну температуру од 20000К у радним условима, а у специјалним случајевима чак и до 50000К. Плазма металацијом је могуће наносити све материјале, али квалитетно наношење оксидних керамика издваја овај поступак од осталих. Често у процесу наношења металних материјала, због веома високих температура, долази до повећане оксидације додатног материјала. У процесу металације плазмом честице достижу брзину од око 200m/s [68], у специјалним случајевима до 450m/s, а депоновање додатног материјала је 4-8kg/h.



#### 2.3.2.4. Металација детонацијом

Фирма Union Carbide је 1955. године развила прву верзију поступка металације детонацијом (D-gun) [186]. Систем за металацију детонацијом се састоји из цилиндричне коморе за детонацију у коју се на једном крају доводи

горива смеша кисеоника и горивог гаса (најчешће је то ацетилен). У исти део коморе се доводи и додатни материјал који је у облику праха, као и азот који има улогу да формира надпритисак након детонације и на тај начин обезбеди услове за следећу детонацију, слика 2.23.



Слика 2.23. Поступак метализације детонацијом

Поступак метализације детонацијом се састоји из истовременог довођења гориве смеше и праха у комору за детонацију, након чега свећица индукује варницу која пали гориву смешу. Сагоревањем гориве смеше повећава се притисак, генерише детонациони талас, односно струја гаса високе температуре. У зависности од односа кисеоника и ацетилена могуће је остварити температуру продуката сагоревања до  $4000^{\circ}\text{C}$ , а брзина ударног таласа може да пређе  $3500\text{m/s}$ . Врели гасови, настали у комори за детонацију, носећи честице праха, великом брзином се крећу ка супротном крају коморе, при чему се честице праха убрзавају до брзине  $1200\text{m/s}$  на излазу из коморе, након чега ударају у претходно припремљену површину. У том процесу честице праха, иако загрејане до температуре преласка у течно стање, због изузетно кратког времена које проводе у струји се топе само у површинским слојевима, док остатак запремине остаје у чврстом агрегатном стању.

Висока кинетичка енергија врелих честица праха при удару о супстрат помаже формирање превлаке веома велике густине, и самим тим мале порозности. Дебљина превлаке добијене у једној детонацији зависи од односа кисеоника и ацетилена у детонационој смеси, величине честица праха, учесталости детонација, као и удаљености врха пиштоља од супстрата. Учестаност детонација се најчешће креће у опсегу од 1 до 10 у секунди.



Превлаке добијене поступком метализације детонацијом су добро везане за супстрат (веома висока сила адхезије), имају низак удео порозности и индуковане притисне заостале напоне [187]. Детонацијом је могуће наносити све комерцијалне материјале, а депоновање додатног материјала се креће у опсегу 3 - 6kg/h [182].

#### 2.3.2.5. Хладна метализација

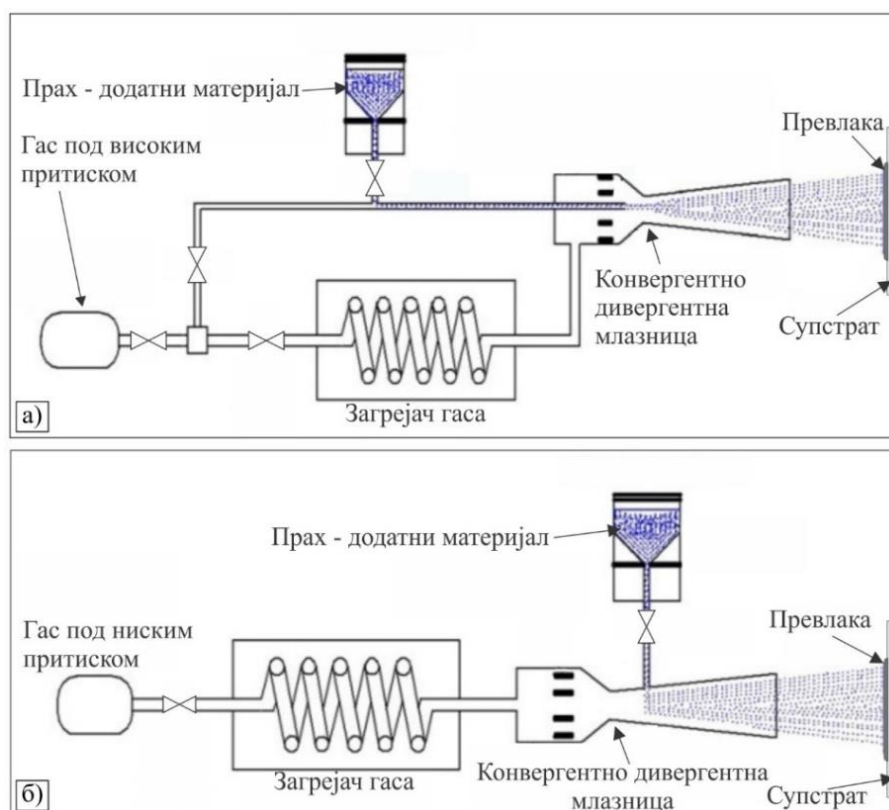
Први систем за хладну метализацију (Cold Spray) је развијен средином 80-тих година прошлог века у Институту за теоријску и примењуну механику Руске академије наука у Новосибирском у Русији [188,189]. Од тада до данас развијено је више система за хладну метализацију и код свих техничких решења додатног материјала је у облику праха који у процесу наношења на супстрат остаје у чврстом агрегатном стању, што овај поступак издваја од осталих поступака метализације.

Код овог поступка метализације се додатни материјал доводи у струју гаса велике брзине (ваздух, He, N<sub>2</sub>, мешавина), која настаје експанзијом загрејаног гаса на излазу из конвергентно-дивергентне млазнице. Прах се, најчешће, доводи у струју гаса непосредно испред млазнице или у самој млазници, слика 2.24. Ако се прах доводи у струју гаса испред млазнице у питању је хладна метализација са високим притиском (ХМВП), а у случају да се прах доводи у струју гаса у самој млазници реч је о хладној метализацији са ниским притиском (ХМНП). Код ХМВП радни притисак гаса је 20 - 45bar, а температура гаса 20 - 800°C, док је код ХМНП радни притисак гаса је 6 - 8bar и температура гаса 20 - 550°C [188,190-193].

У поступку хладне метализације честице праха могу да достигну брзину до 1200m/s [194]. Због велике кинетичке енергије честице додатног материјала се током удара у припремљену површину пластично деформишу као и површински слојеви супстрата, и на тај начин формирају механичку везу честица/супстрат. По истом механизму, свака наредна честица која удари у површину, формира везу са депонованим слојем. Превлаке које су добијене поступком хладне метализације

снажно пријањају за подлогу (велика сила адхезије) и имају низак процентуални удео порозности [190].

Поступком хладне метализације проблеми као што су испаравање и топљење праха, високотемпературна оксидација, затезни заостали напони у превлаци, кристализација и ослобађање гаса који се јављају код већине поступака метализације, су сведени на минимум или су у потпуности елиминисани [188].



Слика 2.24. Шематски приказ система за хладну метализацију:

а) високим притиском, б) ниским притиском [192]

Поступком хладне метализације могуће је наносити чисте метале (Al, Ag, Cu, Zn, Fe, итд), ниско легиране челике, нерђајуће челике, Cr-Ni легуре, суперлегуре на бази Ni, легуре Zn, легуре Al, легуре Cu, итд. Доказано је да се поступком хладне метализације најлакше наносе додатни материјали са ниском температуром топљења. Додатни материјали као што су Al, Zn [195,196] и Cu [197] се издвајају као идеални за овај поступак метализације због своје деформабилности, док остали материјали углавном захтевају знатно вишу

температуру процеса и већу брзину честица у циљу добијања превлака са ниским уделом порозности, што повећава трошкове производног процеса. У зависности од врсте додатног материјала, пре свега од његове специфичне густине, као и од параметара процеса наношења превлака, поступком хладне метализације могуће је остварити депоновање 3 - 15kg/h.

#### 2.3.2.6. Метализација великим брзинама у струји продуката сагоревања

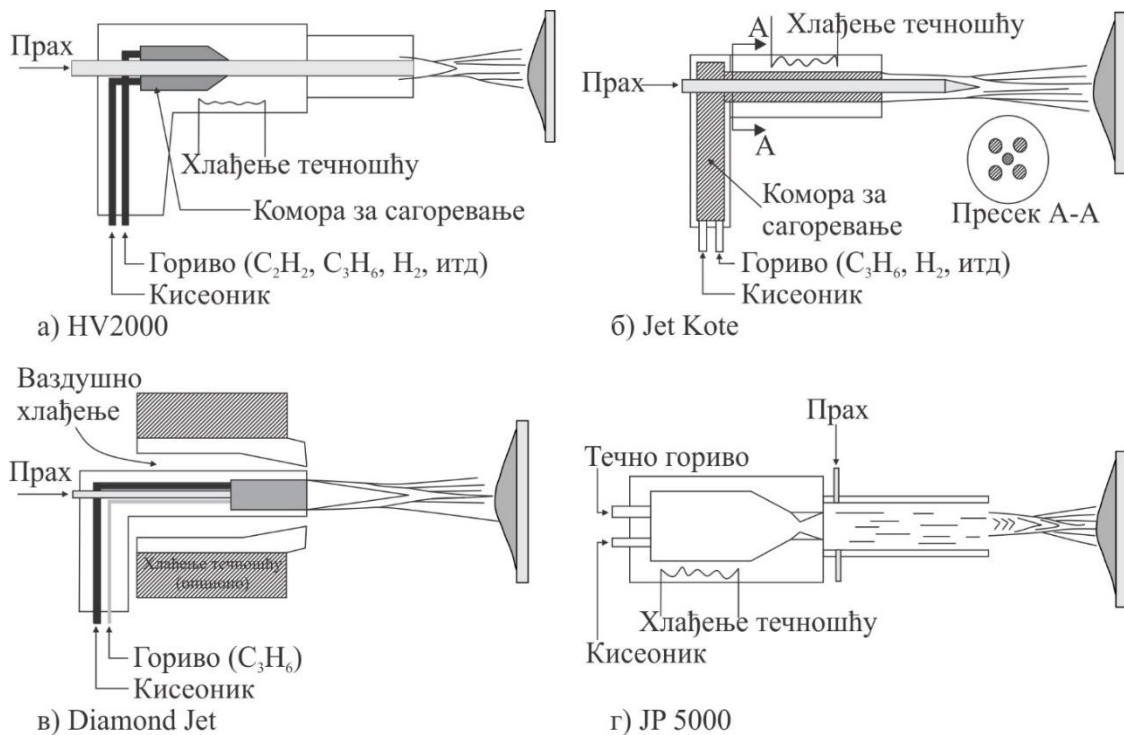
Први поступак метализације великим брзинама у струји продуката сагоревања HVOF развијен је 1958. године од стране корпорације Union Carbide, под називом HV2000 [178], слика 2.25а. За загревање, односно топљење додатног материјала користи се топлотна енергија која се добија сагоревањем гориве смеше, кисеоника и горивог гаса или течног горива, у комори за сагоревање. Као гориво користи се или гориви гас (водоник, пропилен, пропан, ацетилен, МАПП гас - метил ацетилен пропадиен пропан, итд) или неки течни угљоводоник (керозин,...). Врста горива утиче на конструкционо решење пиштоља.

Додатни материјал је прах који се, код старијих конструкционих решења пиштоља, доводи у комору за сагоревање као и горива смеша, док се код новијих конструкционих решења доводи у млазницу. Сагоревањем гориве смеше у комори за сагоревање ослобађа се велика количина топлоте што има за последицу повећање температуре и притиска у комори, од којих зависи брзина млаза продуката сагоревања на изласку из млазнице. Брзине продуката сагоревања су велике односно гас се креће надзвучним брзинама од 1525 до 1825m/s [178]. Прах услед високе температуре прелази у течну или полутечно агрегатно стање. У зависности од врсте горива, односа гориво/кисеоник и притиска у комори за сагоревање температура у пламену може да буде од 2500 до 3200°C [198,199].

Од 1958. године до данас развијено је више различитих система за HVOF метализацију, при чему је пиштољ за метализацију претрпео неколико конструкционих измена, иако је основни принцип рада свих варијантних решења исти. Комбиновано деловање надпритиска у комори за сагоревање (преко 3bar) и врста и количина гориве смеше утичу на брзину продуката сагоревања на изласку из млазнице – на излазу се постижу надзвучне брзине.

Уопштено, системи за HVOF метализацију могу да се поделе у три генерације. Иако је HVOF развијен још 1958. године, успешно је комерцијализован тек почетком 80-тих година прошлог века појавом Jet Kote система, слика 2.25б. HV2000 и Jet Kote системи спадају у прву генерацију система за метализацију.

Код Jet Kote система комора за сагоревање се састоји из два дела. У први део коморе за сагоревање се доводе кисеоник и гориви гас који праве гориву смешу и у овом делу се одвија највећи део сагоревања. У другом делу, који је постављен управно, аксијално у односу на правац кретања пламена се доводи додатни материјал (прах). Комора за сагоревање поседује систем за хлађење расхладном течношћу. Загрејане честице додатног материјала се крећу кроз комору за сагоревање, убрзавају при проласку кроз цилиндричну млазницу, и постижу суперсоничне брзине на изласку из пиштоља. Радни притисак, у комори за сагоревање, Jet Kote система је од 3 до 5bar, а процесом сагоревања се може ослободити око 80kW топлотне енергије [200]. Честице додатног материјала велике густине (нпр. WC-Co прах) и могу достићи брзину до 450m/s при чему је количина депонованог материјала 2 - 3kg/h [201].



Слика 2.25. Приказ еволицује HVOF система [175,178]

Представник HVOF система друге генерације је Diamond Jet Standard из 1989. године, слика 2.25в. Код HVOF система друге генерације унето је неколико измена које су знатно утицале на радне параметре процеса, пре свега на повећање брзине производа сагоревања, а самим тим и брзине честица додатног материјала. Основна разлика овог пиштоља у односу на пиштоље прве генерације је у томе што се прах доводи у осу комору за сагоревање (аксијално у односу на правац кретања пламена). На тај начин су смањени топлотни губици који су настајали услед хлађења производа сагоревања пре довођења праха у комору за сагоревање [202], што је представљало недостатак HVOF система прве генерације.

Diamond Jet систем користи гориви гас, при чему се додатни материјал у виду праха доводи директно у комору за сагоревање у делу коморе ближе излазу млазнице. Код овог пиштоља постоји и могућност додатног хлађења ваздухом у случају када је потребно мање загревање праха. Поређењем HVOF система друге генерације са Jet Kote системом, може да се уочи да раде на сличним притисцима и са сличним енергијама, као и са приближно истим количинама депоновања, при чему се HVOF системима друге генерације остварују веће брзине и ниже температуре честица током процеса доношења превлака [203].

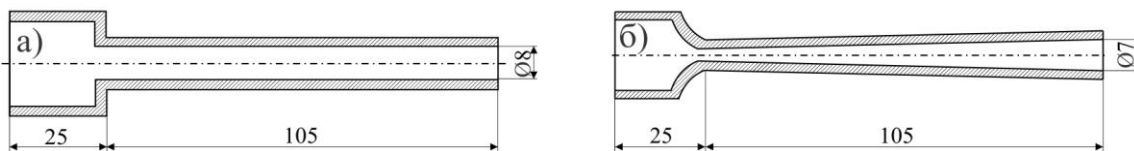
Ако се упореде HVOF системи треће генерације са претходним, могуће је уочити низ нових конструкционих решења која су знатно утицала на параметре процеса, пре свега брзину честица и температуру производа сагоревања и честица. Најважније измене код првих HVOF система треће генерације су:

- примена течних горива - горива смеша настаје мешањем кисеоника и керозина, док се код претходних користио гориви гас,
- примена конвергентно дивергентне млазнице,
- радијално довођење праха у струју производа сагоревања,
- повећање запремине коморе за сагоревање.

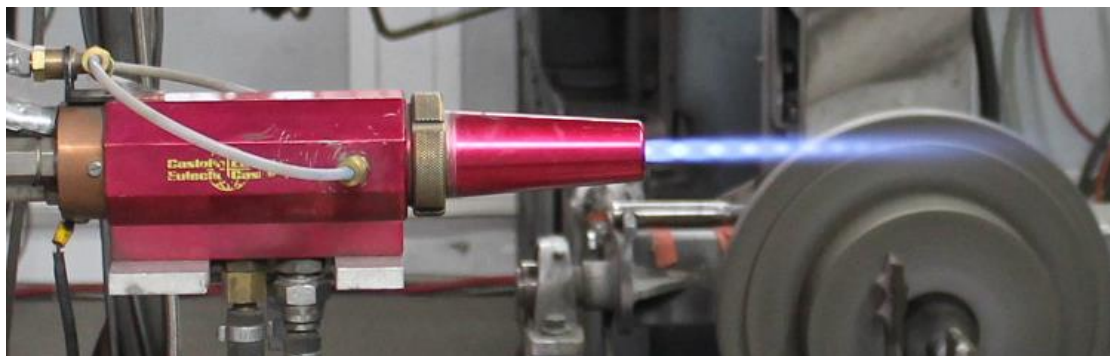
Први HVOF систем треће генерације је JP 5000 из 1992. године, слика 2.25г. У комори за сагоревање система JP 5000 могуће је постићи радне притиске до 10bar и 200kW топлотне енергије са максималном брзином честица од 650m/s. Почетак примене течних горива представља прекретницу у развоју HVOF поступака [68]. У комори за сагоревање код новијих HVOF система који користе

керозин као погонско гориво, ослобађа се чак до 300kW енергије. Негативна последица велике количине ослобођене енергије код нове генерације HVOF система је и стварање услова за појаву термичких напона и убрзане оксидације коморе за сагоревање и млазнице, па је код овог система морало да буде уведено ефикасније хлађење, слика 2.25г.

Применом конвергентно дивергентне млазнице постижу се веће брзине гасова, а нека истраживања су показала да је то повећање чак до 300m/s у односу на остварене брзине у цилиндричној млазници исте дужине, [204], слика 2.26. Услед веома великих брзина, на излазу из млазнице долази до формирања ударног таласа, који доводи до локалног повећања притиска и температуре услед чега се у пламену формирају карактеристични ромбоиди, слика 2.27.



Слика 2.26. Врсте млазница за HVOF пиштоље: а ) цилиндрична млазница, б) конвергентно-дивергентна млазница [204]



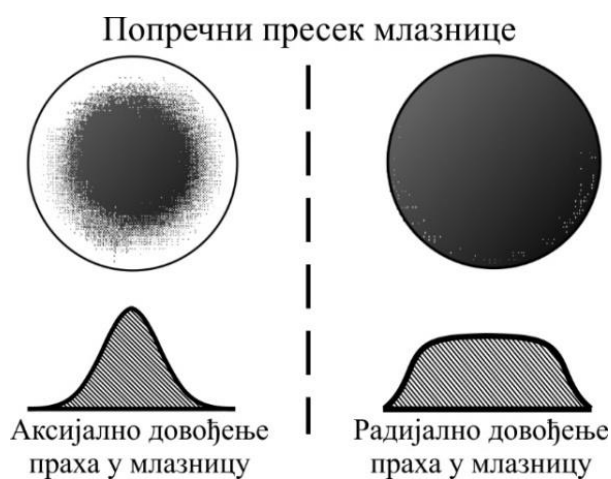
Слика 2.27. Појава ромбоида у пламену HVOF пиштоља треће генерације

Продукти сагоревања након дивергентног дела млазнице улазе у цилиндричну млазницу кроз коју се радијално у односу на кретање продуката сагоревања доводи прах. Радијано довођење праха је могуће извести кроз више отвора распоређених по обиму млазнице, чиме се ефикасније користи топлота продуката сагоревања. Према неким истраживањима [68], у случају када се прах доводи радијало у млазницу, двоструко се повећава количина депонованог

материјала по јединици утрошене енергије у поређењу са аксијалним довођењем праха.

Код неких конструкционих решења прах се доводи у дивергентном делу млазнице. Код конструкционих решења са радијалним довођењем праха у зони знатно нижег притиска од притиска у комори за сагоревање, поједностављен је и систем за увођење праха.

Код аксијалног и радијалног довођења праха уочена је и разлика у профилиу депонованог материјала на површини супстрата, односно разлика у униформности превлаке, слика 2.28. У случају радијалног довођења праха равномернија расподела праха по површини попречног пресека млазнице доводи до веће ширине депонованог материјала у једном пролазу што директно утиче на повећање размака између два пролаза [202].

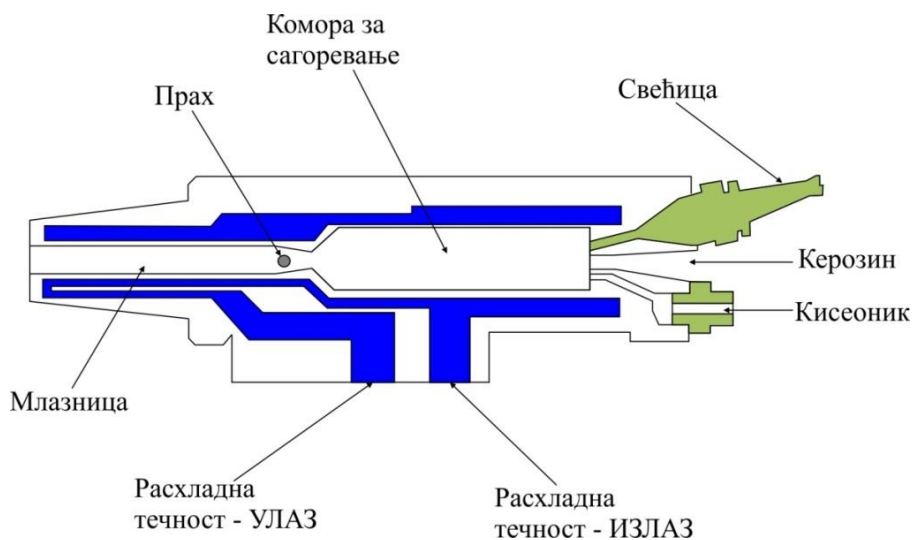


Слика 2.28. Утицај начина довођења праха у струју продуката сагоревања на изглед превлаке [202]

У случају када се прах додаје у цилиндричном делу млазнице, честице проводе краће време на високим температурама па је и њихово загревање мање. Дужина цилиндричне млазнице која се налази у наставку Де Лавалове млазнице је још један параметар који је могуће подешавати. За додатне матријале који треба да проведу више времена на високим температурама користе се дуже млазнице, док се за материјале који су склони високотемпературној оксидацији чешће употребљавају цилиндричне млазнице мањих дужина.

Због веће брзине гаса конвергентно дивергентне млазнице су почеле да се примењују и за пиштоље који користе гориви гас као погонско гориво, па су тако настале модификоване верзије система Diamond Jet под називом DJ 2700 (Diamond Jet Hибриде), DJ 2800, итд.

HVOF систем CJK5 (CastoJet Kerosene 5) из 2009.год. представља модификовану верзију првог HVOF система треће генерације JP5000 који користи керозин као погонско гориво. Овим HVOF системом у процесу метализације честице додатног материјала се крећу брзинама које достижу 800m/s, док је брзина продукта сагоревања на излазу из млазнице већа од 1000m/s [205]. На слици 2.29 је приказан шематски приказ пресека пиштоља система CJK 5.



Слика 2.29. Пиштољ CJK5 система [205]

Веома велике брзине кретања продукта сагоревања имају за последицу генерисање буке која достиже 133dB. То је посебно изражено код HVOF система чији су радни притисци у комори за сагоревање високи (око 10bara) и који као гориво користе смешу кисеоника и течних горива [178]. Због овако високог нивоа буке, углавном се превлаке HVOF поступком наносе у специјалној комори која снижава ниво буке на ~90dB. Таква комора мора да садржи усисни систем великог капацитета који може да усиса већину продукта сагоревања у току процеса метализације и истовремено да притисак ваздуха у комори одржава приближно атмосферском, слика 2.30.

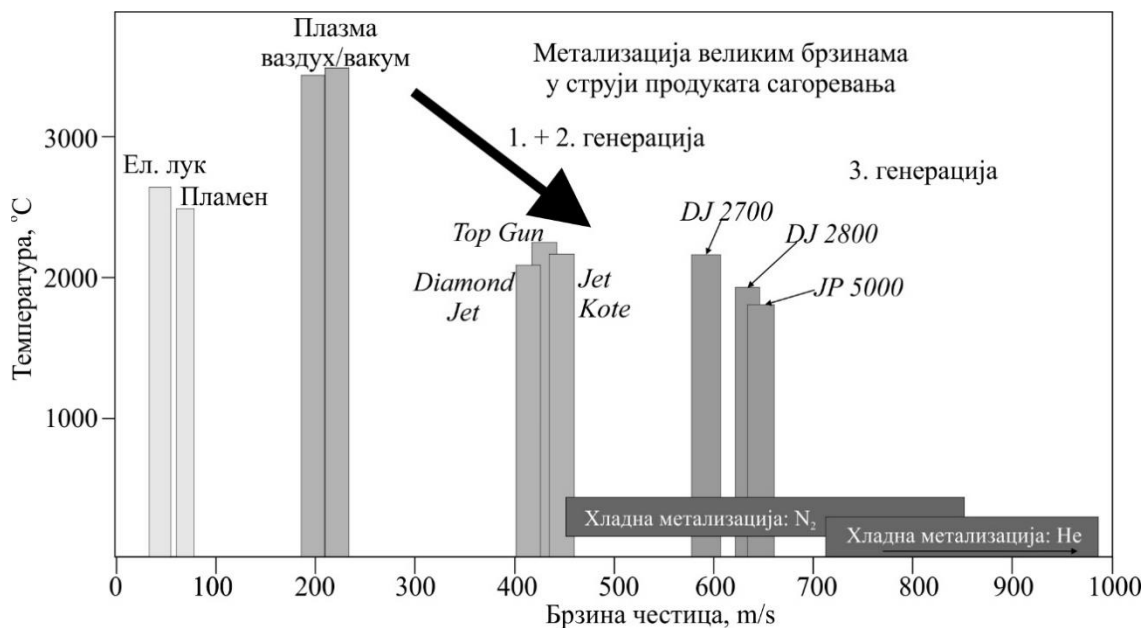




Слика 2.30. Комора за HVOF метализацију

Са HVOF поступцима треће генерације количина депонованог материјала износи од 8 до 18kg/h [203]. Развој HVOF система у задње две деценије је усмерен у правцу редуковања температуре честица додатног материјала и повећања њихове брзине. На слици 2.31 приказан је тренд развоја поступака метализације са аспекта температуре и брзине кретања честица додатног материјала, на коме су посебно издвојене различите генерације HVOF система [201].

Превлаке добијене HVOF поступком метализације карактерише низак степен деградације, оксидације, као и фазне трансформације додатног материјала. Такође, додатни материјал проводи веома мало времена у струји продуката сагоревања који имају релативно ниску температуру (у поређењу са већином поступака метализације), тако да генерално ове превлаке имају висок квалитет. HVOF поступак метализације је нашао веома широку примену у наношењу кермета, композита и металних превлака, а овим поступком је успешно наношена и керамика [198].



Слика 2.31. Температуре и брзине кретања честица додатног материјала за различите поступке метализације; стрелица представља тренд развоја метализације [201]

HVAF (HVAF - High Velocity Air-Fuel) поступак метализације је модификована верзија HVOF поступка у којој се у комору за сагоревање уместо кисеоника доводи компримовани ваздух за сагоревање горива. Како је у ваздуху удео кисеоника око 21%, проток ваздуха код HVAF поступка мора бити око 5 пута већи од протока кисеоника код HVOF поступка, [206]. Директна последица овако великог протока ваздуха је повећање брзине честица додатног материјала, али и снижење температуре гасова јер се део топлоте троши на загревање ваздуха.

За HVAF поступак могуће је користити различита горива од којих су најчешће у употреби пропан, пропилен, пропан-бутан, МАПП, природни гас, водоник и керозин. Сагоревање гориве смеше се одвија у комори за сагоревање на притисцима од 3,5 - 20bar.

Температура продуката сагоревање зависи од горива и износи од 1950°C (пропан) до 2100°C (водоник), а брзина продуката сагоревања иде до 2000m/s [68, 206,207]. Због нижих температура код овог поступка додатни материјал остаје у чврстом стању, односно не прелази у течно или омекшало стање, при чему честице имају брзину 700 - 850m/s. Формира се веома густа превлака са веома

малим уделом оксида (0,5 - 1%). Повећана жилавост и низак ниво заосталих напона у превлакама нанетим HVAF поступком омогућили су наношење дебљих композитних превлака, бољу машинску обраду, као и повећање отпорности на динамичка оптерећења. Овим поступком метализације могуће је остварити депоновање до 30kg/h [206]. Овај поступак метализације, по основним параметрима (брзина и температура честица), ако се упореди са осталим поступцима метализације, може се сврстати негде између HVOF поступка и поступка хладне метализације [206-209].

### 2.3.2.7. Генерисање буке у процесу метализације

У сваком процесу метализације генерише се одређени ниво буке, при чему та бука често прелази и 100dB. У табели 2.9 приказано је колику буку генеришу поједини поступци метализације.

Табела 2.9. Интензитет буке који се генерише у процесу метализације [68]

Поступак метализације	Ниво буке, (dB)
Метализација детонацијом	145
HVOF (течна горива)	133
HVOF (гасовита горива)	125 - 135
HVAF	133
Гасно пламени поступак (жица)	118 - 122
Гасно пламени поступак (прах)	90 - 125
Гасно пламени поступак (шипка)	125
Метализација жицом у електричном луку	105 - 119
Хладна метализација	110 - Околина <sup>1</sup>
Метализација плазмом (ваздух)	110 - 125
Метализација плазмом (вакум)	Околина <sup>2</sup>

<sup>1</sup> - У случају када се метализација спроводи у специјалној комори у циљу сакупљања и рециклирања He;

<sup>2</sup> - Процес метализације се спроводи у специјалној вакум комори

## 2.4. MAX фазе

Основна формула MAX фазе је  $M_{n+1}AX_n$  при чему, слика 2.32, слово „M“ одговара прелазном металу из групе: 3 (Sc), 4 (Ti, Zr, Hf), 5 (V, Nb, Ta) или 6 (Cr, Mo) периодног система елемената. Ознака „A“ представља елемент из групе 12 (Cd), 13 (Al, Ga, In, Tl), 14 (Si, Ge, Sn, Pb), 15 (P, As) или 16 (S), док ознака „X“ представља C или N [23,210,211], па се зато може наћи у литератури да се MAX фазе називају „MAC“ фазама (ако су у питању карбидне MAX фазе) или „MAN“ фазама (ако су у питању нитридне MAX фазе).

Вредност  $n$  у индексу најчешће износи 1, 2 или 3. Ознаке MAX фаза одговарају индексима у  $M_{n+1}AX_n$  (211 -  $M_2AX$ , 312 -  $M_3AX_2$ , 413 -  $M_4AX_3$ ) [26]. Поред наведених постоје и комплексније MAX фазе које углавном настају трансформацијом простијих MAX фаза [210,212]. У табели 2.10 су наведене све једноставније ( $n=1,2,3$ ) MAX фазе које су до данас откривене и на којима је извршена детаљна карактеризација [10,24,210,213-218].

H																		He
Li	Be																	Ne
Na	Mg																	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Al	Si	P	S	Cl	Ar	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt										

**M** прелазни метал (жута боја)  
**A** елемент из групе А (црвена боја)  
**X** C и/или N (сива боја)

Слика 2.32. Елементи у периодном систему елемената који учествују у формирању MAX фаза

Све MAX фазе имају слојевиту хексагоналну густо сложену кристалну решетку [23]. Кристална решетка се састоји из више MX слојева који су раздвојени слојем атома А, па тако у зависности од тога ког је типа MAX фаза 211, 312 или 413 биће по 2, 3 или 4 MX слоја, слика 2.33. На слици 2.34 је

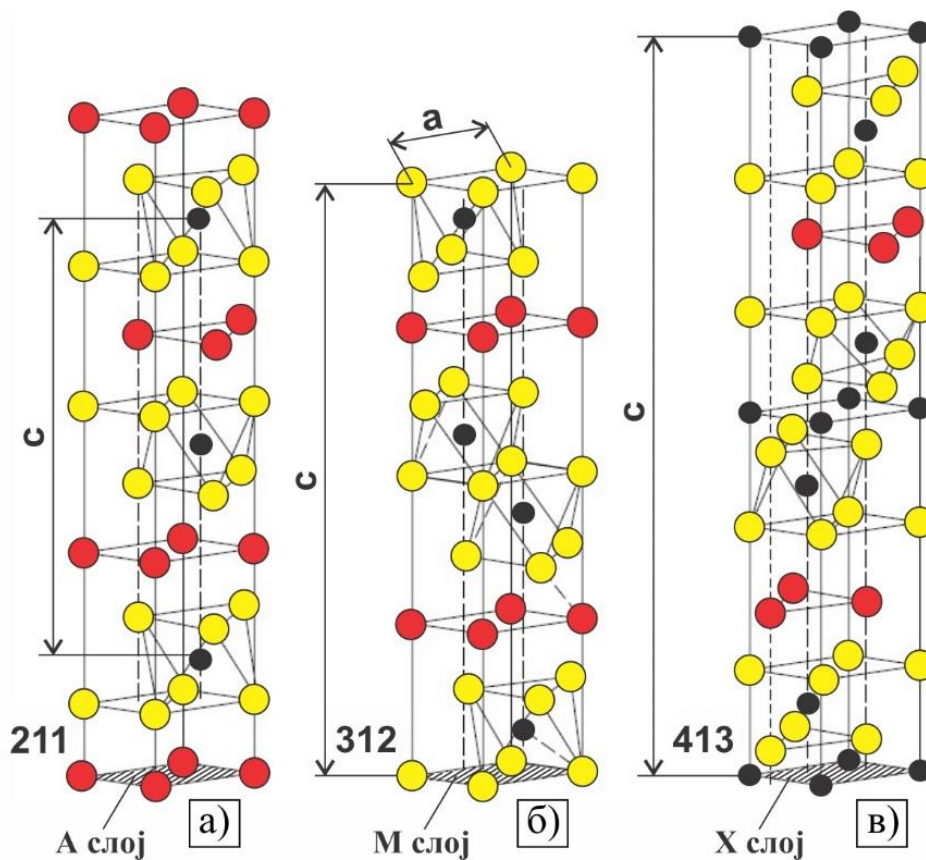
приказан распоред атома у  $(\text{Cr,Mn})_2\text{AlC}$  (TEM) и шематским приказ распореда атома исте MAX фазе (211).

Табела 2.10. MAX фазе [11,24,210,219,220]

A\M	Ti	Zr	Hf	V	Nb	Ta	Sc	Cr	Mo
<b>Cd</b>	Ti <sub>2</sub> CdC								
<b>Al</b>	Ti <sub>2</sub> AlC Ti <sub>2</sub> AlN Ti <sub>3</sub> AlC <sub>2</sub> Ti <sub>4</sub> AlN <sub>3</sub>	Zr <sub>2</sub> AlC Zr <sub>2</sub> AlN	Hf <sub>2</sub> AlC Hf <sub>2</sub> AlN	V <sub>2</sub> AlC V <sub>3</sub> AlC <sub>2</sub> V <sub>4</sub> AlC <sub>3</sub>	Nb <sub>2</sub> AlC Nb <sub>4</sub> AlC <sub>3</sub>	Ta <sub>2</sub> AlC Ta <sub>3</sub> AlC <sub>2</sub> Ta <sub>4</sub> AlC <sub>3</sub> Ta <sub>6</sub> AlC <sub>5</sub>	Sc <sub>2</sub> AlC	Cr <sub>2</sub> AlC	
<b>Ga</b>	Ti <sub>2</sub> GaC Ti <sub>2</sub> GaN Ti <sub>4</sub> GaC <sub>3</sub>			V <sub>2</sub> GaC V <sub>2</sub> GaN	Nb <sub>2</sub> GaC	Ta <sub>2</sub> GaC	Sc <sub>2</sub> GaC Sc <sub>2</sub> GaN	Cr <sub>2</sub> GaC Cr <sub>2</sub> GaN	Mo <sub>2</sub> GaC
<b>In</b>	Ti <sub>2</sub> InC Ti <sub>2</sub> InN	Zr <sub>2</sub> InC Zr <sub>2</sub> InN	Hf <sub>2</sub> InC		Nb <sub>2</sub> InC		Sc <sub>2</sub> InC		
<b>Tl</b>	Ti <sub>2</sub> TlC	Zr <sub>2</sub> TlC Zr <sub>2</sub> TlN	Hf <sub>2</sub> TlC				Sc <sub>2</sub> TlC		
<b>Si</b>	Ti <sub>2</sub> SiC Ti <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub> Ti <sub>4</sub> SiC <sub>3</sub> Ti <sub>4</sub> SiN <sub>3</sub> Ti <sub>5</sub> SiC <sub>4</sub>	Zr <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub>	Hf <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> SiC V <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub>	Nb <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub>	Ta <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub> Ta <sub>4</sub> SiN <sub>3</sub>		Cr <sub>2</sub> SiC Cr <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub>	Mo <sub>3</sub> SiC <sub>2</sub>
<b>Ge</b>	Ti <sub>2</sub> GeC Ti <sub>3</sub> GeC <sub>2</sub> Ti <sub>4</sub> GeC <sub>3</sub>			V <sub>2</sub> GeC	Nb <sub>2</sub> GeC			Cr <sub>2</sub> GeC	
<b>Sn</b>	Ti <sub>2</sub> SnC Ti <sub>3</sub> SnC <sub>2</sub> Ti <sub>7</sub> SnC <sub>6</sub>	Zr <sub>2</sub> SnC	Hf <sub>2</sub> SnC Hf <sub>2</sub> SnN		Nb <sub>2</sub> SnC				
<b>Pb</b>	Ti <sub>2</sub> PbC	Zr <sub>2</sub> PbC	Hf <sub>2</sub> PbC						
<b>P</b>	Ti <sub>2</sub> PC			V <sub>2</sub> PC	Nb <sub>2</sub> PC			Cr <sub>2</sub> PC	
<b>As</b>	Ti <sub>2</sub> AsC			V <sub>2</sub> AsC	Nb <sub>2</sub> AsC				
<b>S</b>	Ti <sub>2</sub> SC	Zr <sub>2</sub> SC	Hf <sub>2</sub> SC	V <sub>2</sub> SC	Nb <sub>2</sub> SC			Cr <sub>2</sub> SC	

Унутар кристалне решетке MAX фаза, слика 2.33, јасно се може уочити октаедар који чини 6 атома М елемента у чијем центру се налази један атом елемента X (M<sub>6</sub>X). Октаедри овог типа су нађени у структури камене соли која по

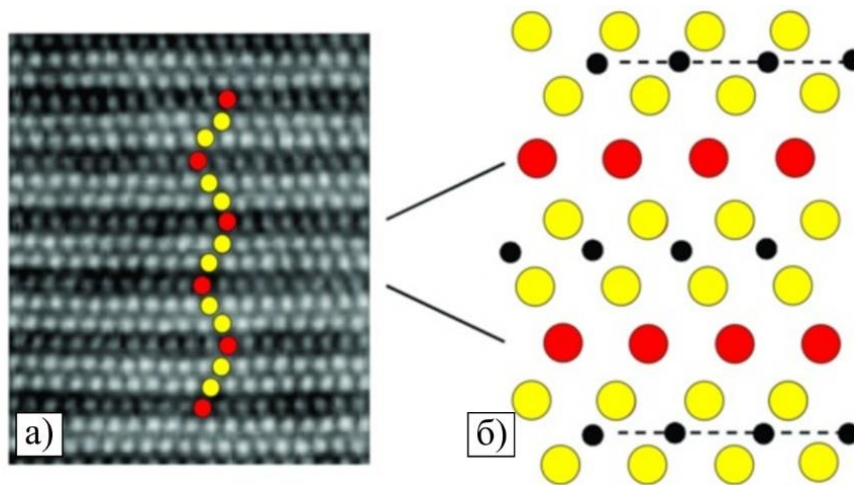
структури одговара MX карбидима. Нпр. код MAX фаза типа 211 (нпр.  $Ti_2AlC$ ) елементи групе А (Al) су раздвојени са два слоја елемената типа М (Ti). Код MAX фазе типа 312 (n=2) нпр.  $Ti_3SiC_2$ , елементи групе А (Si) су раздвојени са три слоја елемената из групе М (Ti). Код MAX фазе типа 413 (n=3) као што је нпр.  $Ti_4AlN_3$  елементи из групе А (Al) раздвојени су са четири слоја елемената из групе М (Ti). Због специфичног уређеног распореда атома, код MAX фаза задржава се однос параметара решетке у зависности од њеног типа  $c/a$ : 211~4, 312~6 и 413~8 [11, 213,221].



Слика 2.33. Кристалне решетке MAX фаза: а) 211, б) 312, в) 413 [211]

Поред чистих MAX фаза ( $M_{n+1}AX_n$ ) могуће је добијање и чврстих раствора код којих се растворени атоми налазе на местима где су иначе постављени атоми М, А или Х у основној решетки MAX фазе [11,8,223] и то:

- чврсти раствори код којих је замењен атом М, типа  $(M_1, M_2)_2AX$ , као нпр.  $(Nb, Zr)_2AlC$ ,  $(Ti, V)_2AlC$ ,  $(Ti, Nb)_2AlC$ ,  $(Ti, Cr)_2AlC$ ,  $(Ti, Hf)_2InC$ , и  $(Ti, V)_2SC$  [8],
- чврсти раствори код којих је замењен атом А, типа  $M_2(A_1, A_2)X$ , као нпр.  $Ti_3(Si, Ge)C_2$  и  $Ti_3(Sn, Al)C_2$  [8] или
- чврсти раствори код којих је замењен атом X, типа  $M_2A(X_1, X_2)Ti_2Al(C, N)$  и  $Ti_3Al(C, N)_2$  [224].



Слика 2.34. Слојевита структура MAX фазе: а) ТЕМ  $(Cr, Mn)_2AlC$  б) шематски приказ атомске структуре фазе 211 [222]

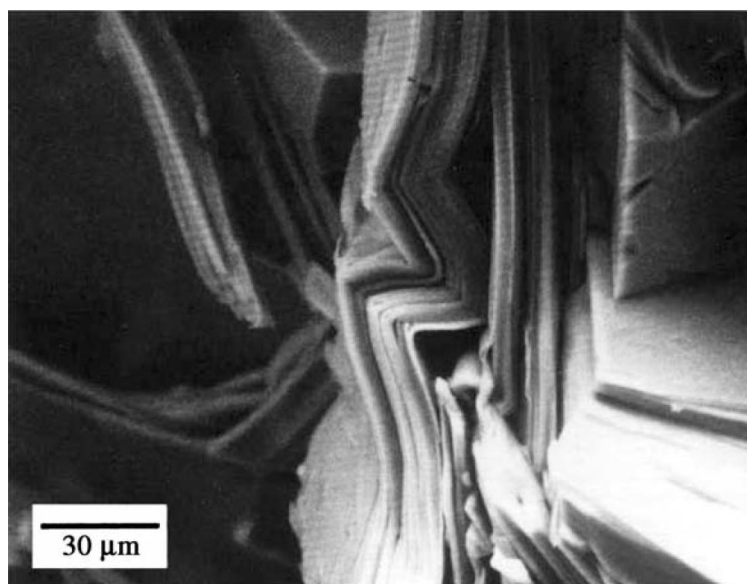
MAX фазе углавном имају ковалентно металну везу, с тим што ковалентана веза има мањи удео јонске везе [8]. Хемијске везе се граде између атома М и X (MX везе), атома М и А (МА везе) и између М атома (ММ везе). MX веза је већински ковалентна са мањим уделом јонске везе [213,225,226] и јача од МА и ММ веза које су углавном металне [12,226,227].

Специфична крутост је још једна изузетна особина MAX фаза која може да им повећа будућу индустријску употребљивост. Густина неких MAX фаза,  $\rho$ , је изузетно ниска  $\sim 4,5 \text{ g/cm}^3$ , док истовремено имају висок модул еластичности [20]. Нпр. специфична крутост  $Ti_3SiC_2$  је приближно три пута већа од специфичне крутости чистог титана [228].

Према литературним подацима модул еластичности на собној температури MAX фаза може да има вредности од 178 GPa ( $Zr_2SnC$ ) [229], па све до 362 GPa

( $\text{Ti}_3\text{GeC}_2$ ) [230], док се вредност модула смицања креће у границама 80-142GPa [11,226]. Одличне физичке и механичке особине МАХ фазе дугују дислокацијама које се крећу у базној равни (0001). За ове дислокације, које могу да се налазе на границама зрна или распоређене у низовима, је карактеристично да су веома бројне и да се, услед деформације на собној температури, умножавају [231]. Услед своје слојевите структуре и хексагоналне кристалне решетке деформација МАХ фаза се најчешће одвија клизањем у базној равни и формирањем иницијалне деформационе петље (kink bends) [8]. Деформационе петље формирају дислокације на границама [8], слика 2.35.

Доказано је да је код неких МАХ фаза деформација у потпуности реверзибилна, односно после растерећења материјал ће се вратити у почетно стање [8]. Према неким истраживачима [8] ова деформација је реверзибилна чак и после врло високих вредности оптерећења нпр. ако се оптерете притисним оптерећењем од 1GPa.



Слика 2.35. SEM. Петље и раслојавања на преломној површини МАХ фазе типа  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  [232]

МАХ фазе је могуће нанети на површине супстрата у виду превлаке различитим техникама, при чему су постигнуте дебљине од неколико микрометара до приближно 0,3 mm [233]. За наношење веома танких превлака,



дебљине неколико микрометара, најчешће се користе технике физичког депоновања у гасном стању (Physical Vapour Deposition) и депоновања бомбардовањем супстрата M, A и X атомима у јонском стању у магнетрону, који формирају MAX фазу на супстрату - магнетронско распршивање (Magnetron Sputtering) [210,227,233-236].

MAX фазе се могу наносити и у нешто дебљим слојевима и то HVOF поступком, као и поступцима хладне метализације. MAX фазе нанете HVOF поступком у виду превлаке, генерално, формирају добру везу са супстратом али пролазе кроз фазну трансформацију током процеса [237-239]. Током nanoшења MAX фаза поступком хладне метализације због ниске температуре процеса не долази до фазне трансформације, али је присутно раслојавање превлаке [240,241].

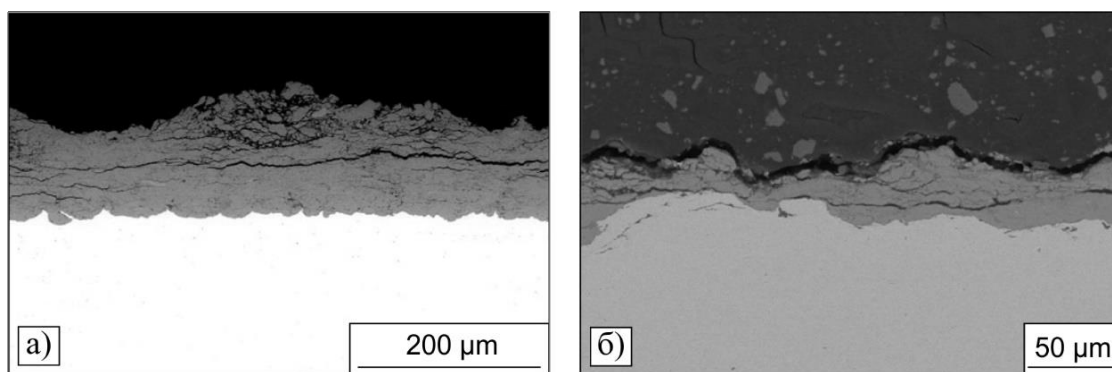
#### 2.4.1. MAX фаза типа $Ti_2AlC$

MAX фаза  $Ti_2AlC$  је фаза типа 211, која је откривена 1963. године и као и све MAX фазе има хексагоналну густо сложену кристалну решетку са параметрима  $a=0,304nm$  и  $c=1,360nm$  [13] и одличне физичке, механичке особине и хемијску постојаност. Температура прелаза из кртог у дуктилно понашање за  $Ti_2AlC$  је на  $\sim 1050$  °C [26], док се са порастом температуре мало мења модул смицања, односно крутост. На пример, модул смицања MAX фазе типа  $Ti_2AlC$  је само за 12% нижи на  $1000^\circ C$  у односу на собну температуру [242].

На површини MAX фазе типа  $Ti_2AlC$  обично се формира стабилни, заштитни оксидни слој, алуминијум оксида  $Al_2O_3$  [25], чији је коефицијент термичког ширења приближно једнак коефицијенту термичког ширења  $Ti_2AlC$  [243]. Овај слој  $Al_2O_3$ , ако је компактан, зауставља даљи продор кисеоника и штити  $Ti_2AlC$  од даље оксидације. Компактан и стабилан слој  $Al_2O_3$  се углавном формира на температурама од  $1000^\circ C$  до  $1300^\circ C$  [25]. Постојање овог оксида се очекује и на температурама од  $800^\circ C$  или  $900^\circ C$ , док се на нижим температурама поред  $Al_2O_3$  у оксидном слоју очекује и  $TiO_2$  који нема добра заштитна својства као  $Al_2O_3$  [20]. Због одличне отпорности на оксидацију MAX фаза  $Ti_2AlC$  има велики потенцијал у изради заштитних превлака за компоненте у индустрији које су изложене високим температурама [234,244].

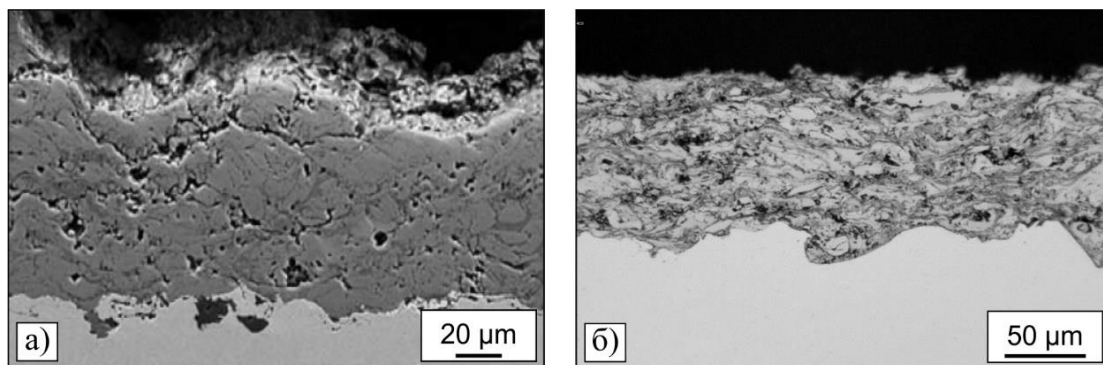
Као и остале МАХ фазе и фазу  $Ti_2AlC$  је могуће наносити на супстрат различитим поступцима метализације [227,237,238), а као посебно занимљиви могу да се издвоје поступци хладне метализације и HVOF због могућности наношења нешто дебљих слојева на супстрат.

Због ниске температуре поступка, хладном метализацијом је успешно нанета фаза  $Ti_2AlC$  као превлака, без фазних трансформација и изражене оксидације, али уз присуство прелина и раслојавања у превлаци, слика 2.36 [240, 241].



Слика 2.36. МАХ фаза типа  $Ti_2AlC$  нанета поступком хладне метализације: а) сустрат је бакар [240], сустрат је угљенични челик [241]

Превлака типа  $Ti_2AlC$  успешно је наношена и HVOF поступком на различите супстрате и у већини случајева те превлаке су биле добро везане за супстрат, слика 2.37. Заједничка мана за све добијене превлаке HVOF поступком је присуство оксида, као и појава фазних трансформација, због високе температуре процеса [237-239,245,246].



Слика 2.37. MAX фаза типа  $Ti_2AlC$  нанета HVOF поступком: а) супстрат је нерђајући челик, погонско гориво смеша кисеоника и водоника [245], б) конструкциони челик, погонско гориво смеша кисеоника и етена [238]

### 3. ПОСТАВКЕ ЕКСПЕРИМЕНТА

У циљу истраживања савремених технологија наношења различитих типова превлака (нове генерације), које би своју примену пронашле за компоненте термоенергетских постројења, експериментална истраживања у овом раду су конципирана тако да буду подељена у три целине:

1. Одређивање утицаја јачине струје на карактеристике превлаке 316L: дебљину превлаке, ширину зоне наваривања, степен мешања основног и додатног материјала, микроструктуру и тврдоћу навареног слоја.

2. Истраживање утицаја врсте и састава превлаке на отпорност на ерозију (узорци са превлакама типа 316L, WC/NiBSi, FeCrC, и WC/NiCrBSi које су нанете различитим поступцима). Узорци су испитивани у серијама:

- у првој серији извршено испитивање све 4 превлаке за један угао ( $20^\circ$ ) и три брзине наструјавања честица (92, 100 и 109m/s),

- у другој серији извршено испитивање за једну брзину честица (100 m/s) и три угла наструјавања ( $20$ ,  $30$  и  $45^\circ$ ).

Отпорност на ерозију је процењивана преко губитка масе за фиксно време трајања експеримента, као и времена које је потребно за потпуно одношење превлаке са супстрата (пробој).

3. Освајање технологије наношења MAX фазе типа  $Ti_2AlC$  поступком HVOF на топлотно постојани челик X10CrMoVNb 9-1.

У табели 3.1 је сумарно приказан број израђених и испитиваних узорака, класификованих према врсти и поступку, односно технологији наношења превлака а који су били предмет анализе у овом раду.

Табела 3.1. Преглед броја и врсте израђених и испитаних узорака

Поступак	Превлака				
	1. + 2. део експеримента	2. део експеримента			3. део експеримента
	316L	WC/NiBSi	FeCrC	WC/NiCrBSi	МАХ фаза Ti <sub>2</sub> AlC
РТА	12	7	7	-	-
ТМ	-	-	-	7	-
HVOF	-	-	-	-	3

### 3.1. Израда узорака

#### 3.1.1. Основни материјал

За наношење превлака за први и други експеримент као основни материјал коришћен је лим израђен од челика S235JR (Џ0361) дебљине 10mm. Димензије плоча за први експеримент су биле 50x100mm, а за други 100x100mm. У трећем експерименту МАХ фаза типа Ti<sub>2</sub>AlC је наношена на цев димензија Ø51x4,5mm, која је израђена од топлотно постојаног челика X10CrMoVNb 9-1.

Хемијски састав основног материјала за сва три експеримента је приказани у табели 3.2.

Табела 3.2. Хемијски састав основног материјала

Основни материјал	Хемијски елемент (%)												
	C <sub>max</sub>	Si	Mn	P <sub>max</sub>	S <sub>max</sub>	Cr	Mo	Ni	Al	Cu <sub>max</sub>	Nb	V	N <sub>max</sub>
S235JR SRPS EN 10025-2	0,17	-	1,40	0,035	0,035	-	-	-	-	0,55	-	-	0,012
X10CrMoVNb9-1 SRPS EN 10216-2	0,08- 0,12	0,20- 0,50	0,30- 0,60	0,020	0,010	8-10	0,9- 1,10	≤0,40	≤0,040	0,30	0,06- 0,10	0,18- 0,25	0,03- 0,07
X10CrMoVNb9-1, Benteler, Шаржа:236780 *	0,11	0,35	0,48	0,015	0,002	8,36	0,90	0,29	0,011	0,13	0,063	0,205	0,048

\* - из атеста произвођача

### 3.1.2. Додатни материјал

За први експеримент је као додатни материјал коришћен комерцијално доступан прах 316L, произвођача Castolin Eutectic, који је намењен за наваривање челика који се користе и у хемијској и прехранбеној индустрији. Хемијски састав материјала FeCrNiMo одговара нерђајућем челику 316L (ASTM/ASME стандарди). Ова превлака је наносена РТА поступком.

За други део експеримента, три превлаке су нанете РТА поступком и то: превлака 316L, превлака која садржи карбиде волфрама у NiBSi основи (WC/NiBSi), као и превлака која садржи карбиде хрома у FeNiSi основи (FeCrC). Четврта превлака која садржи карбиде волфрама у основи NiCrBSi (WC/NiCrBSi) је нанета поступком гасно пламене метализације (ТМ) са накнадним загревањем (накнадном термичком обрадом). Опсег величина честица додатних материјала у облику праха, дат од старне произвођача Castolin Eutectic, приказан је у табели 3.3, док је у табели 3.4 приказан њихов хемијски састав.

Табела 3.3. Величина честица додатних материјала за превлаке [247-250]

Додатни материјал	Величина честица, $\mu\text{m}$	
	min	max
316L (FeCrNiMo - EuTroLoy 16316)	32	125
WC/NiBSi (EuTroLoy PG 6503)	63	180
FeCrC (EuTroLoy 16659)	50	150
WC/NiCrBSi (Euyalloy PE 8902)	50	150

Табела 3.4. Хемијски састав додатног материјала [247-250]

Додатни материјал	Хемијски елемент (мас.%)								
	C	Cr	Ni	B	Si	Mn	Fe	Mo	WC
316L - FeCrNiMo	0,03	17,5	13	-	-	-	Остатак	2,7	-
WC/NiBSi	0,1	0,20	Остатак	2,47	3,47	-	0,69	-	60
FeCrC	3,9	32,5	4,5	-	1,1	0,25	Остатак	0,5	-
WC/NiCrBSi	0,83	15,6	Остатак	3,29	4,25	-	4,0	-	35

Као додатни материјал за трећи део експеримента коришћена је МАХ фаза у облику комерцијално доступног праха МАХТНАЛ 211<sup>®</sup>, произвођача Kanthal АВ из Шведске. Прах је по свом саставу највећим делом МАХ фаза типа  $Ti_2AlC$  са примесама  $TiAl_2$  и  $Al_2O_3$ . Основне особине МАХТНАЛ 211<sup>®</sup>, према атесту произвођача су приказне у табели 3.5.

Табела 3.5. Особине МАХТНАЛ 211<sup>®</sup>

Величина	Вредност	Компонента у саставу	мас%
Боја	тамно сива	$Ti_2AlC$	>90
Температура разлагања, °C	>1500	$TiAl_2$	5-10
Густина на 20°C, g/cm <sup>3</sup>	4,0	$Al_2O_3$	<5

МАХ фаза је наносена HVOF поступком на цеви које су израђене од челика X10CrMoVNb9-1, табела 3.2.

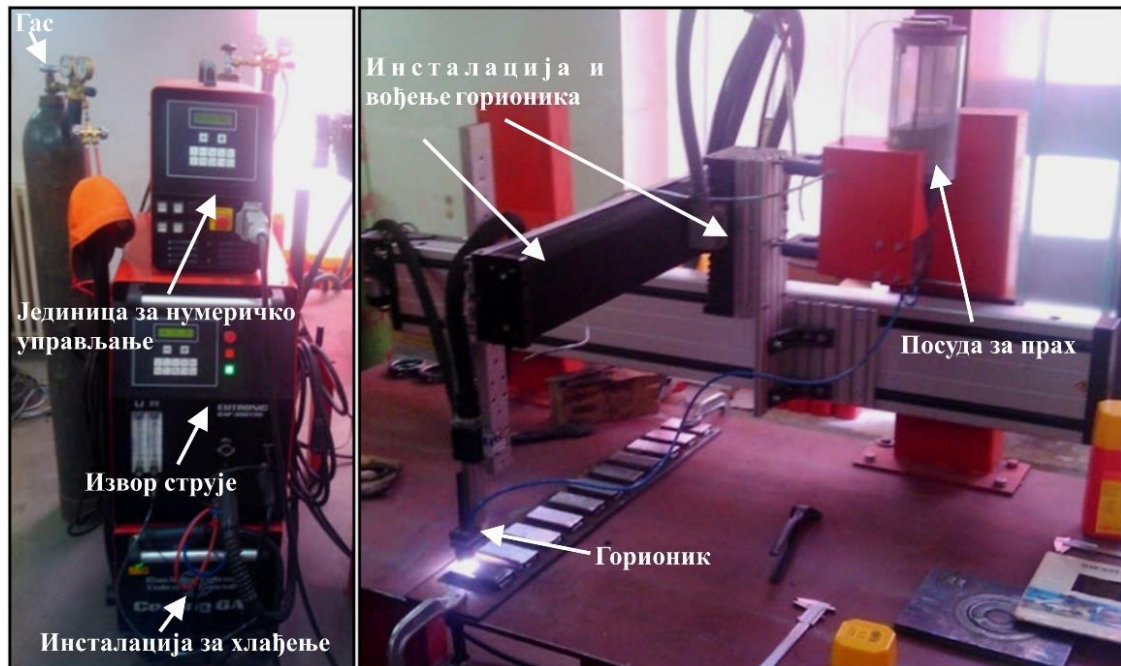
### 3.1.3. Поступци наносења превлака

#### 3.1.3.1. Наваривање плазмом (РТА)

Наваривање плазмом (РТА) је изведено за први и други део експеримента помоћу уређеја EuTronic Gap 3001 DC, произвођача Castolin Eutectic, слика 3.1. Уређај је повезан са јединицом за нумеричко управљање гориоником, којом је обезбеђено контролисано кретање горионика у три правца, као и одржавање константне дужине лука током наваривања.

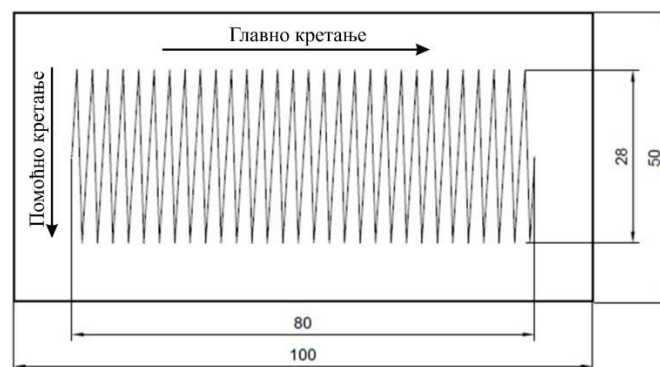
Припрема основног материјала за РТА наваривање и за први и други део експеримента се састојала из:

- припајања узорка за плочу димензија 200x800x6 mm у циљу спречавања појаве деформација, због мале дебљине плоча основног материјала
- брушења површине узорка до металног сјаја ради уклањања површинских нечистоћа, оксида, итд. у циљу бољег везивања превлака.



Слика 3.1. Уређај за РТА наваривања са јединицом за нумеричко управљање

За први експеримент превлака 316L је нанета на укупно 5 узорака при чему је јачина струје варирана у опсегу од 80 - 120А, док су сви остали параметри остали непромењени, табела 3.6.



Слика 3.2. Шематски приказ кретања горњоника за први део експеримента

Наваривање је изведено у зони у којој је попречно кретање горњоника износило 28mm а дужина навара 80mm, слика 3.2. Процес наваривања извршен је континуално, без прекида, на свим узорцима.



Табела 3.6. Параметри процеса наваривања РТА за први део експеримента

Параметри процеса наваривања	Редни број узорка				
	I	II	III	IV	V
Јачина струје, А	80	90	100	110	120
Напон електричног лука, V	27,5				
Интензитет депоновања праха, g/min	35				
Гас за плазму	Ar				
Проток гаса за плазму, l/min	2				
Смеша заштитних гасова	95% Ar + 5% H <sub>2</sub>				
Проток заштитног гаса, l/min	15				
Проток носећег гаса, l/min	2,5				
Брзина кретања горионика у правцу дужине узорка, mm/s	0,6				
Брзина кретања горионика у правцу ширине узорка, mm/s	15				
Ширина зоне наваривања, mm	28				
Број пролаза	1				

За израду узорака за други део експеримента, односно за ерозионе тестове, наваривање РТА поступком је изведено са попречним кретањем ~94 mm и у дужини од ~98mm. За овај део експеримента РТА поступком је наварено укупно 21 узорак, од којих:

- 7 узорака са превлаком типа 316L,
- 7 узорака са превлаком типа WC/NiBSi и
- 7 узорака са превлаком типа FeCrC.

Процес наваривања извршен је континуално, без прекида, са нанетом дебљином превлаке од око 3mm на свим узорцима. За све три превлаке један узорак је употребљен за микроструктурна испитивања и испитивање тврдоће, док су остали еродирани.

Параметри нашошења превлака за други део експеримента су приказани у табели 3.7.

Табела 3.7. Параметри наношења превлака РТА поступком за 2. део експеримента

Параметри РТА наваривања	Додатни материјал		
	316L	WC/NiBSi	FeCrC
Јачина струје, А	68	70	95
Напон електричног лука, V	27,5	27,5	27,5
Интензитет депоновања праха, g/min	32	33	34
Гас за плазму	Ar	Ar	Ar
Проток гаса за плазму, l/min	2	2	2
Заштитни и носећи гас	95% Ar + 5% H <sub>2</sub>	95% Ar + 5% H <sub>2</sub>	95% Ar + 5% H <sub>2</sub>
Проток заштитног гаса, l/min	14	14	14
Проток носећег гаса, l/min	2,5	2,5	2,5
Брзина кретања горионика у правцу дужине узорка, mm/s	0,11	0,11	0,11
Брзина осциловања, mm/s	7	7	7
Ширина осциловања, mm	94	94	94

### 3.1.3.2. Метализација гасним пламеном са накнадним загревањем

За други део експеримента у циљу поређења са превлаком WC/NiBSi нанетом РТА поступком, израђено је и 7 узорка са превлаком типа WC/NiCrBSi нанете поступком гасно пламене металације са накнадним загревањем – топла металација. Ове две превлаке се у основи састоје од карбида волфрама у металној основи сличног састава, али их, поред ове сличности, одликују и неке разлике о којима ће касније бити реч. И у овом случају један од узорка је употребљен за карактеризацију превлаке док су остали еродирани.

Наношење превлака поступком гасно пламене металације је извршено уређајем CastoDyn 8000 фирме Castolin Eutectic. Припрема површине узорка за гасно пламену металацију је спроведена пескарењем, при чему је коришћен алуминијум оксид марке Brown Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, corundum F100 са радним притиском од 4bar. Оваква припрема је потребна код металације да би се повећала површинска храпавост узорка, односно контактна површина за везивање превлаке

за супстрат. Дебљина превлаке нанете поступком гасно пламене метализације код свих 7 узорак је износила око 1mm. У табели 3.8 приказани су параметри наношења превлака гасно пламеним поступком. Мерење температуре током накнадне термичке обраде је извршено ласерским мерачем температуре Trotec ВР21.

Табела 3.8. Параметри гасно пламене метализације за други део експеримента

Параметри метализације	Додатни материјал
Параметри гасно пламене метализације	WC/NiCrBSi
Притисак кисеоника, bar	4
Притисак ацетилена, bar	0,7
Удаљеност горионика од површине узорка, mm	150
Температура накнадне термичке обраде, °C	1040

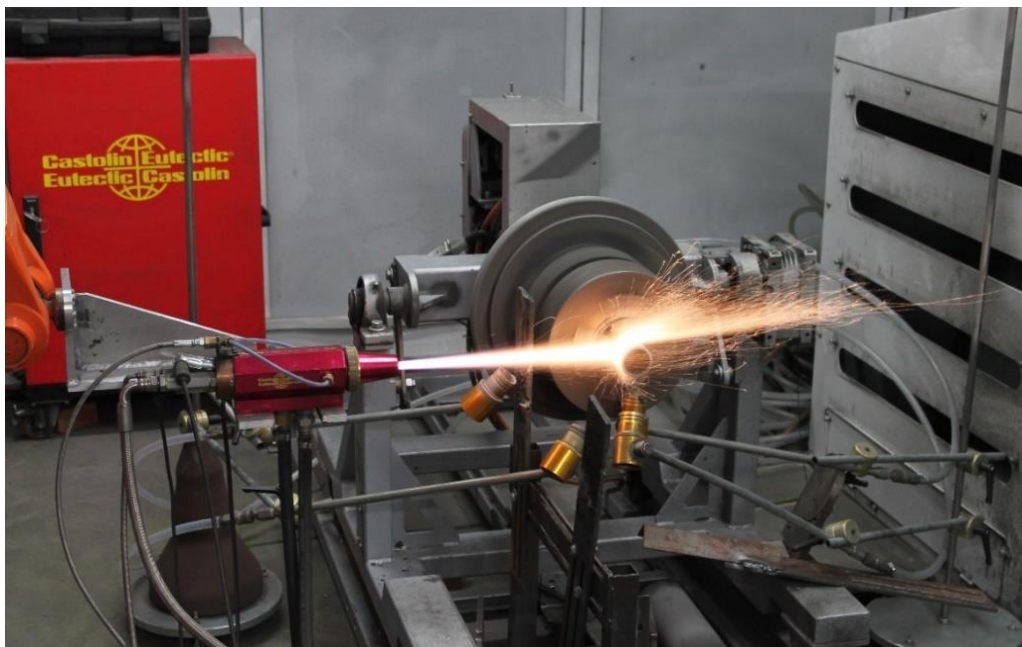
### 3.1.3.3. Метализација HVOF поступком

МАХ фаза типа  $Ti_2AlC$  као превлака је нанета HVOF поступком који као погонско гориво користи смешу керозина и кисеоника. Уређај CastoJet Kerosene 5 произвођача Castolin Eutectic, слика 3.3, је уређај треће генерације. Позиционер у коме се поставља цилиндрични узорак (цев) се ротира око своје осе задатом брзином, док се носач пиштоља помера хоризонтално, такође задатом брзином. Усклађеност кретања носача и горионика се постиже тако што се, подешава брзина наношења превлаке 0,9m/s за ширину превлаке од 12mm.

Као и код других поступака метализације и овде је била неопходна припрема површине супстрата пескарењем, које је извршено честицама алуминијум оксида (Brown  $Al_2O_3$  corundum F100, са притиском од 4 bar) са циљем чишћења површине и повећања површинске храпавости. Непосредно пре почетка метализације, додатни материјал у виду праха се сушио у пећи на температури од 150°C у трајању од 90min. У табели 3.9 дати су параметри процеса за наношење превлаке HVOF поступком.

Постоји ризик да се у процесу HVOF метализације, формирна превлака прегреје и да се одвоји од супстрата. Да би се ова појава избегла, односно да би се

успорило загревање превлаке, односно површинских слојева супстрата, користе се расхладне млазнице, које као расхладни флуид користе ваздух под притиском од 10bar и протоком од 800 l/min, табела 3.9.



Слика 3.3. Наношење МАХ фазе типа  $Ti_2AlC$  на X10CrMoVNb9-1 HVOF поступком

Табела 3.9. Параметри процеса HVOF метализације

Параметри процеса HVOF метализације	Вредност
Проток кисеоника, l/min	800
Проток керозина, l/min	0,43
Проток азота, l/min	15
Депонување праха, g/min	7,5
Брзина главног кретања *, o/min	503
Брзина помоћног кретања **, mm/s	67
Проток ваздуха за хлађење радног комада, l/min	1600
Удаљеност пиштоља од радне површине, mm	300
Број пролаза	450

\* - обртање р. ком., \*\* - праволинијско померање пиштоља паралелно са осом цеви (р. ком.)

### 3.2. Методе испитивања

Карактеризација додатног материјала и превлака за сва три експеримента је изведена методама које су наведене у табели 3.10.

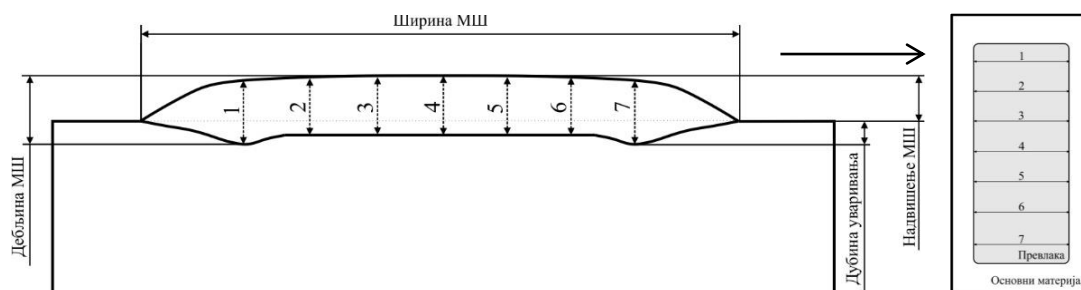
Табела 3.10. Распоред метода испитивања додатног материјала и превлака

Метода испитивања	Редни бр. експеримента		
	1. експеримент	2. експеримент	3. експеримент
Величина честица ДМ			х
Визуелна контрола	х	х	х
Макротврдоћа	х	х	
Микротврдоћа		х	
Оптичка микроскопија	х		
SEM		х	х
EDS		х	х
XRD		х	х
EDS мапирање елемената у превлакама			х
Ерозиони тест		х	

Одређивање величине честица. С обзиром да атест произвођача није садржао величину честица МАХТНАЛ 211<sup>®</sup> за овај прах одређивана је средња величина честица по запремини. Ово испитивање је изведено на уређају Mastersizer 2000 произвођача Malvern Instruments Ltd.

Визуелна контрола. Визуелна контрола са макро снимањем је извршена на свим узорцима, а код еродираних узорака визуелна контрола је урађена после теста ерозије. Димензиона контрола за први део експеримента је обухватила мерење дебљине у 7 пресека и ширине навареног слоја у 7 пресека према шемама на слици 3.4, док је код друга два експеримента мерена само дебљина превлаке.

Димензиона контрола је извршена на металографским узорцима читавањем са макро и микрофотографија.



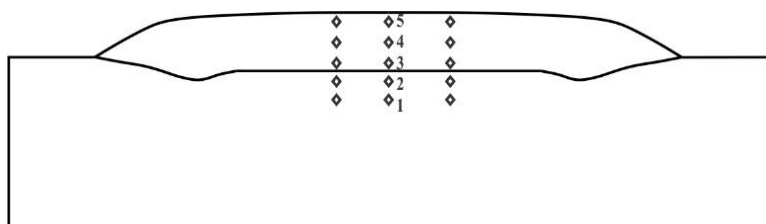
Слика 3.4. Шема мерних места за димензиону контролу за први део експеримента

Металографска испитивања оптичком микроскопијом. Металографска испитивања оптичком микроскопијом извршена су на узорцима из првог дела експеримента на светлосним микроскопу Carl Zeiss Jena, произвођача Metaval. Узорци су припремани на стандардни начин мокрым брушењем, полирањем и нагризањем. Мокро брушење је извршено SiC брусном хартијом финоће од 80 до 1000 на уређају Phoenix 4000, произвођача Buehler. Завршно полирање је извршено глиницом ( $Al_2O_3$ ) гранулације  $1\mu m$  у воденој суспензији. Као нагризајуће средство за основни метал коришћен је нитал (3%-тни раствор азотне киселине  $HNO_3$  у етил алкохолу), док је за превлаке коришћен раствор прикринске киселине у етил алкохолу (пикринска киселина 4%  $HCl$  + етанол).

Металографска испитивања скенирајућом електронском микроскопијом. Металографска испитивања су изведена и на скенирајућем електронском микроскопу и то: за други део експеримента коришћен је SEM JEOL JSM 5800LV, Tescan Vega 5130MM са EDS системом IncaPenta FETx-3 и SEM FEI Inspect S50 са EDS системом Bruker 630M којима је одређиван седам квантитативни састав превлака. Узорци за трећи део експеримента су испитивани на микроскопу SEM JEOL JSM 5800LV и на микроскопу SEM FEI Inspect S50 на коме је извршено и мапирање хемијских елемената у превлаци. Припрема узорка за металографска испитивања на SEM је извршена стандардном процедуром која је обухватала мокро брушење, полирање и нагризање 3% раствором нитала (у даљем тексту H1) за основни материјал и све превлаке, изузев 316L која је нагризана глицерегијом

(42% глицерола, 42% HCl, 16% HNO<sub>3</sub> - нагризање H<sub>2</sub>) [251]. Код узорака који садрже превлаке на бази никла извршено је и друго нагризање да би се јасније истакла структура превлаке - нагризање је вршено у раствору (50ml H<sub>2</sub>O+10g CuSO<sub>4</sub>+50ml HCl - H<sub>3</sub> нагризање). Узорци са МАХ фазом нису нагрисани.

Тврдоћа и микротврдоћа. Мерење тврдоће у попречном пресеку узорака за први део експеримента је изведено Викерсовом методом, на уређају ТП-7Р-1 произвођача Тосhгrивог са оптерећењем 9,807N у трајању 10s. Тврдоћа је мерена у 5 карактеристичних области по попречном пресеку узорка, слика 3.5 и то: 1-ОМ, 2-зона утицаја топлоте (ЗУТ), 3-метал шава (МШ) непосредно изнад линије стапања, 4-метал шава по средини дебљине превлаке и 5-метал шава у близини лица шава.



Слика 3.5. Мерење тврдоће - распоред мерних места узорака за 1. део експеримента

За други део експеримента тврдоћа је мерена Викерсовом методом на уређају Buehler Identamet Microindentation Hardness Tester (Model 1114) на исти начин као код прве серије узорака, са оптерећењем од 9,807N у трајању 10s, на пет мерних места у превлакама.

Мерење микротврдоће за узорке за други део експеримента извршено је викерсовом методом на уређају Buehler Micromet 5101 Vickers, са оптерећењем од 0,49N у трајању од 15s. Мерења су извршена на металографским узорцима и обухватила су зоне основног материјала, укључујући и ЗУТ, зону везивања превлаке уз основни материјал, као и још три мерења на извесном удаљењу од зоне везивања. Такође, мерена је микротврдоћа и карбида и основе у којој се налазе карбидне фазе у превлакама.

Рендгенско дифракциона анализа XRD. Фазни састав прахова као додатног материја извршена је рендгеноструктурном анализом помоћу уређаја Rigaku Ultima IV diffractometer произвођача Rigaku Co. Ltd., са  $\text{CuK}\alpha$  зрачењем ( $\lambda = 1,5406\text{\AA}$ ). Идентификација фаза извршена је помоћу програмског пакета DIFFRACTplus уз коришћење JCPDS (Internacional Centre for Diffraction Date) базе података. Снимање је извршено у опсегу углова  $2\theta$  од  $5^\circ$  до  $90^\circ$ , континуираним скенирањем брзином од  $0,02^\circ 2\theta/\text{s}$ .

### 3.2.1. Ерозиони тест

У циљу оцене ерозионе отпорности неких компонената термоелектрана изложених оштрим радним условима у овом експерименту спроведена су ерозиона испитивања са великим брзинама честица, знатно вишим од оних које предвиђају стандарди (нпр. ASTM G76-13).

Инсталација за испитивање је наменски прављена за овај експеримент, а као еродент коришћен је кварцни песак, слика 3.6. Сличне инсталације за испитивање ерозионе отпорности су користили и други истраживачи [252,253]. Инсталација се састојала од компресора, дела за складиштење и довод еродента, транспортних црева, пиштоља са млазницом, као и носача узорака и пиштоља са млазницом, слика 3.7. Основни задатак носача је да обезбеди константну удаљеност површине узорака од млазнице од 115 mm.

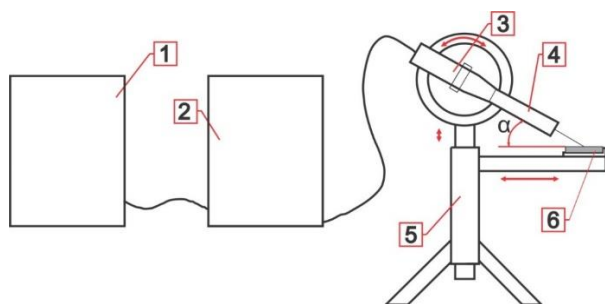
Током ерозионих испитивања брзина честица еродента је била блиска  $100\text{ m/s}$ , табела 3.11. Такође, у ерозионом тесту је обезбеђена велика концентрација честица еродента у струји флуида од  $50\text{ g/s}$ , што одговара реалним радним условима појединих компоненти [30].

Мерен је губитак масе превлаке за брзину честица од  $100\text{ m/s}$  у функцији угла наструјавања еродента од  $20^\circ$ ,  $30^\circ$  и  $45^\circ$ , као и за угао наструјавања од  $20^\circ$  и за брзине од 92, 100 и  $109\text{ m/s}$ . Наведена испитивања су изведена за констатно време од 120s.

Такође, мерено је и време потребно до потпуног одношења превлака са супстрата на једном месту за угао од  $20^\circ$  и брзину  $109\text{ m/s}$  (у тренутку одношења целе дебљине превлаке са супстрата заустављано је испитивање).



Сва испитивања су изведена на собној температури. Збирни преглед параметара испитивања је приказан у табели 3.11.



Слика 3.6. Шематски приказ ерозионог теста: 1) компресор, 2) еродент, 3) пиштољ, 4) млазница, 5) носач, 6) узорак;  $\alpha$  – угао наструјавања

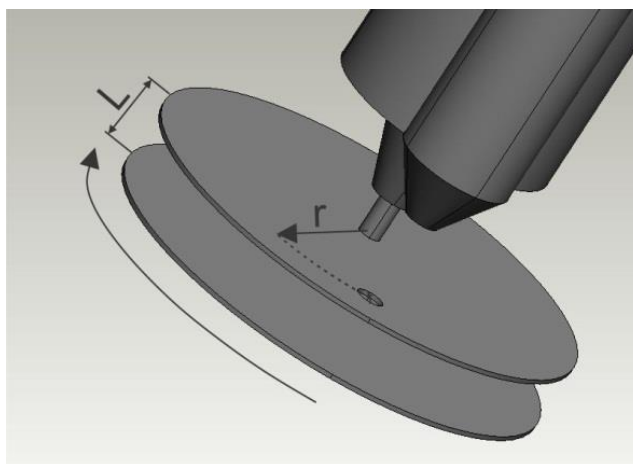
Слика 3.7. Део инсталације пре ерозионог теста

Табела 3.11. Параметри ерозионог теста

Параметар	Вредност		
Брзина честица – средња вредност, m/s	92	100	109
Угао наструјавања еродента, °	20	20, 30, 45	20
Врста еродента	кварцни песок (SiO <sub>2</sub> )		
Средња величина честице еродента, mm	0,33		
Потрошња еродента, g/s	50		
Носећи гас	Ваздух		
Пречник млазнице, mm	10		
Растојање између врха млазнице и узорка, mm	115		
Време еродирања узорка, s	120/до одношења превлаке		
Температура, °C	22 (±2)		

Брзина честица еродента је контролисана подешавањем радног притиска на уређају за довод еродента. Брзина честица еродента, у зависности од радног притиска, је измерена методом дуплог диска [7,254]. На слици 3.8 шематски је приказан инсталација која је направљена и коришћења за мерење брзине честица. Инсталација се састојала из два круто везана диска (горњи и доњи диск) на

растојању  $L=50\text{mm}$ , вратила, уређаја који обезбеђује обртно кретање дискова са дефинисаном брзином од  $n=410/\text{s}$ , уређаја за довод еродента и млазнице пречника  $d=10\text{mm}$ . На горњем диску је израђен отвор пречника  $12\text{mm}$  на растојању  $r=37\text{mm}$  од осе диска. На растојању од  $115\text{mm}$  од површине доњег диска и истом растојању од осе диска као и отвор на горњем диску постављена је млазница.



Слика 3.8. Шематски приказ склопа за мерење брзине честица методом дуплог диска

Одређивање брзине честица се изводи испитивањем у две фазе. У првој фази дискови се не окрећу и честице песка које излазе из млазнице континуално еродирају површину доњег диска пролазећи кроз отвор док не формирају видљиви траг ерозије. У другој фази дискови се обрћу и честице песка периодично пролазе кроз отвор на горњем диску и делују на површину доњег диска, формирајући други траг са фазним померајем. Растојање између трагова ерозије  $S$  на доњем диску зависи од растојања између дискова  $L$ , броја обртаја дискова у секунди  $n$ , удаљености од осе диска  $r$ , као и брзине честица  $v$ . Растојање доњег диска од млазнице је идентично растојању испитиваних узорака током ерозионог теста ( $115\text{mm}$ ). Средња брзина честица  $V$ , је одређена према изразу (1):

$$V = \frac{2\pi r n L}{S} \quad (1)$$

Измерене вредности растојања  $S$  су за притиске 3, 4 и 5bar износиле 5,14, 4,75 и 4,36mm респективно, а израчунате вредности брзина честица су приказане у Табели 3.11, са осталим релевантним параметрима ерозионог теста.

#### 4. РЕЗУЛТАТИ ИСПИТИВАЊА И ДИСКУСИЈА

Додатни материјали коришћени за израду узорака за сва три дела експеримента, односно за све три технике наношења (РТА, ТМ и HVOF), су у облику праха и то:

1. За први део експеримента прах типа 316L за израду навара РТА поступком. Навари су нанети са 5 различитих јачина струје за исти напон, и остале непромењене параметре за свих 5 узорака: количина депонованог материјала у јединици времена, брзина наваривања, удаљеност плазма горионика од површине основног материјала, попречно кретање плазма горионика, протока заштитног и гаса за плазму.
2. За други део експеримента:
  - прах типа 316L за израду превлака РТА поступком - 7 узорака са јачином струје од 68 А,
  - прах типа WC/NiBSi за израду превлака РТА поступком - 7 узорака са јачином струје од 70А,
  - прах типа FeCrC за израду превлака РТА поступком - 7 узорака са јачином струје од 95А,
  - прах типа WC/NiCrBSi за израду превлака ТМ поступком - 7 узорака.
3. За трећи део експеримента МАХ фаза типа  $Ti_2AlC$  (МАХТНАЛ 211<sup>®</sup>) за израду превлака HVOF поступком.

У оквиру овог рада спроведена су истраживања методама које су дате у плану експеримента, табела 3.10. Прво је извршена карактеризација прахова додатних материјала, а затим су приказани резултати испитивања превлака.

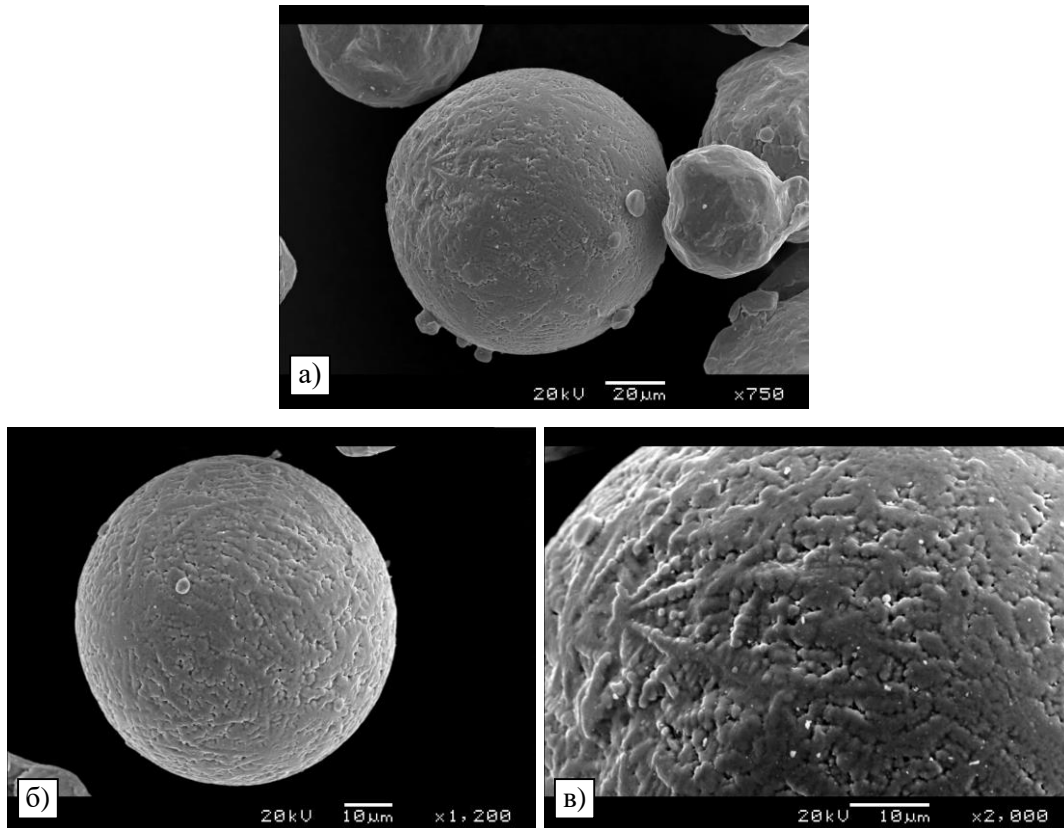
## 4.1. Карактеризација додатног материјала

### 4.1.1. Карактеризација додатног материјала за превлаке нанете РТА поступком и поступком гасно пламене метализације

На сликама 4.1-4.4 приказане су морфологије прахова који су коришћени као додатни материјал за наношење превлака које су нанете на узорке РТА поступком или поступком гасно пламене метализације, док је на слици 4.5 приказана рендгеноструктурна анализа (XRD) прахова WC/NiBSi, WC/NiCrBSi и FeCrC.

Честице праха легура 316L, FeCrC, NiBSi и NiCrBSi, слике 4.1-4.4, су углавном сферне морфологије која је последица добијања ових прахова процесом атомизације [247-250]. Сфере, слике 4.1-4.3, имају у највећој мери правилан облик, компактне су, имају дендритну структуру и у њима се уочава порозност. Порозност и дендритна структура су најмање уочљиве код честица праха легуре NiCrBSi. Код праха 316 L очекује се да има аустенитну структуру са малим уделом  $\delta$  - ферита [247], с обзиром на њен састав (према Шефлеровом дијаграму микроструктура ове легуре је аустенитна са  $\delta$  - феритом, а удео ферита расте са порастом односа  $C_{req}/Ni_{eq}$ ).

У праховима из групе метал-композита, који у свом полазном саставу већ имају карбидну фазу WC/NiBSi и WC/NiCrBSi, слике 4.2 и 4.3, уочава се присуство карбидне фазе неправилног облика која се јасно разликује од честица металне основе.

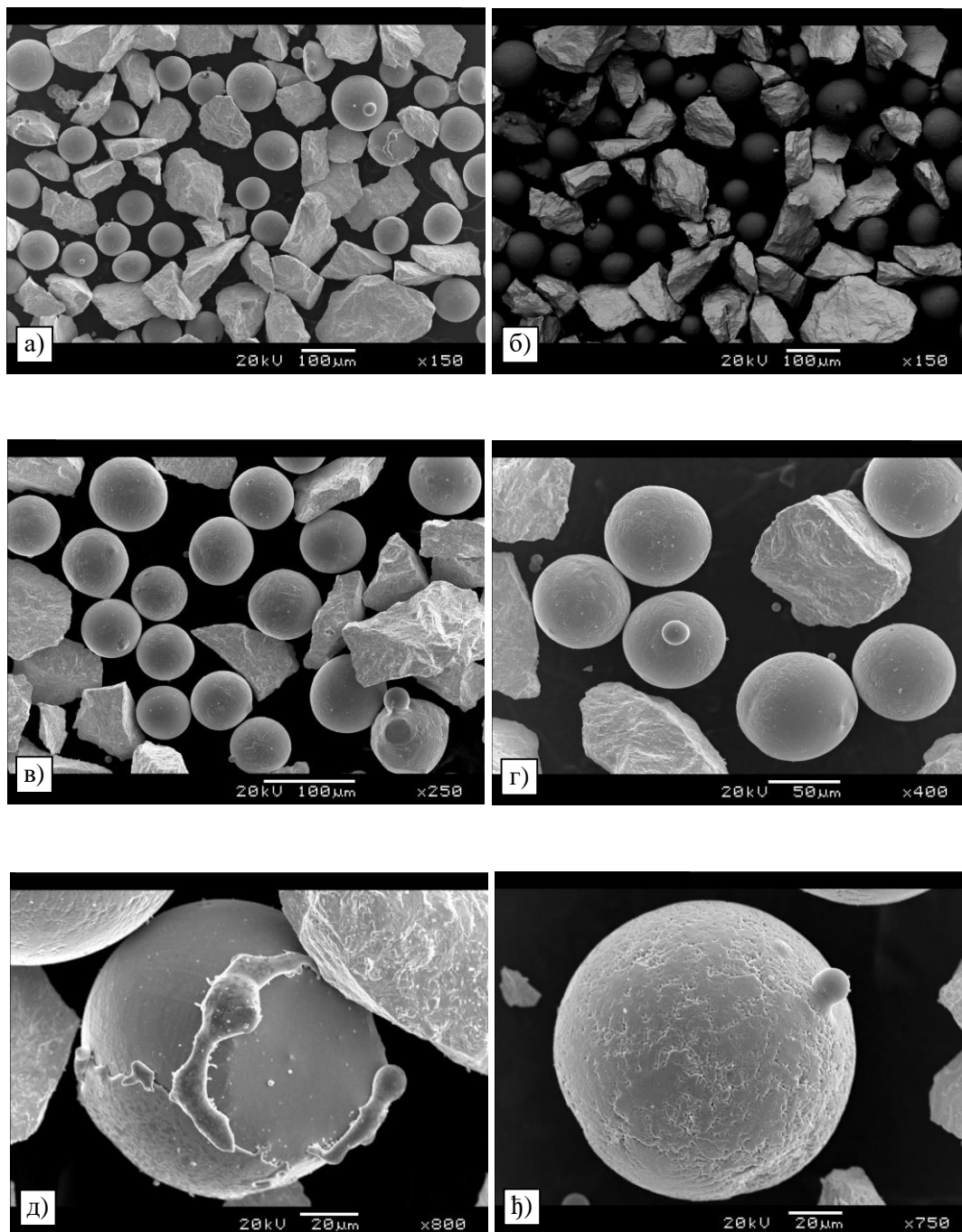


Слика 4.1. SEM. SE. Честице праха додатног материјала 316L  
(величина честица 32-125 $\mu\text{m}$ )

Карбидна фаза код WC/NiBSi је заправо еутектоид WC-W<sub>2</sub>C кога, према спецификацији произвођача, има ~60% у додатном материјалу и који је добијен ливењем и дробљењем. Рендгеноструктурном анализом је идентификовано постојање оба карбида на бази волфрама у праху WC/NiBSi, слика 4.5а. У процесу производње циљ је да се постигне што већи удео WC фазе у еутектоиду WC-W<sub>2</sub>C због више температуре разлагања, што је могуће остварити само за садржај угљеника већи од 3,8 мас.% и мањи од 4,5% због могућности издвајања угљеника, слика 2.7 [255].

Карбид типа W<sub>2</sub>C има већу склоност ка разлагању у процесу наваривања и неповољно утиче на дуктилност карбида јер са порастом садржаја W<sub>2</sub>C расте кртост и карбида и основе у којој се раствара, па је стога он мање пожељан у карбидној фази. Због начина израде, добијене честице су неправилног, угластог облика и у њима се јасно уочава густа, слојевита структура која је последица

ливења, слика 4.2. Код ових честица може да се очекује издвајање графита у њиховој морфологији [256] што у овом случају није уочено.



Слика 4.2. SEM. SE. BSE (б). Честице додатног материјала WC/NiBSi, карбиди типа еутектикума  $W_2C$ -WC и NiBSi основа (величина честица 63-180μm)

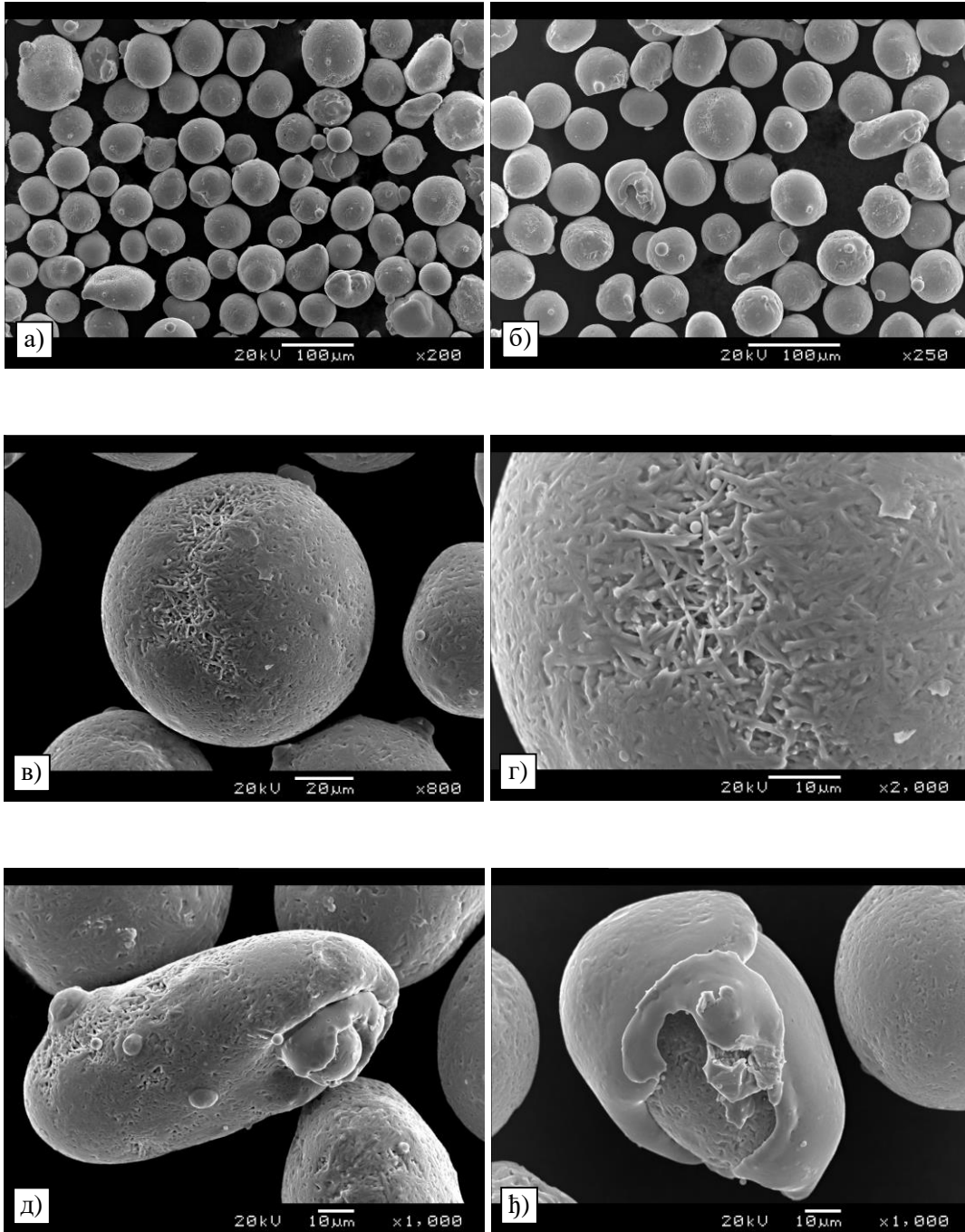
Карбидна фаза код WC/NiCrBSi такође је неправилног, угластог облика, али за разлику од еутектоида WC-W<sub>2</sub>C, ови карбиди имају порозну структуру због начина њихове израде, слика 4.4б, односно процеса синтеровања у примарној мекој основи кобалта. Неправилни угласти облик ових честица се добија и накнадним дробљењем после синтеровања. Рендгеноструктурном анализом потврђено је присуство само карбида типа WC у праху, слика 4.5а.

Услед различитог садржаја легирајућих елемената (C, Cr, B, Si и Fe) у основи се формирају различите фазе [81,83]. Генерално бор и силицијум у овим легурама се понашају као дезоксидатори и формирају бориде који штите од даље оксидације активне елементе у легурама. У легурама које не садрже хром као нпр. NiBSi формирају се бориди типа N<sub>3</sub>B и силициди Ni<sub>3</sub>Si, што је и идентификовано рендгеноструктурном анализом овог праха, слика 4.5а. Количина издвојених фаза највероватније зависи од односа Ni:B:Si као и садржаја осталих легирајућих елемената [257].

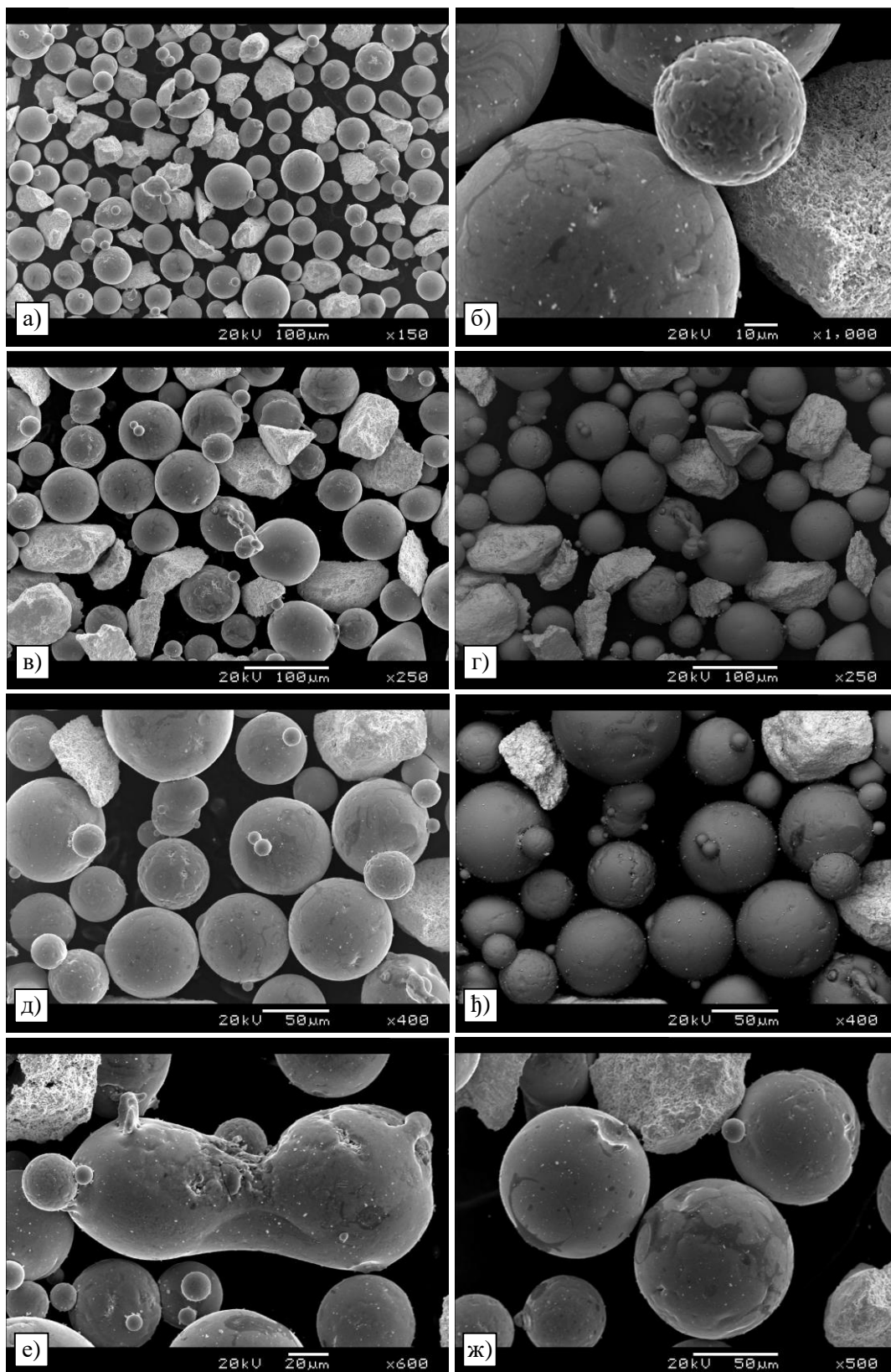
Додатком веће количине хрома у хемијски састав прахова, никл има већи афинитет да гради честице на бази хрома типа Ni<sub>3</sub>Cr, слика 4.5б у односу на честице на бази силицијума типа Ni<sub>3</sub>Si. Генерално, хром у легурама NiCrBSi повећава тврдоћу, јер је склон да гради врло тврде честице карбида и борида, а присуство хрома у основи подстиче веће издвајање борида Ni<sub>3</sub>B, слика 4.5б. Основа NiCrBSi која садржи око 15% Cr би требала да је релативно тврда. Код ове легуре бор и силицијум утичу и на снижење температуре топљења што помаже да се током накнадног загревања лакше истопе површински слојеви и тиме обезбеде ујадначеније особине превлаке [255].

Код честица праха легуре FeCrC дендритна структура је изражена. Честице су сферног или сфероидног облика, слика 4.3. Код ове надеутектичке легуре у саставу праха идентификован је низ карбида на бази хрома типа Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> и Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, као и сложених карбида типа Cr<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>C и M<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, слика 4.5в, што се може и очекивати с обзиром на висок садржај хрома.

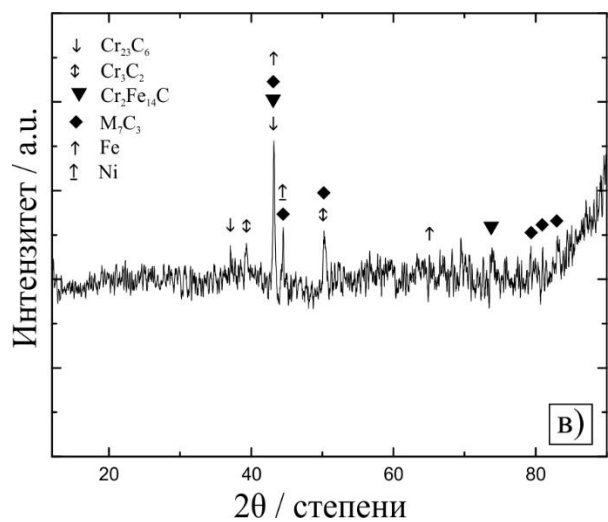
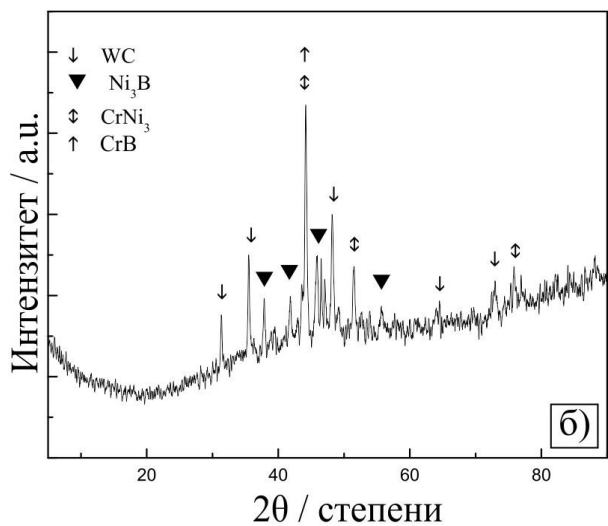
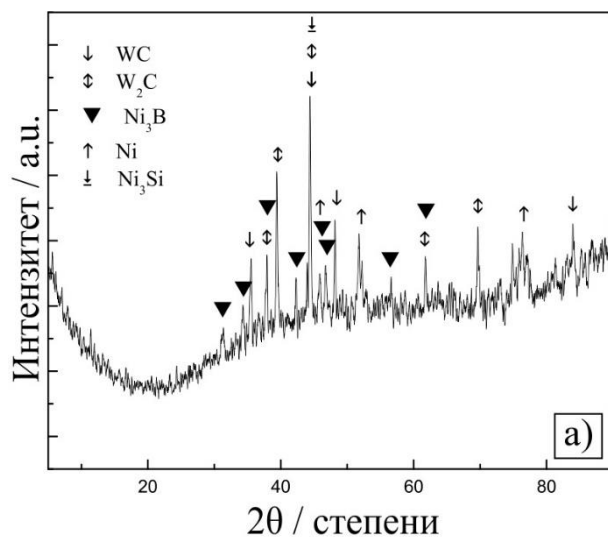




Слика 4.3. SEM. SE. Честице праха додатног материјала FeCrC  
(величина честица 50-150 $\mu$ m)



Слика 4.4. SEM. SE. BSE (г,ж). Честице праха додатног материјала WC/NiCrBSi карбиди типа WC (синтеровани у примарној основи Co) и NiCrBSi основа (величина честица 50-150μm)



Слика 4.5. Рендгенски дифрактограми праха:  
 а) WC/NiBSi, б) WC/NiCrBSi, в) FeCrC

#### 4.1.2. Карактеризација праха MAXTHAL 211<sup>®</sup>

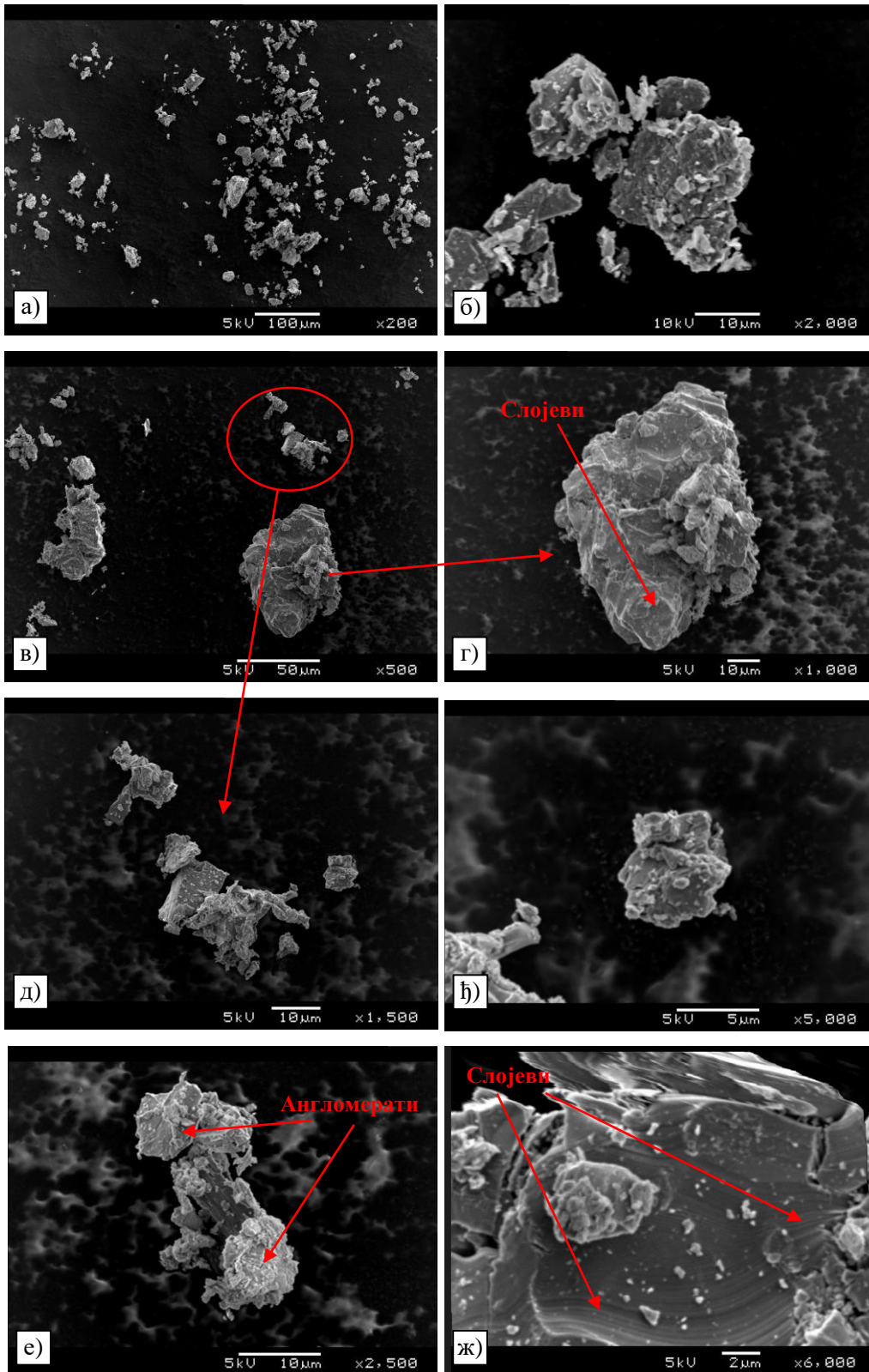
На слици 4.6 приказане су морфологије праха MAXTHAL 211<sup>®</sup> који је коришћен као додатни материјал за наношење превлаке типа Ti<sub>2</sub>AlC.

Прах се састоји из два карактеристична типа честица: англомерата који је састављен из више малих честица чије величине могу бити мање од 1 $\mu$ m, слика 4.6в, и компакне честице која имају слојевиту структуру типичну за MAX фазе 4.6а и 4.6г.

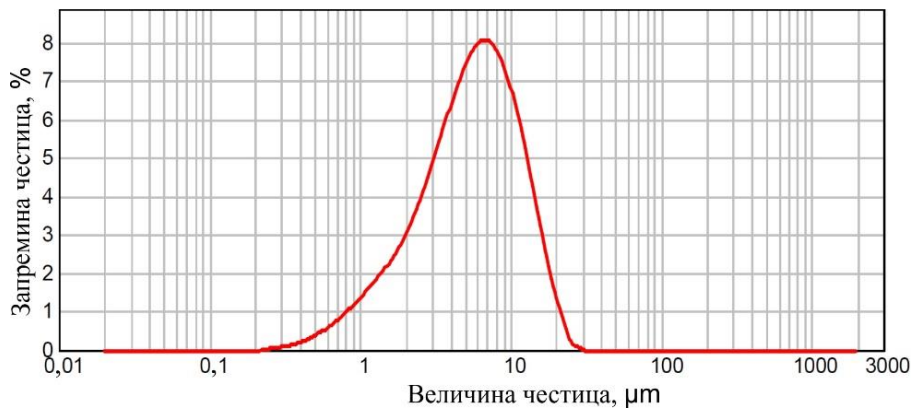
Расподела величине честица по запремини је приказана на слици 4.7, на којој се види да је величина честица од 0,2 до 30 $\mu$ m. Како је прах врло нехомоген по величини честица, слика 4.6, највећи запремински удео у праху имају честице величине од 2 до 20 $\mu$ m, слика 4.7. Анализирани прах, слика 4.7 због велике неједначености у величини честица није најпогоднији за депоновање јер се у оваквим случајевима очекује постизање неуниформности у дебљини превлаке.

Средњи масени пречник запреминске расподеле који износи 5,552 $\mu$ m указује на то да је 50% има величину мању од ове вредности, док 10% честица има мању вредност од 1,592 $\mu$ m и 10% има већу вредност од 12,975 $\mu$ m. За расподелу честица по запреминском уделу одступање прорачунских података од експерименталних је 0,39%. Запремински средњи пречник или средњи пречник масеног момента представља усредњену вредност пречника свих честица и износи 6,568 $\mu$ m. Површински средњи пречник, пошто су честице разуђене површине износи 3,378 $\mu$ m [258].

Највећи број прахова који је коришћен код HVOF уређаја, којим је планирано наношење MAX фазе у виду превлаке, је био гранулације веће од 15 $\mu$ m што обезбеђује да не дође до запушења у систему довода додатног материјала. С обзиром на малу количина доступне MAX фазе, и њену гранулацију, слика 4.7, просејавањем би се добила врло мала количина честица величине преко 15 $\mu$ m која би била довољна да се реализује експеримент, па је прах коришћен са гранулацијом са којом је набављен.

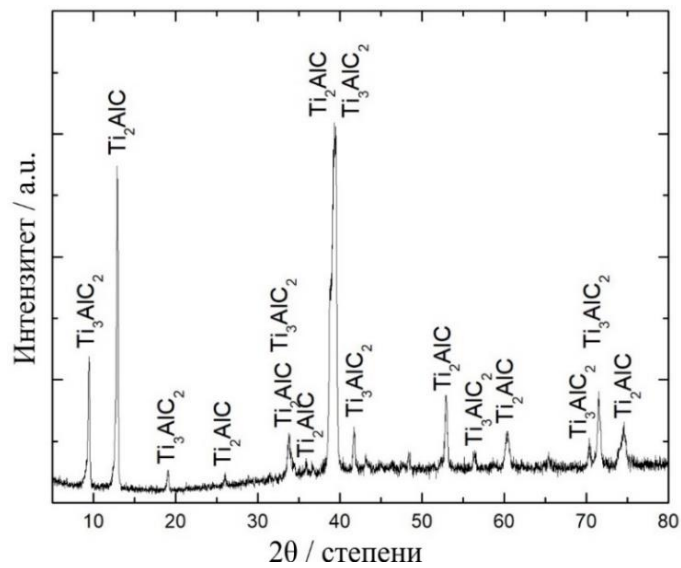


Слика 4.6. SEM. SE. Прах МАХТНАL 211®



Слика 4.7. Расподела честица по запреминском уделу

На слици 4.8 приказани су резултати рендгенско дифракционе анализе овог праха где се поред фазе  $Ti_2AlC$  уочава и присуство фазе  $Ti_3AlC_2$ .



Слика 4.8. Рендгенски дифрактограм праха MAXTHAL 211<sup>®</sup>

## **4.2. I део експеримента - испитивање утицаја јачине струје на карактеристике навареног слоја 316L нанетог поступком плазма наваривања**

### 4.2.1. Димензиона контрола метал шави и одређивање степена мешања

На узорцима на којима је РТА поступком нанета превлака типа 316L, са различитим јачинама струје, слика 4.9, извршена су мерења основних димензија шави на припремљеним попречним пресецима шави у ненагриженом стању, слика 4.10. Треба напоменути да су навари изведени без значајнијих грешака типа прслина и да се само на узорку изведеном са јачином од 110А уочавају поре на самом почетку навара чија појава је највероватније последица тренутно недовољне заштите на почетку процеса.

Распоред мерних места мерења дебљине шави, надвишења, ширине шави и дубине уваривања је приказан на скици на слици 3.4, док су резултати извршених мерења приказани у табели 4.1.

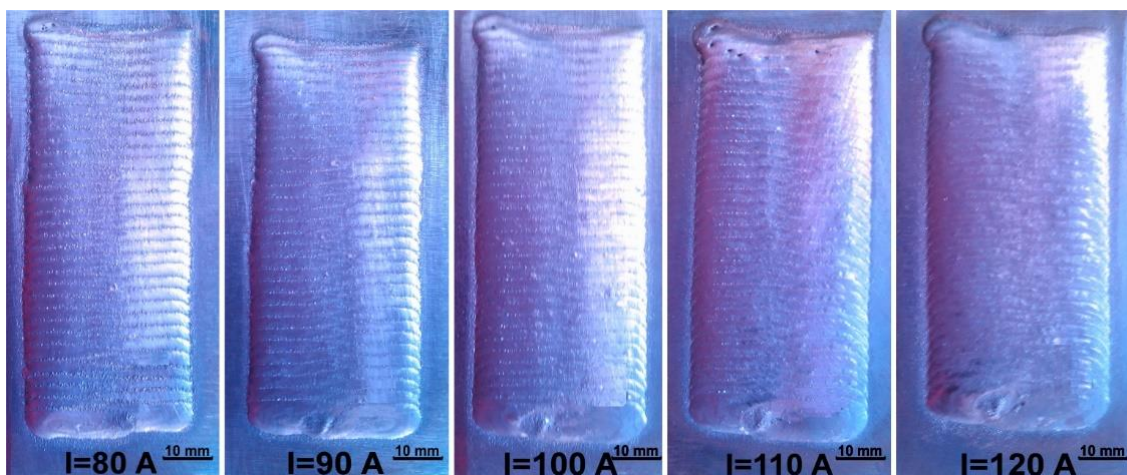
Мерењем дебљине превлака је констатовано да се са променом јачине струје дебљина нанетог слоја веома мало мења, као и надвишење чије се вредности крећу у интервалу од 1,62 до 1,76mm.

Због очекиване промене дубине уваривања са јачином струје, дијаграмски је приказана ова зависност на слици 4.11. Такође, дијаграмски је приказана и уочена промена ширине шави са променом јачине струје, слика 4.12.

Горионик током кретања, непосредно пре промене смера, слика 3.2, има брзину једнаку нули. Последица таквог кретања, односно заустављања, је већи унос топлоте у том тренутку, односно већи унос топлоте дуж ивица навара. Због заустављања у кретању, дуж ивица навара се депонује већа количина додатног материјала у односу на средину навара, што доводи до тога да ширина наварених слојева буде већа од ширине зоне стварног попречног кретања горионика, и линеарно се мења са јачином струје, слика 4.12. За јачину струје од 80А просечна ширина навареног слоја је већа од ширине стварног попречног кретања (осциловања) за 5,43mm, док је при највећој употребљеној јачини струје од 120А

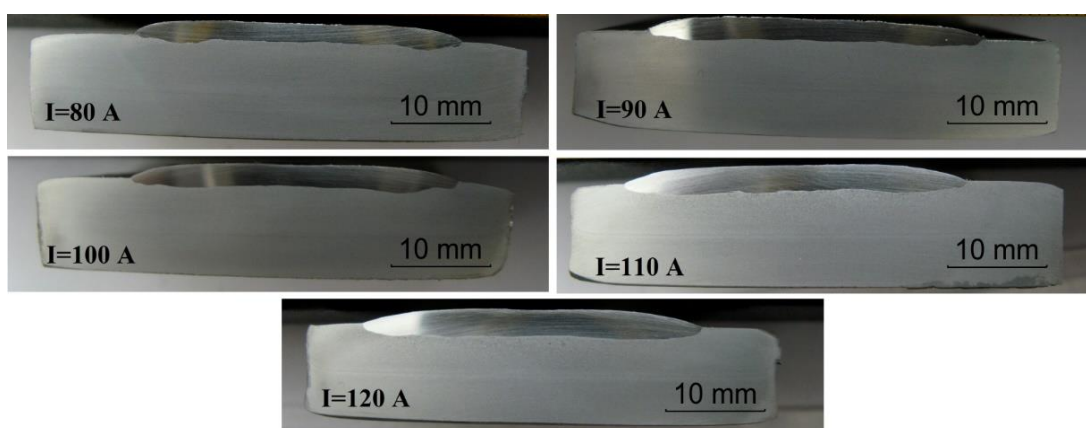


ширина навареног слоја већа за 8,3mm. Из дијаграма зависности јачине струје и ширине навареног слоја је могуће одредити колико треба да буде попречно кретање горјоника за унапред дефинисану ширину шава.



Слика 4.9 Узорци добијени наваривањем превлаке 316L РТА поступком са различитим јачинама струје

Нешто већа дубина уваривања постигнута је у близини подужних крајева навара, због нешто већег уноса топлоте у тим зонама што представља локални ефекат. Са порастом јачине струје расте дубина уваривања, али та зависност није линеарна, слика 4.11.



Слика 4.10. Попречни пресек узорака са превлаком 316L за различите јачине струје



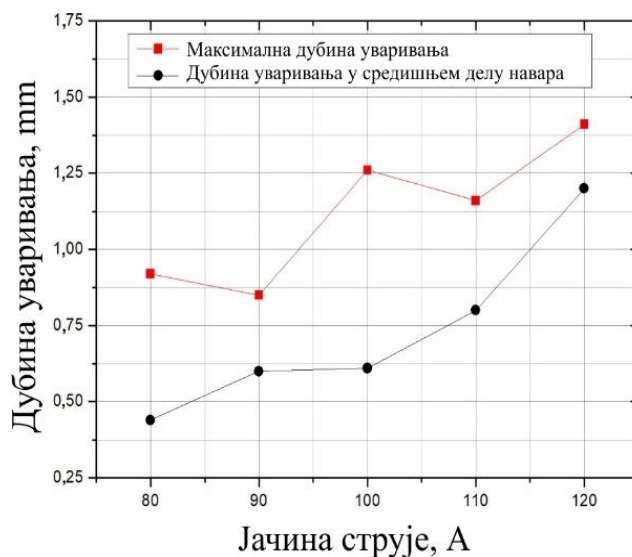
Табела 4.1. Димензиона контрола навареног слоја узорака

Узорак	Димензија, mm	Мерна места према скицама на сликама 4.4							Ср. вр.	Степен мешања, %
		1	2	3	4	5	6	7		
I=80 A	дебљина МШ	2,49	2,02	2,10	2,08	2,11	2,13	2,36	2,18	26,1
	надвишење МШ	1,63	1,74	1,70	1,64	1,71	1,71	1,44	1,65	
	ширина МШ разлика **	32,75	33,13	33,42	33,26	33,73	33,83	33,91	33,43 5,43	
	дубина уваривања	0,86	0,28	0,40	<b>0,44*</b>	0,40	0,42	<b>0,92</b>	-	
I=90 A	дебљина МШ	2,55	2,52	2,49	2,40	2,38	2,17	2,28	2,40	33,1
	надвишење МШ	1,70	1,92	1,92	1,80	1,86	1,63	1,48	1,76	
	ширина МШ разлика **	31,99	32,99	33,68	34,02	34,24	34,47	34,91	33,76 5,76	
	дубина уваривања	<b>0,85</b>	0,60	0,57	<b>0,60</b>	0,52	0,54	0,80	-	
I=100 A	дебљина МШ	2,32	2,60	2,35	2,26	2,34	2,45	2,73	2,44	37,4
	надвишење МШ	1,46	1,71	1,76	1,65	1,64	1,70	1,47	1,62	
	ширина МШ разлика **	33,83	34,31	34,67	34,77	34,76	34,87	35,27	34,64 6,64	
	дубина уваривања	0,86	0,89	0,59	<b>0,61</b>	0,70	0,75	<b>1,26</b>	-	
I=110 A	дебљина МШ	2,65	2,6	2,74	2,54	2,44	2,66	2,73	2,62	38,6
	надвишење МШ	1,49	1,64	1,68	1,74	1,76	1,65	1,59	1,65	
	ширина МШ разлика **	33,87	34,58	35,02	35,48	35,44	35,79	35,78	35,14 7,14	
	дубина уваривања	<b>1,16</b>	0,96	1,06	<b>0,80</b>	0,68	1,01	1,14	-	
I=120 A	дебљина МШ	2,75	2,95	3,08	2,96	3,04	3,19	2,92	2,98	47,3
	надвишење МШ	1,56	1,77	1,84	1,76	1,86	1,78	1,58	1,74	
	ширина МШ разлика **	35,53	36,19	36,57	36,52	36,25	36,42	36,55	36,29 8,29	
	дубина уваривања	1,19	1,18	1,24	<b>1,20</b>	1,18	<b>1,41</b>	1,34	-	

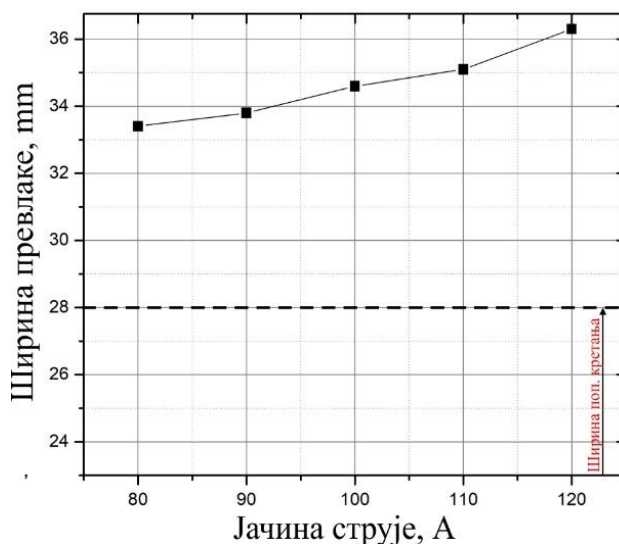
\*подебљане су вредности дубине уваривања у средини шави и максимална вредност; \*\* разлика у односу на попречно кретање које је износило 28 mm

Степен мешања који је постигнут при наваривању различитим јачинама струје је одређен према обрасцу приказаном на слици 2.10. На слици 4.13 приказана је зависност степена мешања од јачине струје. Степен мешања који је остварен у овом експерименту је знатно изнад вредности карактеристичних за РТА поступак без попречног кретања [259] као последица наваривања са попречним кретањем. Ово је битан податак јер већи степен мешања доводи и до веће промене хемијског састава навареног слоја у односу на хемијски састав додатног материјала, тако да се са попречним кретањем мора рачунати да је потребна већа дебљина слоја превлаке (више слојева) да би се оствариле потребне

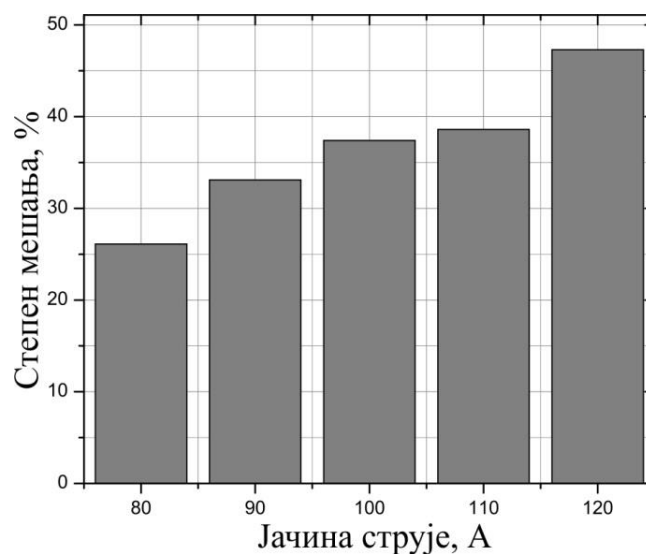
особине превлаке. Ово практично значи да се заваривањем без осциловања плазма наваривањем могу да обезбеде потребне особине превлаке са мањом дебелином превлаке, међутим, предност попречног кретања је знатно већа брзина наваривања, посебно код већих површина.



Слика 4.11. Зависност дубине уваривања од јачине струје наваривања за превлаке 316L



Слика 4.12. Зависност ширине навареног слоја превлаке 316L од јачине струје

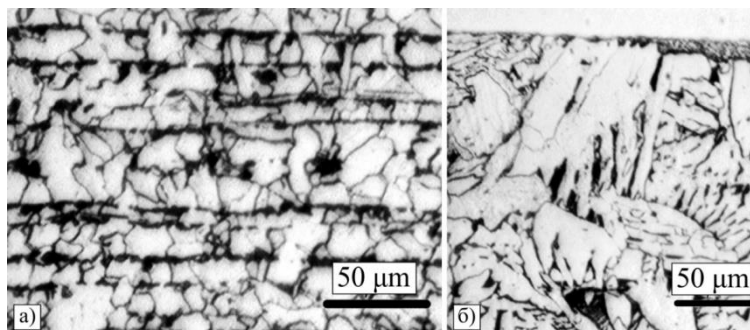


Слика 4.13. Степена мешања у функцији од јачине струје за превлаку 316L

#### 4.2.2. Металографска испитивања оптичком микроскопијом

Микроструктурна испитивања навара класе 316L су обухватила испитивања свих зона навара и основног материјала и ЗУТ-а.

Карактеристичан изглед микроструктуре основног материјала и ЗУТ-а за узорак који је добијен јачином струје од 80А је приказан на сликама 4.14 и 4.15. Основни материјал има феритно перлитну структуру, док се у ЗУТ-у у непосредној близини зоне стапања уочава крупнозрна структура. Ширина ЗУТ-а расте са унетом топлотом, односно са јачином струје.



Слика 4.14. Микроструктура ОМ и ЗУТ-а 80А



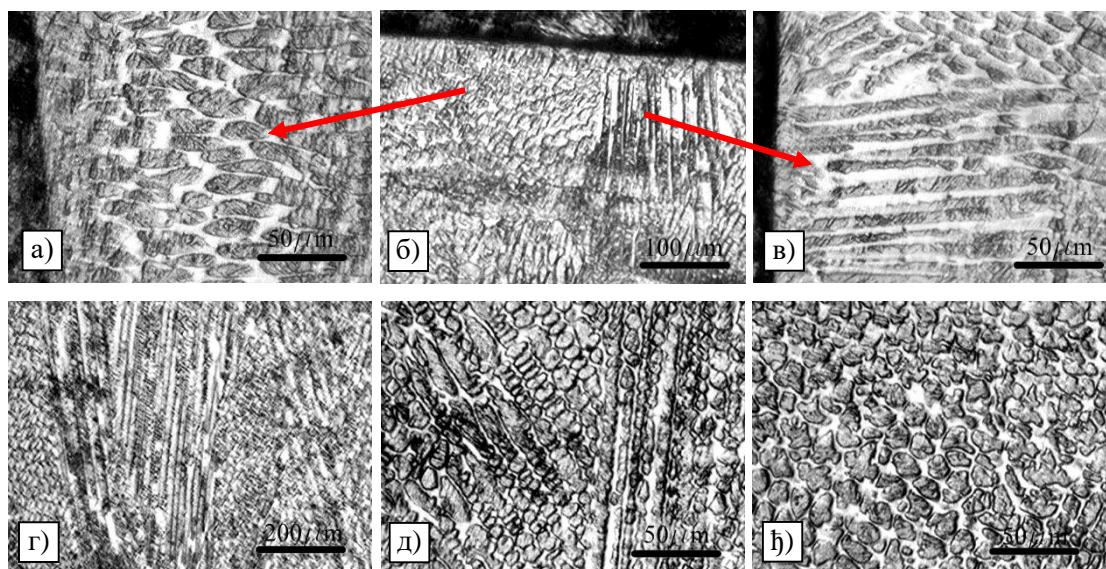
Слика 4.15. Микроструктура ЗУТ-а узорка навареног са јачином струје  $I=80A$

Микроструктуру узорака чине аустенитна зрна са фином ћелијском структуром која је последица брзине хлађења током очвршћавања метал шави. Током наглог хлађења постоје услови за развој неравнотежних фаза, односно међућелијско издвајање  $Mo$ ,  $Cr$  и  $Si$  и стварање неравнотежног еутектичког ферита ( $\delta$  ферит), [260,261].

Код већег уноса топлоте ћелијска структура је израженија. Величина ћелија није уједначена и разликује се на површини где се уочава и усмерени раст зрна у функцији правца одвођења топлоте, слике 4.16-4.20.

Микроструктура превлаке типа 316L у различитим зонама за свих 5 узорака је приказана на сликама 4.16-20. Код превлака се уочава да се уз саму зону стапања формира полигонална аустенитна структура која прераста у дендритно ћелијску како се удаљавамо од основног материјала, уз промену величине дендрита за различите јачине струје односно унету топлоту, слике 4.16-20 [156,262,263].

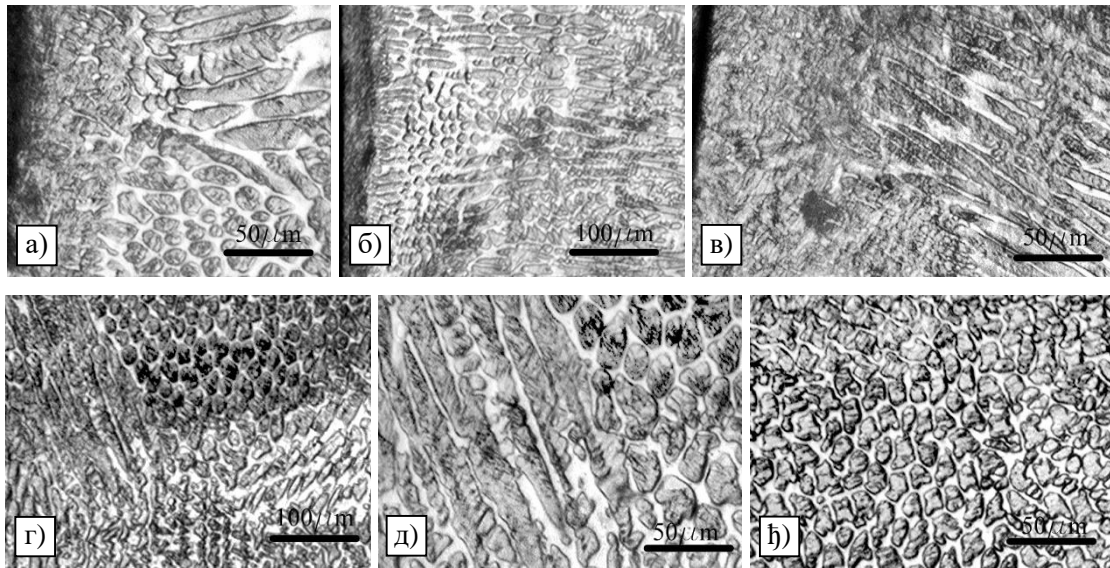
Из Шефлеровог дијаграма може да се одреди да се за ову легуру очекује занемарљива количина ове фазе ( $<5\%$ ). Однос еквивалената садржаја хрома и никла у саставу челика ( $Cr_{eq}/Ni_{eq}$ ) одређује количину  $\delta$ -ферита у метал шави и у овом случају он износи око 1,42.



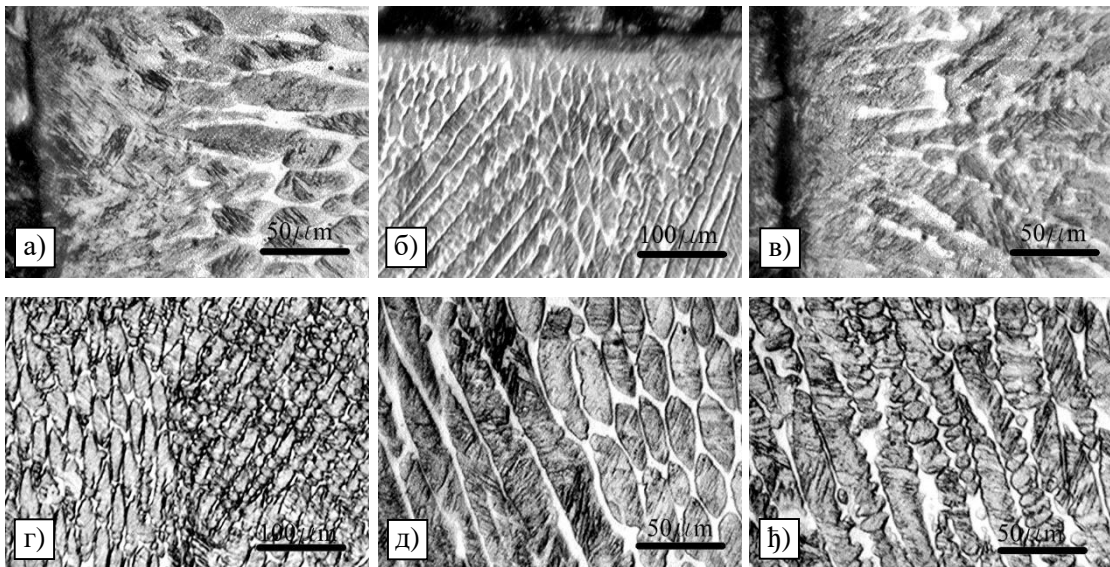
Слика 4.16. Микроструктура превлаке I=80A

Код челика 316 L, чисто аустенитна структура може да се очекује за однос  $Cr_{eq}/Ni_{eq} < 1,3$  [260]. У нашем случају овај однос износи 1,42 што нам даје индикацију да је очвршћавање довело до формирања аустенитно феритне структуре по секвенци очвршћавања  $L \rightarrow L+\delta \rightarrow L+\delta+\gamma \rightarrow \gamma+\delta$  [260]. Код мањих брзина хлађења  $\delta$ -ферит се трансформише у аустенит, међутим код већих брзина хлађења, као у овом случају код очвршћавања и хлађења метал шави добијеног са већим јачинама струје, он остаје присутан у формираној микроструктури. У зони везивања због мешања, локално опада садржај хрома и никла у легури а расте садржај угљеника - падом хрома и никла расте могућност појаве ферита, али пораст угљеника стабилише аустенит много више тако да се у зони везивања очекује занемарљива количина  $\delta$ -ферита без обзира на брзину хлађења.

У зонама изнад зоне везивања, на довољном удаљењу, где је садржај угљеника нижи постоје услови за формирање мартензита према Шефлеровом дијаграму, што се уочава делимично на слици 4.19 и у већој мери на слици 4.20.



Слика 4.17. Микроструктура превлаке I=90A

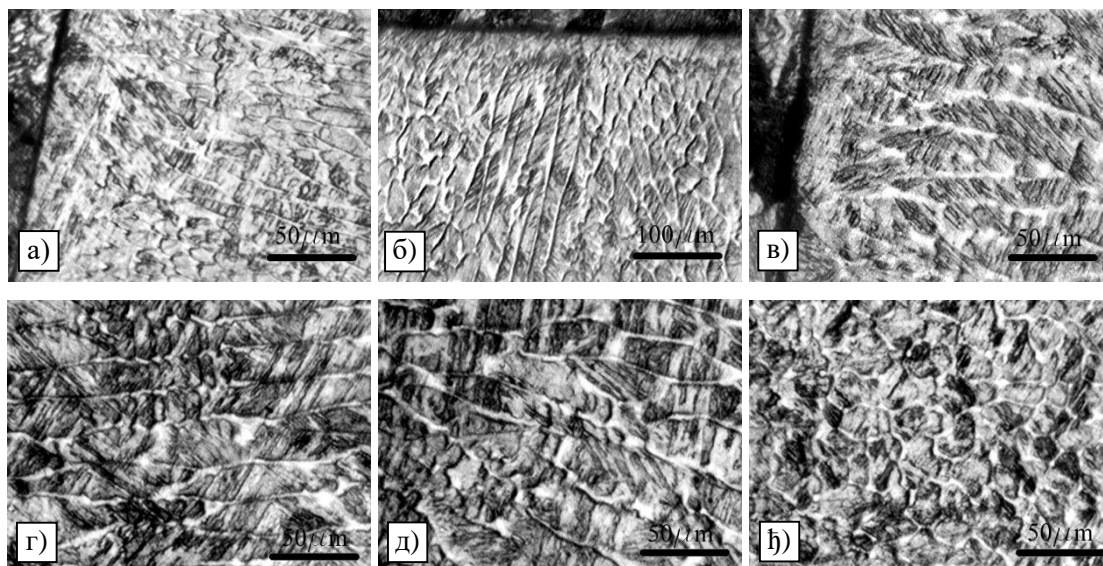


Слика 4.18. Микроструктура превлаке I=100A

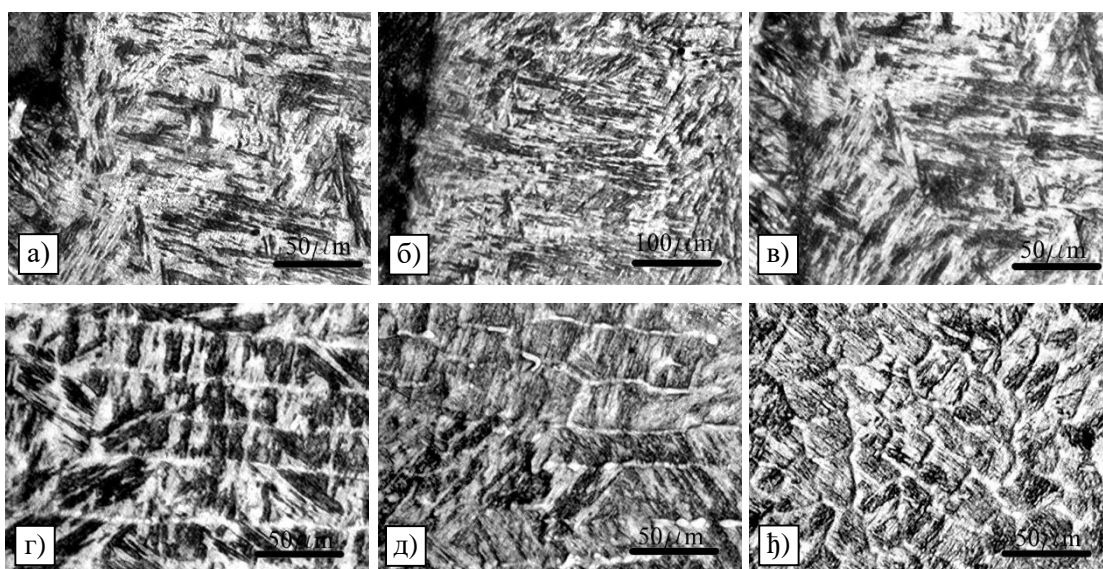
Са металографских снимака одређивана је ширина ћелија у зони испод врха превлаке. Према резултатима испитивања утицаја јачине струје који су приказани на слици 4.21, повећањем јачине струје приближно линеарно се повећава и дебљина ћелија. Са порастом јачине струје, због пораста уноса топлоте, али и због ниже топлотне проводљивости легуре 316L, формира се грубља дендритна структура која значајно мења особине и тврдоћу превлаке.



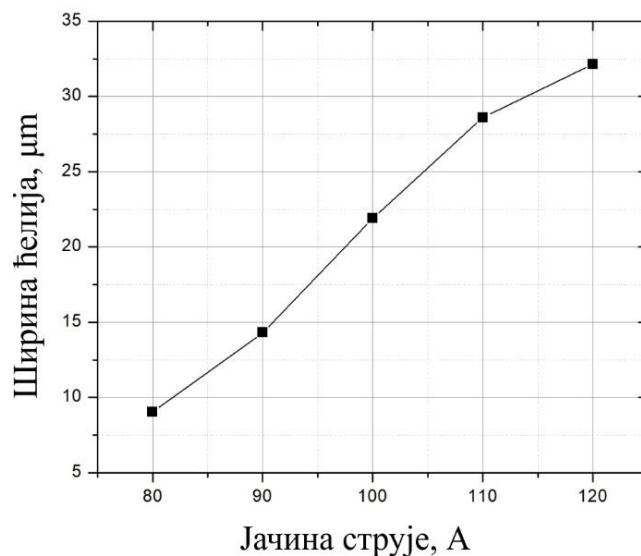
Ефекат мешања и унета топлота директно утичу на формирано међућелијско растојање.



Слика 4.19. Микроструктура превлаке I=110А



Слика 4.20. Микроструктура превлаке I=120А



Слика 4.21. Зависност ширине ћелија од јачине струје наваривања

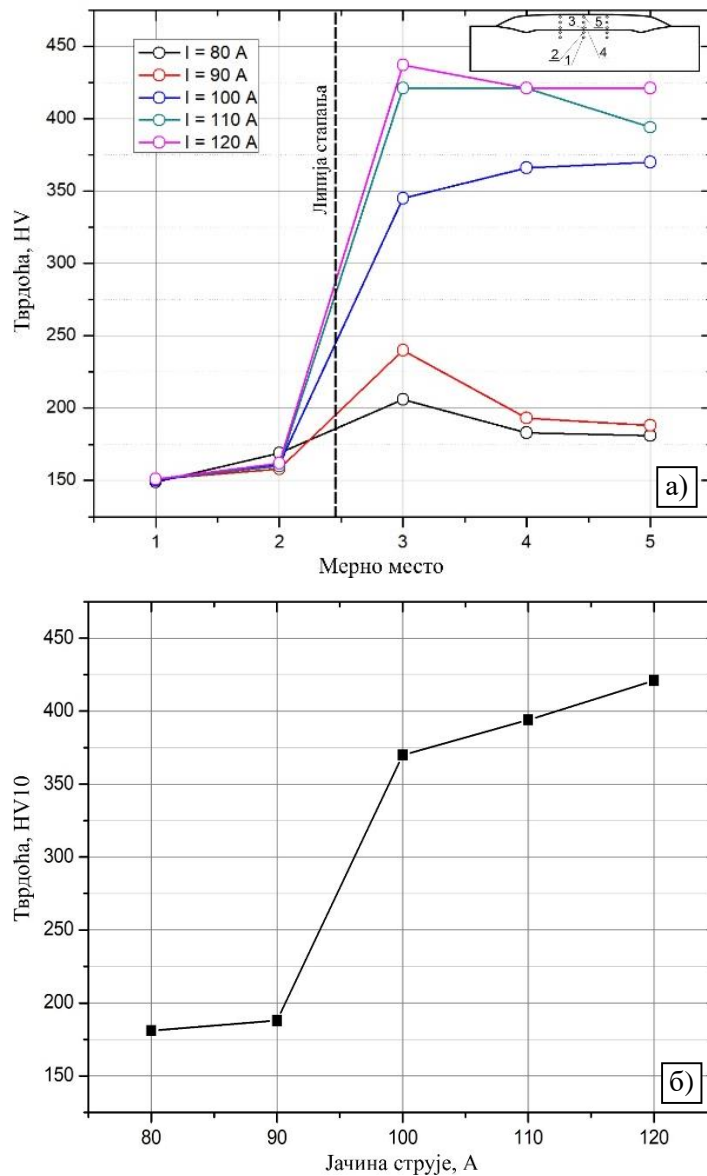
#### 4.2.3. Мерење тврдоће

Тврдоћа узорака који су садржали навар класе 316L добијен различитим јачинама струје је мерена у пет тачака на три мерна места, према скици са слике 3.5, а резултати мерења тврдоће, заједно са средњим вредностима, су приказани у табели 4.2, док је на слици 4.22 приказана промена средњих вредности тврдоће по попречном пресеку узорка. Према декларацији произвођача тврдоћа ове легуре треба да се креће око 170HV, међутим постигнуте су значајно више вредности пре свега због мешања, али и могућег издвајања Мо, Cr и Si у мејудендритном простору, као и појаве мартензита због већих брзина хлађења.

Тврдоћа основног материјала (ОМ), тачка 1, и зоне утицаја топлоте (ЗУТ), тачка 2, слика 4.22 практично једнака за свих пет узорака упркос различитим јачинама струје, односно различитом уносу топлоте. Иако се очекује појава већих вредности тврдоће у ЗУТ-у који је добијен са већим уносом топлоте, у овом случају то није забележено због тога што је ширина ЗУТ-а много мања од дијагонале отиска. Мало изнад линије стапања (тачка 3, слика 4.22) је измерена највећа вредност тврдоће код свих узорака, јер је у овој зони постигнуто највеће мешање основног и додатног материјала. За јачине струје 100А и више забележен је велики пораст тврдоће у свим зонама превлаке (у тачки 3 је то око 140HV за промену струје од 90 на 100А). Са даљим растом јачине струје ове промене су



мање. Присутне разлике у вредностима измерене тврдоће су последица различитог уноста топлоте (недовољно, оптимално и прекомерно), дифузионих процеса који се одигравају при различитим брзинама као и различитим брзинама хлађења, што се неповратно рефлектује на микроструктуру превлаке и заостале напоне у њој. Ово све указује на то да за јачине струје од 100А и више, у једном слоју није могуће постићи квалитет превлаке који одговара саставу и особинама 316L.



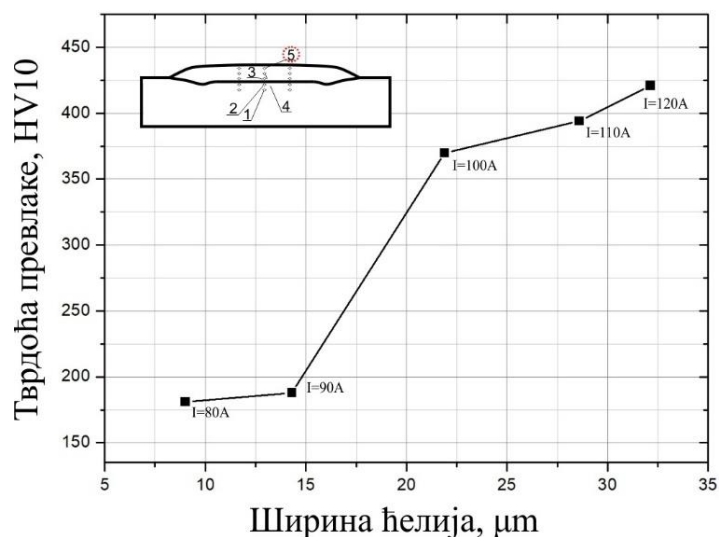
Слика 4.22. Измерене вредности тврдоће превлаке: а) измерена тврдоћа у 5 тачака, б) тврдоћа у врху превлаке (тачка 5)

Табела 4.2. Резултати мерења тврдоће у функцији јачине струје

Јачина струје		Мерно место				
		1	2	3	4	5
I=80A	HV10	143, 158, 146	163, 162, 155	221, 247, 252	185, 179, 185	186, 183, 174
	HV10sr	149	160	240	183	181
I=90A	HV10	154, 157, 142	156, 147, 172	200, 213, 206	203, 197, 179	167, 193, 205
	HV10sr	151	158	206	193	188
I=100A	HV10	155, 149, 145	156, 161, 165	322, 338, 374	364, 379, 354	377, 358, 376
	HV10sr	150	161	345	366	370
I=110A	HV10	139, 154, 160	164, 163, 152	417, 419, 428	432, 420, 410	400, 397, 386
	HV10sr	151	160	421	421	394
I=120A	HV10	151, 147, 156	159, 160, 163	440, 432, 439	424, 422, 418	411, 427, 425
	HV10sr	151	161	437	421	421

У зони одређивања величине ћелија мерена је и тврдоћа превлаке (мерно место број 5, слика 4.22). Дијаграмски је приказана и зависност тврдоће од ширине ћелија постигнута за различите јачине струје, слика 4.23.

Са порастом јачине струје, због пораста уноса топлоте, али и због ниже топлотне проводљивости легуре 316L, формира се грубља дендритна структура која значајно мења особине и тврдоћу превлаке (очекивана тврдоћа је 170HV). Ефекат мешања и унета топлота директно утичу на формирано међућелијско растојање.



Слика 4.23. Зависност тврдоће превлака у мерној тачки 5 од ширине ћелија

Уочен је посебан значај дијаграма на сликама 4.22б и 4.23, који повезују микроструктурне параметре са лако мерљивим величинама као што је јачина струје или неки други параметри заваривања и тврдоћу за коју је развијен низ поступака за њено одређивање без разарања. Мерењем тврдоће у површинским слојевима могуће је посредно, семиквантитативно одређивање микроструктуре која је постигнута за одређену јачину струје. Овај податак омогућује корекцију параметара заваривања са циљем постизања жељених особина превлаке, али и сталну, једноставну проверу резултата наваривања мерењем тврдоће на лицу места.

### **4.3. II део експеримента – понашање превлака 316L, WC/NiBSi, FeCrC, и WC/NiCrBSi у екстремним условима ерозије**

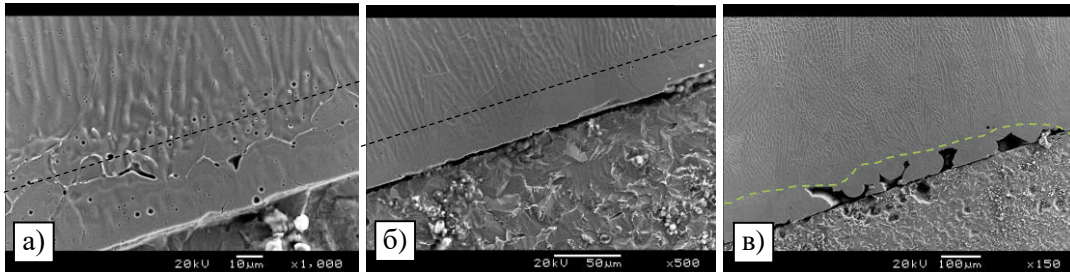
#### **4.3.1. Микроструктура превлака**

Микроструктурна карактеризација припремљених узорака са превлакама извршена је на SEM микроскопу (видети поглавље 3.2), а микрофотографије са описом карактеристичних детаља су приказане у наставку текста.

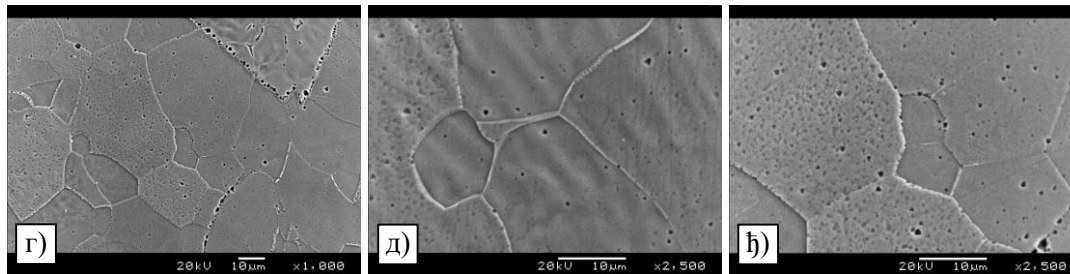
##### **4.3.1.1. Превлака 316L**

На слици 4.24 је приказан детаљ ћелијско дендритне структуре неједначене по величини, настале у условима хлађења током наношења превлаке 316L. Генерално структура превлаке је таква да се у зони уз основни материјал издвојила полигонална аустенитна зрна, док се у остатку превлаке издвајала фина ћелијска дендритна структура са ћелијама издуженим у правцу хлађења (нормално на површину) или еквиаксијалним у локалним зонама. Осим ћелијске структуре, у превлаци 316L су присутне и дендритне области које су последица споријег хлађења, слика 4.21а. Код челика, као што је легура 316L [261], у границама ћелија издваја се и мала количина  $\delta$ -ферита (слика 4.21б), у количини

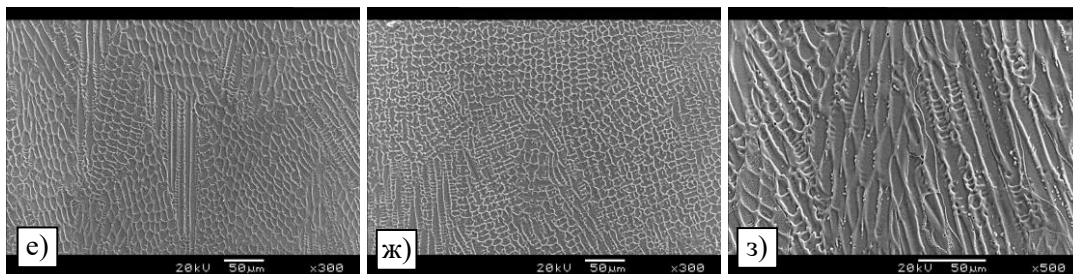
која је одређена саставом основе, слика 4.25г. Нагризање извршено пикралом истакло је карбидну структуру у интердендритној области, на границама аустенитног чврстог раствора и ситне области  $\delta$ -ферита.



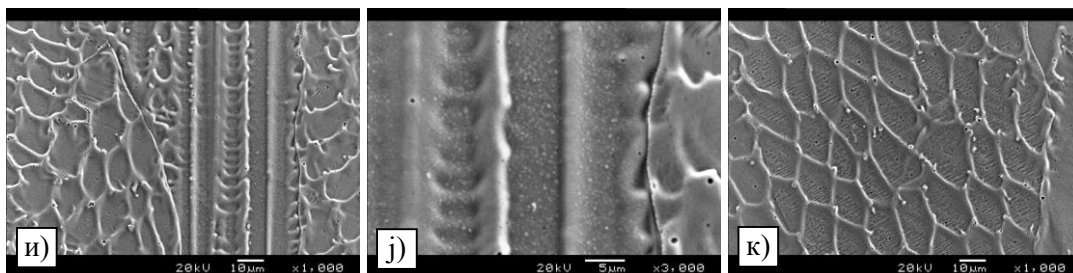
Превлака у зони везивања са ОМ просечна дебљина слоја везивања 30  $\mu\text{m}$



Полигонална аустенитна зрна у близини ОМ



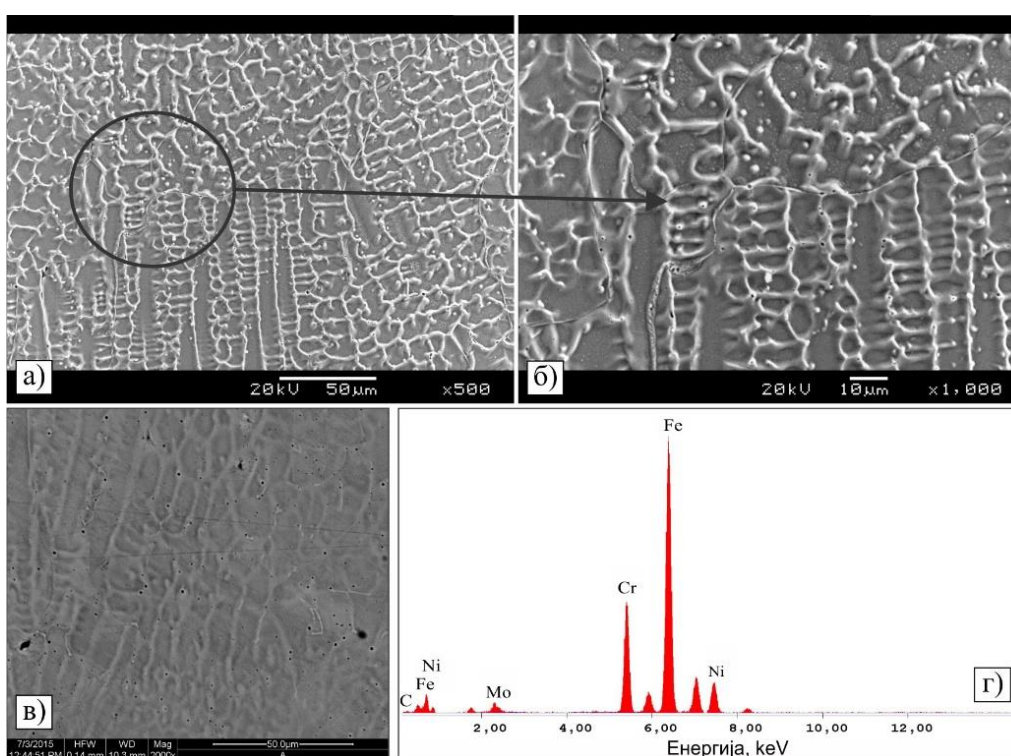
Дендритна ћелијска структурас превлаке



Издужена и еквиаксијална подручја у МШ

Слика 4.24. SEM. Превлака 316L (нагризање H2)

Појава зоне полигоналног аустенита је последица процеса мешања током наношења превлаке, и повећаног садржаја железа. Последица мешања је и нешто смањен удео издвојених карбида у овој зони, иако су они још увек присутни и видљиви по границама зрна, слика 4.24г-д. У првим тренуцима наношења превлаке, на местима где је након припреме заостао одређени број страних честица, унета енергија може делом да се апсорбује и од стране тих честица, тако да није довољна за потпуно топљење честица праха 316L по целој запремини, стварајући шупљине између њих, слика 4.24а-в [255].

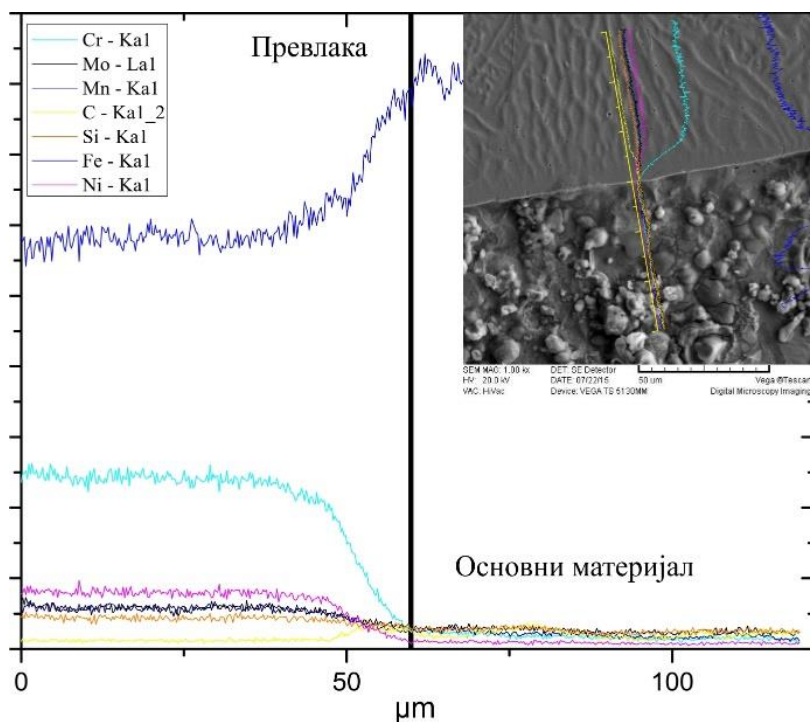


Слика 4.25. SEM и EDS анализа превлаке типа 316L: а -в) дендритна ћелијска структура, г) EDS анализа зоне са слике а); (нагризање H2) [164]

Табела 4.3. Резултати EDS анализе превлаке типа 316L

Мерно место	Хемијски елемент, мас %				
	C	Mo	Cr	Fe	Ni
Зона 1	1,67	2,85	16,99	67,03	11,47

Резултати EDS анализе показују да су области у дендритно ћелијској структури богате карбидима на бази хрома и да садрже молибден, слика 4.25 и табела 4.3. Резултати EDS анализе превлаке (слика 4.25г) указују да је, чак и са овако релативно високим степеном мешања, хемијски састав превлаке веома сличан хемијском саставу додатног материјала пре наношења на основни материјал, слика 4.21г. Из тога се може закључити да је ефекат мешања основног и додатног материјала видљив у веома уској зони изнад линије стапања (~0,25mm), односно да су мешањем само у уској зони промењени структура и карактеристике превлаке. Линијском EDS анализом елемената у правцу основни материјал-превлага 316L су регистровани Fe, Cr, Ni, Mo, Si, C и Mn, слика 4.26. На дијаграму на слици 4.26 може да се уочи јасна граница основни материјал-метал шава на којој значајно опада садржај хрома, никла и осталих легирајућих елемената из превлаке (који су у основном материјалу само примеса) а расте садржај железа.



Слика 4.26. Линијска анализа у правцу превлага–ОМ за 316L

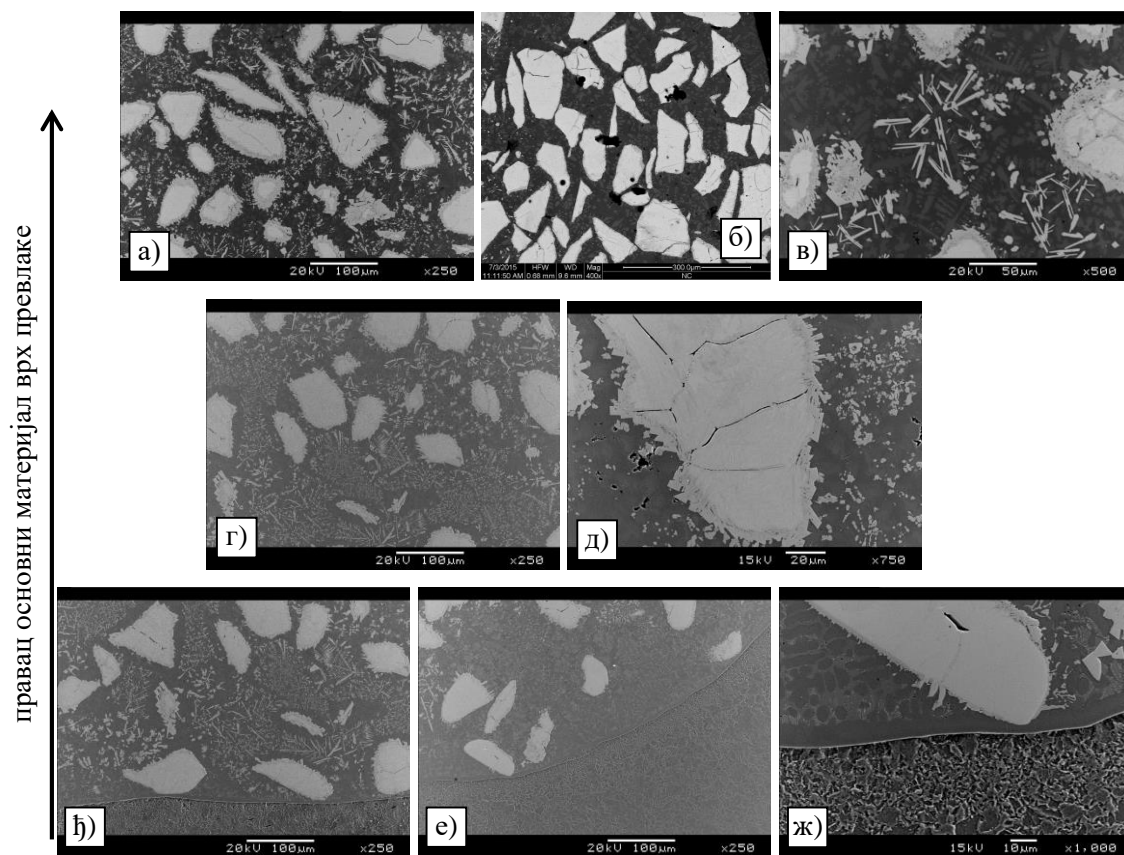


#### 4.3.1.2. Превлака WC/NiBSi

На сликама 4.27-4.29 приказане су карактеристичне микроструктуре превлаке која се према спецификацији произвођача додатног материјала састоји од 60% тврдих карбида типа еутектикума  $W_2C$ -WC у дуктилној основи на бази никла легираној бором и силицијумом - NiBSi. На слици 4.30 је приказан карактеристични изглед карбида са EDS анализом у две зоне док је на слици 4.31 приказана линијска анализа области основни материјал-превлака. У табелама 4.4 и 4.5 дат је хемијски састав у зонама где је извршена EDS анализа.

Крупни карбиди волфрама су релативно равномерно распоређени у основи, од основног материјала до врха превлаке, слика 4.27, изузев у области која се налази непосредно уз основни материјал која је потпуно слободна од карбида. Карбидна фаза која је добијена ливењем и дробљењем је неправилног облика, слика 4.27. На микрофотографијама се јасно уочава да су крупније честице карбидне фазе сегментирани и да се састоје од две области - средишњег сегментираниог дела и венца формираног око карбида у граници са основом, слика 4.30. Венац је формиран као последица растварања карбидне фазе у основи на бази никла, а његова величина је последица великог уноса топлоте у процесу плазма наваривања. EDS анализа карбидне фазе и зоне венца, слика 4.30, показује присуство никла у области венца што указује на ефекат растварања. На граници метал карбид местимично се уочавају и грешке типа пора које се могу очекивати због великог удела карбида у превлаци.

Основа на бази никла ове превлаке има карактеристичну ливачку аустенитну структуру са финим примарним дендритима, слика 4.28а-б, 4.29б и EDS на слици 5.30д. Између дендрита издваја се еутектичка фаза  $\gamma$ -Ni+Ni<sub>3</sub>B (слика 4.29б, област 1 као и еутектикумом коју гради никл са силицијумом и никл са бором (Ni<sub>3</sub>Si, Ni<sub>3</sub>B), као, слика 4.29б област 2, чије присуство је потврђено и у праху XRD анализом, слика 4.5а. Такође уз веће карбиде на бази волфрама присутне су фазе са фином игличастом структуром, слика 4.28ђ-ж, за које је линијском анализом утврђено да су богате волфрамом, слика 4.31.

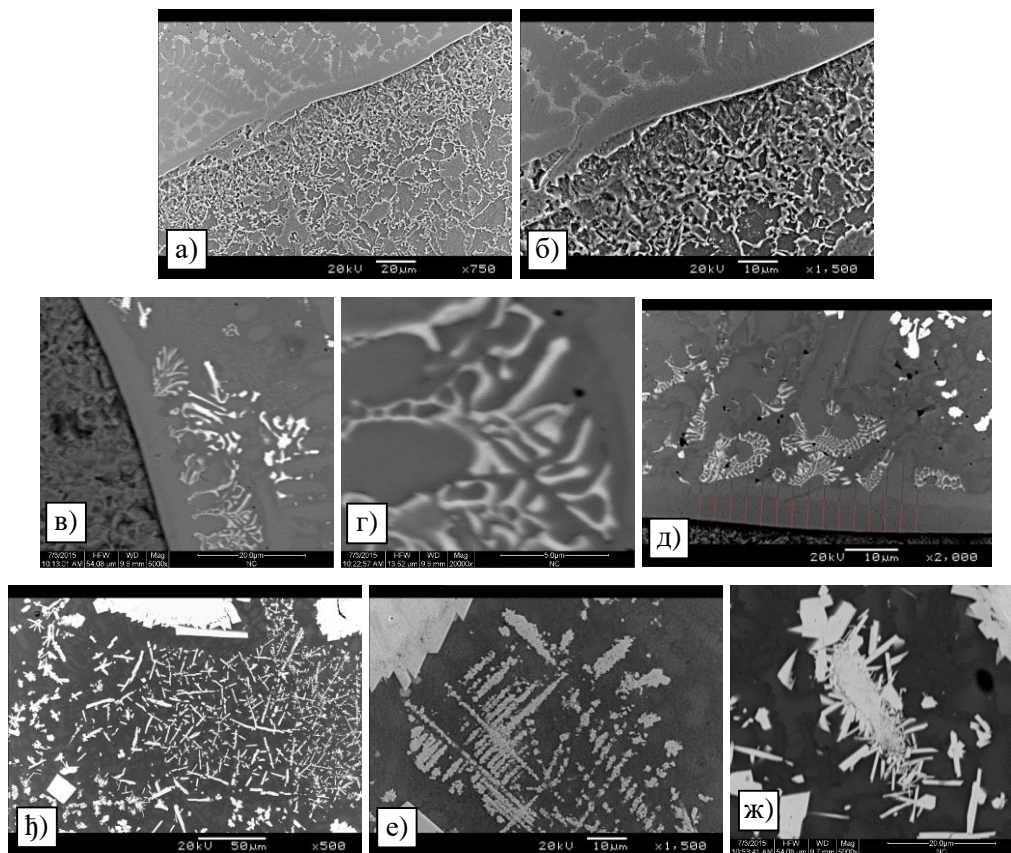


Слика 4.27. SEM. Превлака WC/NiBSi – зона са карбидима (нагризање H1)

Генерално удео волфрама скоковито расте у зонама где је мерна линија пресеца светле фазе, слика 4.31. Уз сам основни материјал у превлаци се издваја слој без ојачавајуће фазе чија дебљина варира од 18,94 до 41,88 $\mu\text{m}$  (просечно 29,23  $\pm$  6,73 $\mu\text{m}$ ), слика 4.28д. Код њега се уочава да се састоји из два слоја – дебљина слоја непосредно уз линију стапања је од 6,30 до 15,03 $\mu\text{m}$  (просечно 10,14  $\pm$  2,60 $\mu\text{m}$ ).

Линијска анализа је практично показала ширину зоне мешања основног материјала и превлаке на основу садржаја гвожђа. Нагли пад гвожђа са удаљењем од линије стапања бележи се на  $\sim 70\mu\text{m}$ , слика 4.31, што представља и ширину зоне мешања у процесу наваривања. Овај тренд прати и садржај никла - његов удео се повећава у унутрашњости превлаке, слика 4.32.

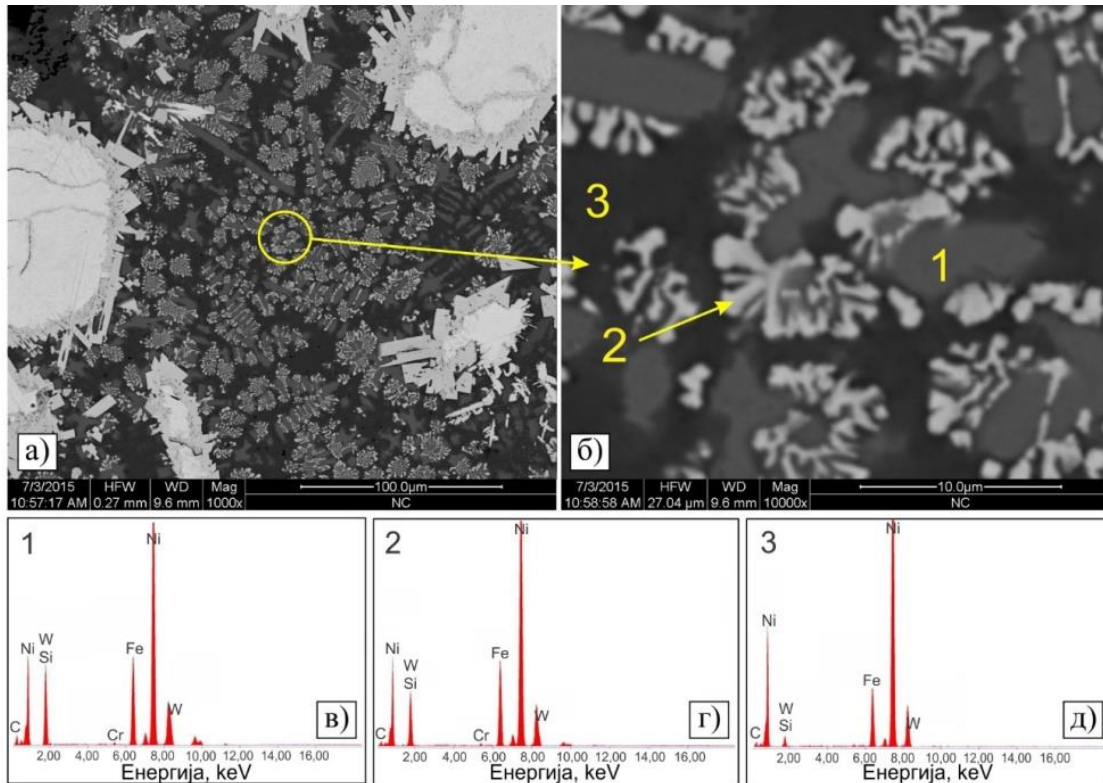




Слика 4.28. SEM. Издвојене фазе у основи превлаке WC/NiBSi у близини карбида (структура на а, б, д нагрисање Н1, остале Н3):

а-б) зона стапања; в-д) еутектичке фазе; ж-ж) игличаста карбидна фаза;

Вишефазна основа се састоји од три карактеристичне фазе означене са 1-3 на слици 4.29б. Фазе 1 и 2, у свом хемијском саставу садрже W, Ni, Fe, Cr, Si и C, што је утврђено EDS анализом, слика 4.29в и 4.29г. Ако упоредимо фазе 1 и 2 може да се констатује да је фаза 1 богатија на W (W=13,33%) у поређењу са фазом 2 (W=3,52%). EDS анализа, слике 4.29в-д је показала да је у фазама 1 и 2 у основи превлаке типа WC/NiBSi, присутан и волфрам кога није било у праху, већ је био присутан само у карбидима. Ова чињеница јасно указује да је у РТА процесу наношења превлаке дошло до делимичног разлагања  $W_2C/WC$ . Генерало у све три зоне присутан је нешто виши садржај Fe због ефекта мешања основног и додатног материјала и он је махом растворен у  $\gamma$ -Ni. Слична запажања су изнели и други аутори [80,110].



Слика 4.29. SEM и EDS анализа превлаке типа WC/NiBSi (H3):

а) основа на бази Ni и крупни карбиди на бази W; б) детаљ са слике а);

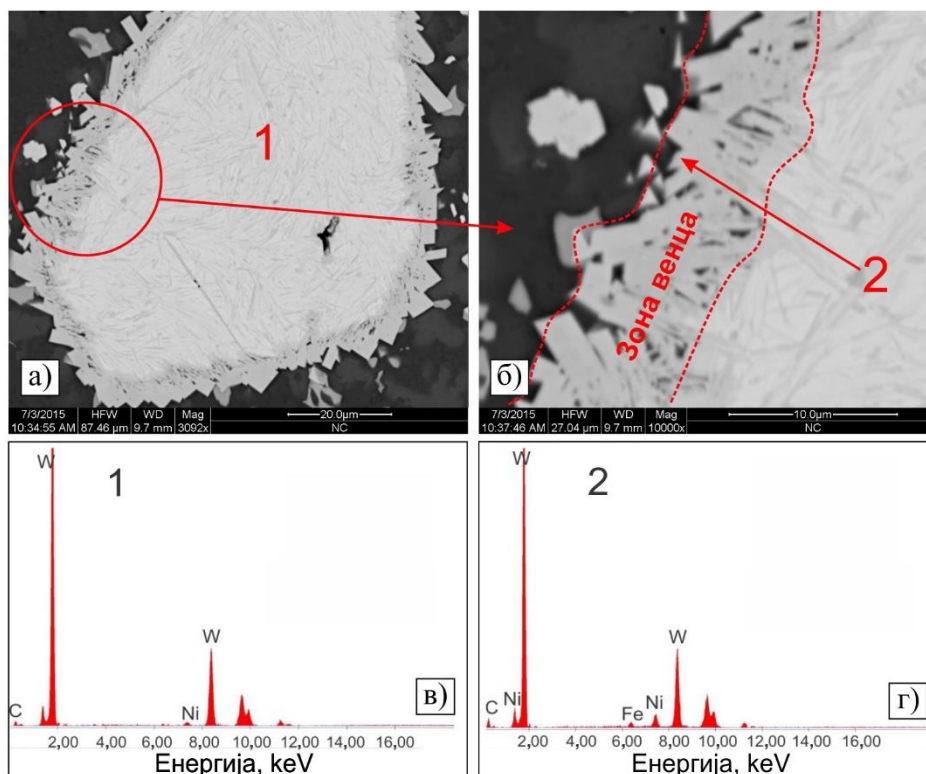
в-д) EDS анализа фаза са слике б)

Табела 4.4. Резултати EDS анализе превлаке типа WC/NiBSi

Мерно место	Хемијски елемент, мас %					
	C	Si	Cr	Fe	Ni	W
Фаза 1	8,53	2,59	0,28	12,77	62,06	13,77
Фаза 2	6,01	2,04	0,29	13,30	74,84	3,52
Фаза 3	5,66	1,38	-	9,63	83,33	-

Основни недостатак карбида волфрама је да се, због ниске температуре формирања, лако разлаже у металном купатилу [81] и меша са основним материјалом, чиме се мењају особине превлаке у зони везивања са основним материјалом. Ако је основа превлаке обогаћена волфрамом, присутан је ефекат пада отпорности превлаке на хабање. Овај ефекат је могуће смањити ако се за

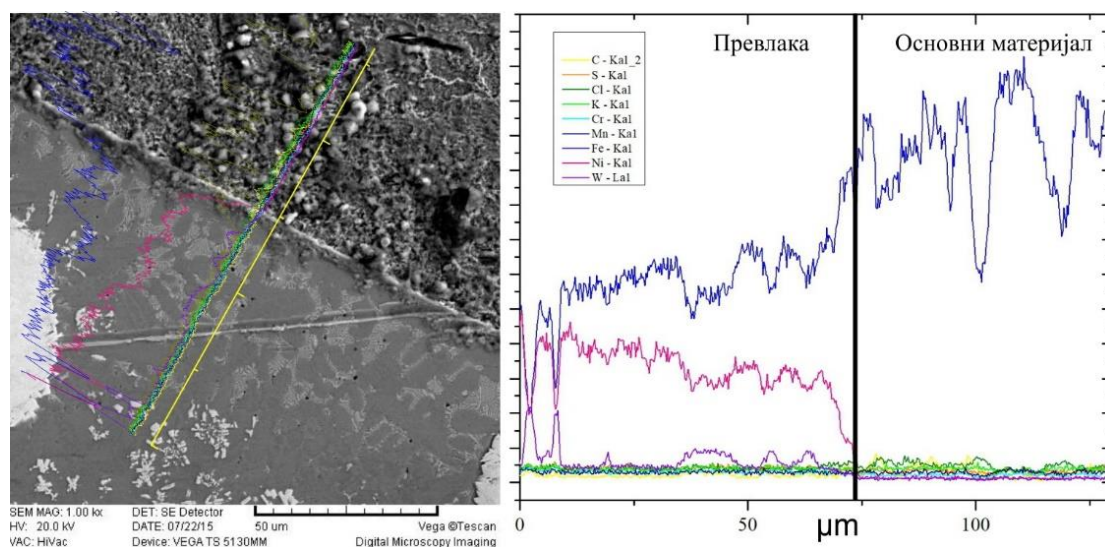
наношење превлаке користе поступци са минималним уносом топлоте [80]. Делимично разлагање примарног карбида у процесу наношења је потврђено и порастом садржаја Ni у граничним зонама W<sub>2</sub>C/WC - основа који је детектован у прелазној зони, која је означена на слици 4.30б, као и присуства Fe раствореног у γ-Ni у истој зони, слика 4.30б. Слична запажања по питању садржаја никла су имали и други аутори [82,264].



Слика 4.30. SEM и EDS анализа карбида волфрама из превлаке типа WC/NiBSi (НЗ): а) структура карбида, б) зона венца, в) EDS средиште карбида, г) EDS венац

Табела 4.5. Резултати EDS анализе карбида волфрама у основи типа NiBSi

Мерно место	Хемијски елемент, мас %			
	C	Fe	Ni	W
Зона 1	6,50	-	0,13	93,37
Зона 2	10,84	1,24	2,84	85,07



Слика 4.31. Линијска анализа у зони стапања WC/NiBSi – OM

#### 4.3.1.3. Превлака FeCrC

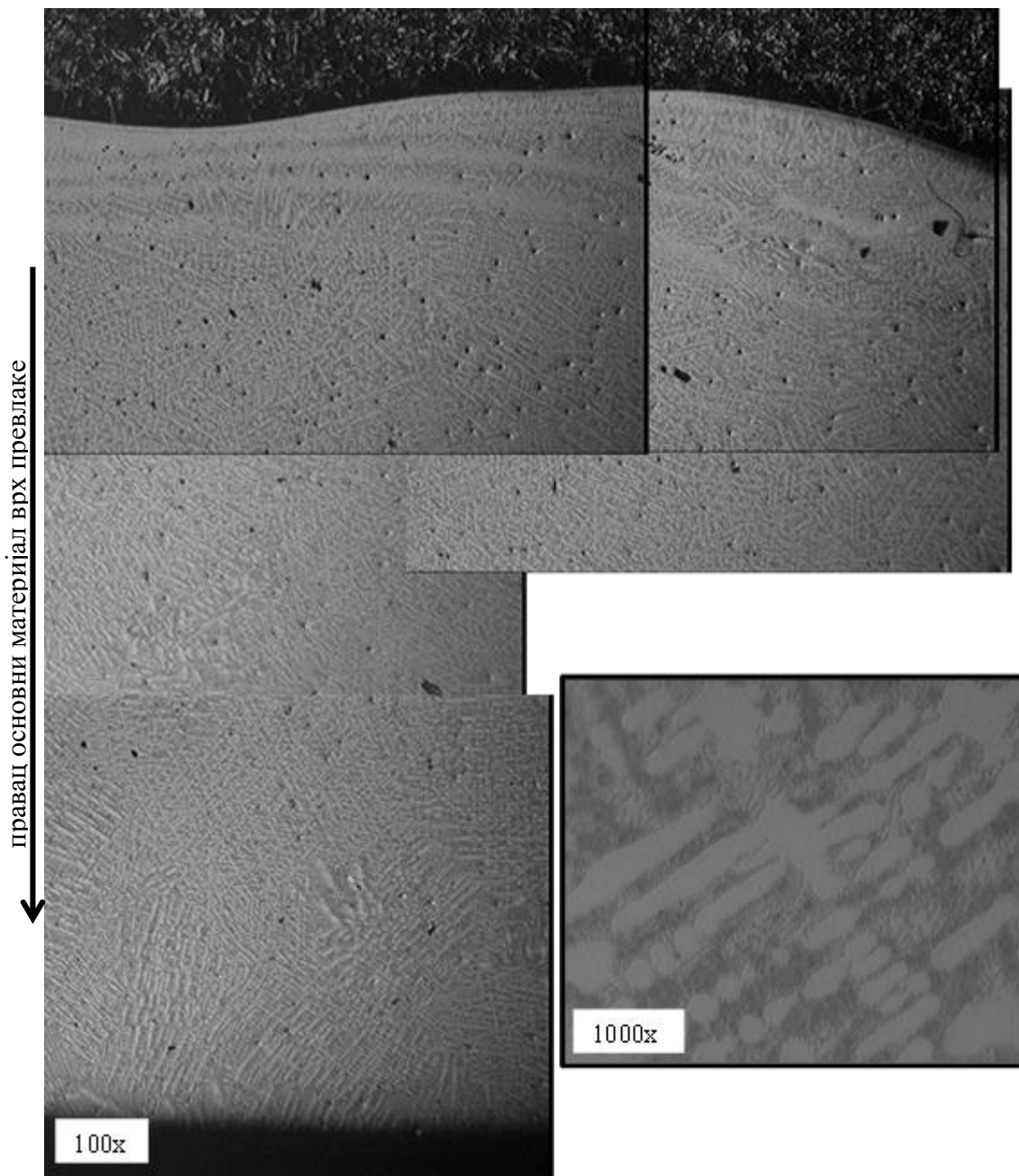
На слици 4.32 приказан је изглед FeCrC превлаке са надеутектичким саставом по целој њеној дебљини добијен оптичком микроскопијом, као и детаљ микроструктуре превлаке. На слици 4.33 је приказана микроструктура превлаке од основног материјала до врха превлаке добијена на SEM, док је на сликама 4.34 и 4.35 дата EDS анализа карактеристичних зона превлаке и линијска анализа извршена у зони везивања за основни материјал, нормално на пресек. Такође, у табели 4.6 дат је хемијски састав EDS анализе карактеристичних зона.

Основна структура превлаке је ћелијско дендритна са издвојеним интердендритним еутектичким карбидима на бази хрома и железа, слика 4.32-34 и табела 4.6. Структура је хомогена, са издвојеним порама и неметалним укључцима и има усмерен раст у правцу одвођења топлоте током очвршћавања, при чему су ћелије приближно управне на линију стапања. Сличну структуру су уочили и други истраживачи [265].

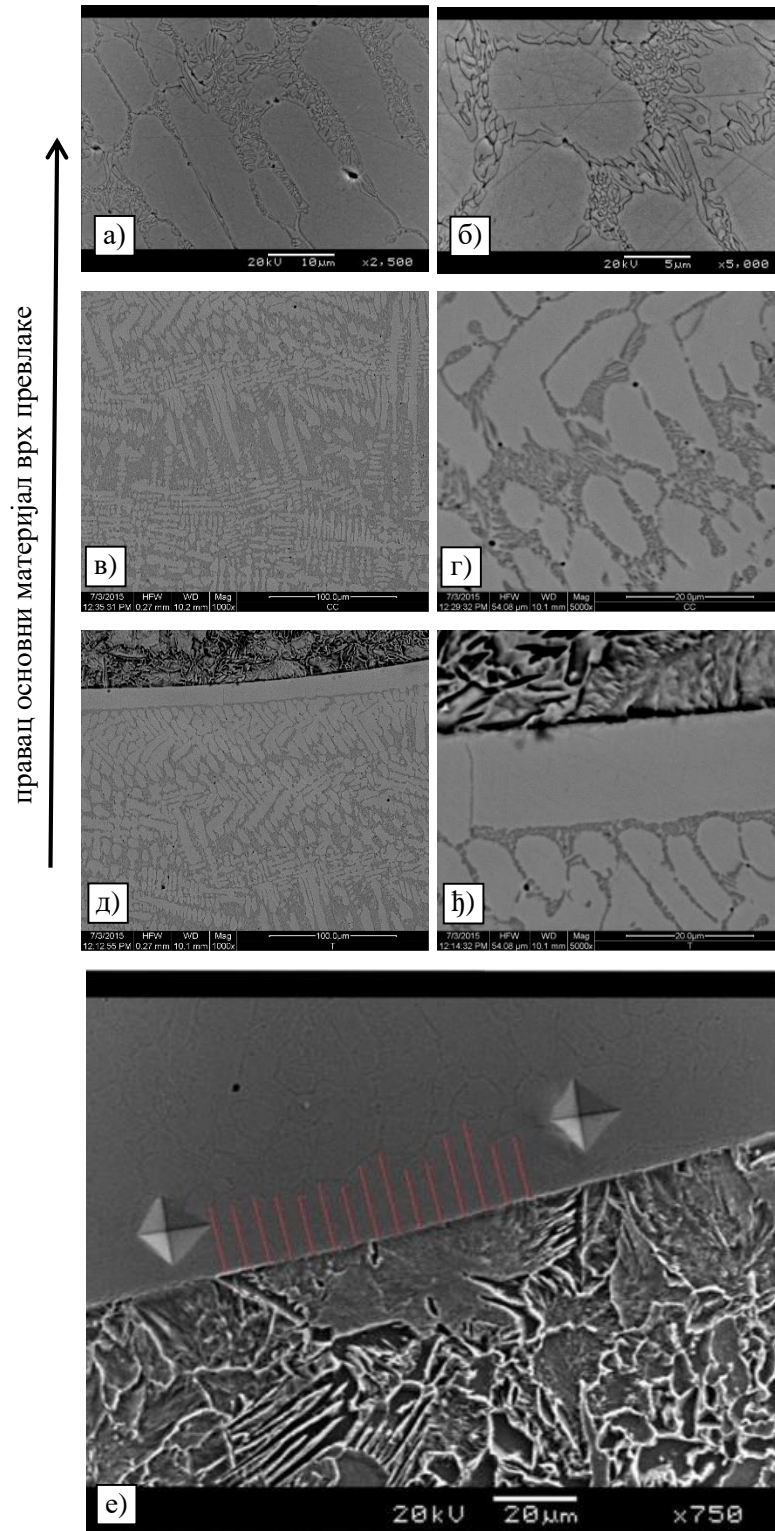
На основу ликвидус пројекције Fe-Cr-C система, слика 2.9, за састав легуре коришћене у овом истраживању (3,9%С и 32,5% Cr) на почетку очвршћавања би прво требао да се формира примарни  $M_7C_3$  карбид, а остатак течне фазе еутектичком реакцијом да очврсне у смешу аустенита и  $M_7C_3$  карбида. Међутим,



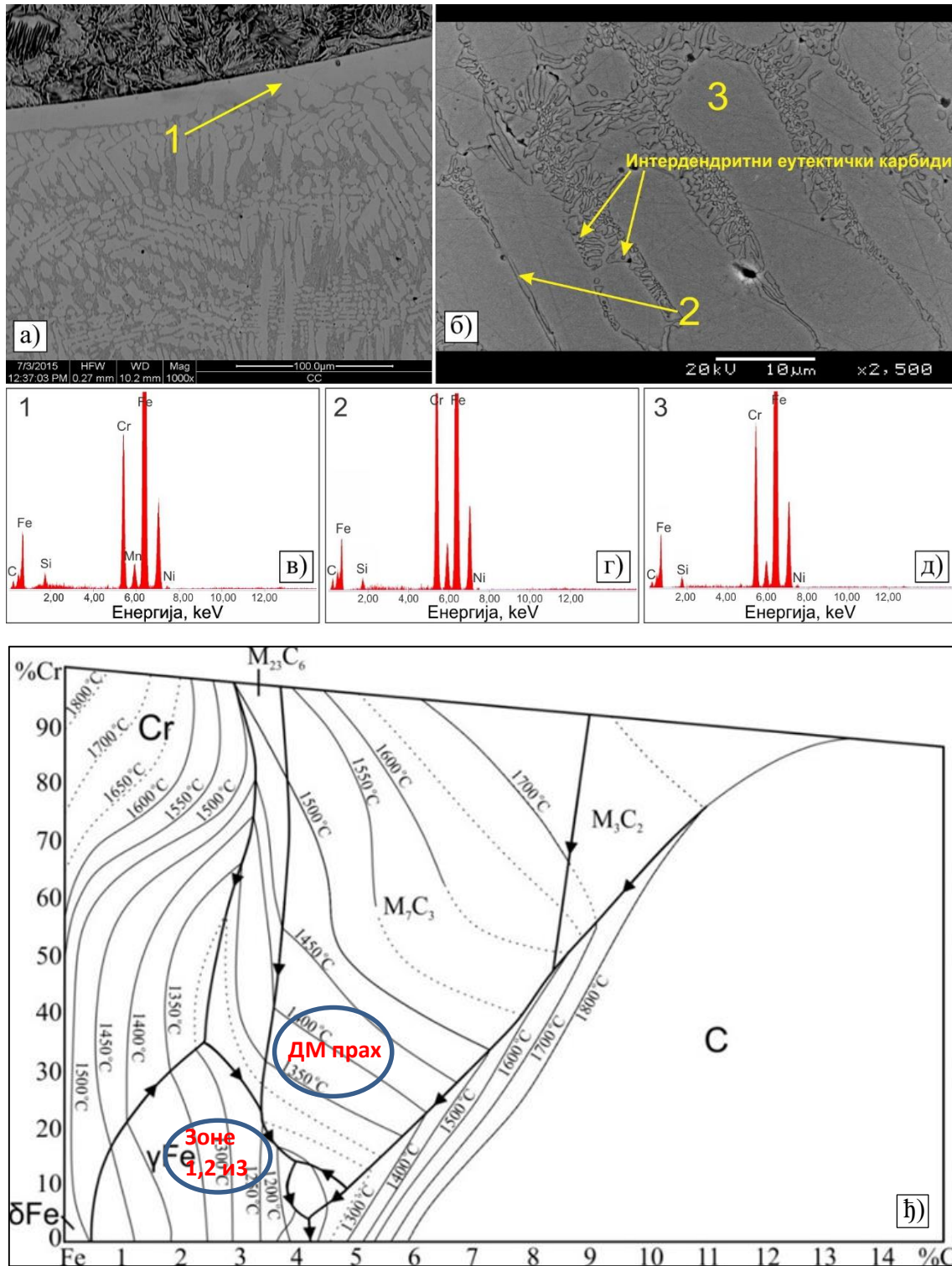
слој који је нанет на супстрат услед мешања нема више надеутектички састав па се уместо примарног  $M_7C_3$  карбида издвајају аустенитни дендрити, односно део превлаке у додиру са супстратом има подеутектички састав, слика 4.34ђ. Ефекат мешања се огледа и у нешто нижем садржају хрома, табела 4.6. У интердендритној зони садржај Cr је мало виши (зона 2: Cr=20,52% слика 4.34г) због присуства еутектикума, слика 4.34г.



Слика 4.32. Оптичка микроскопија (Н1). Превлака FeCrC – попречни пресек



Слика 4.33. SEM. (Н1) Микроструктура различитих зона превлаке FeCrC



Слика 4.34. SEM и EDS анализа превлаке типа FeCrC (H1):

- а) прелаз ОМ/превлака, б) средина превлаке,  
 в-д) EDS анализа карактеристичних зона; е) основна подеутектичка структура  
 после мешања

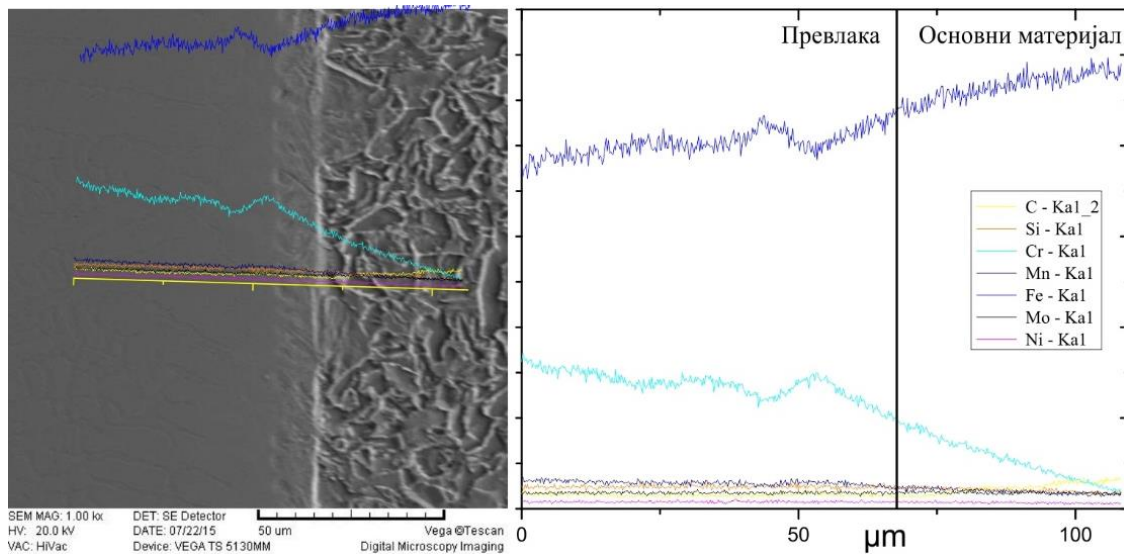
Табела 4.6. Резултати EDS анализе карактеристичних зона у превлаци типа FeCrC

Мерно место	Хемијски елемент, мас %					
	C	Si	Cr	Mn	Fe	Ni
Зона 1	4,37	1,21	10,93	1,02	81,99	0,48
Зона 2	5,18	0,74	20,52	-	73,23	0,23
Зона 3	3,48	0,87	11,87	-	83,34	0,45

Интересантно је да је највећи број пора лоциран управо у еутектичкој фази, највероватније заосталих при завршетку очвршћавања, слика 4.34. Да би се смањило ефекат мешања и постигле највише особине ове превлаке пожељно је да се превлака наноси у више слојева. Уз основни материјал у превлаци се издваја слој без ојачавајуће фазе чија дебљина варира од 41,28 до 70,60 $\mu\text{m}$  (просечно 52,59  $\pm$  10,40 $\mu\text{m}$ ), слика 4.33е, у чијем саставу је снижен садржај хрома, слике 4.34 и 4.35.

У зони стапања уочљив је ефекат мешања, који поред смањења садржаја хрома у зони стапања је довео и до повећања садржаја Mn у превлаци који потиче из ОМ (садржај Mn у праху износи 0,25%, док је његов садржај у основном материјалу 1,5%), слика 4.35. Присуство Мо у легури, кога према спецификацији произвођача треба да буде 0,5%, је потврђено линијском анализом, слика 4.35. Такође, занимљиво је да је регистрован хром и у основном материјалу, у близини линије стапања, иако хром није легирајући елемент у основном материјалу, с тим да удео хрома опада са удаљавањем од линије стапања. Присуство хрома у основном материјалу је последица дифузије из материјала превлаке, која се одвијала током наваривања.



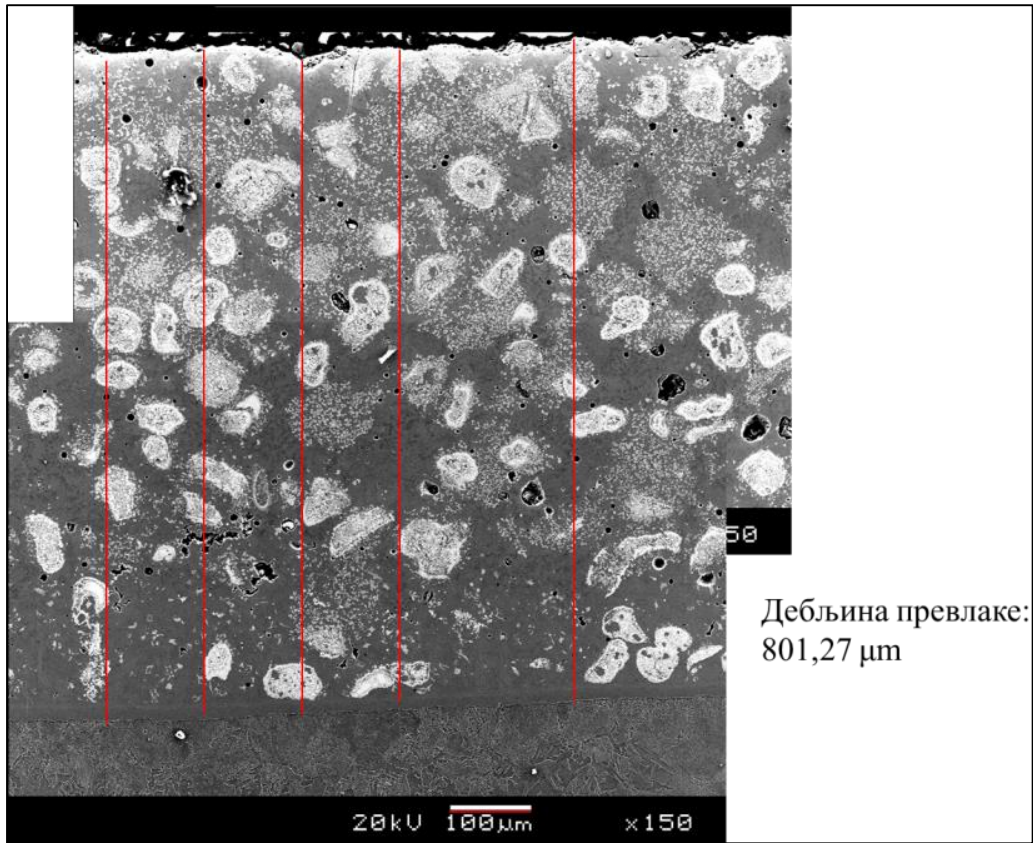


Слика 4.35. EDS. Линијска анализа у зони линије стапања FeCrC - OM

#### 4.3.1.4. Превлака WC/NiCrBSi

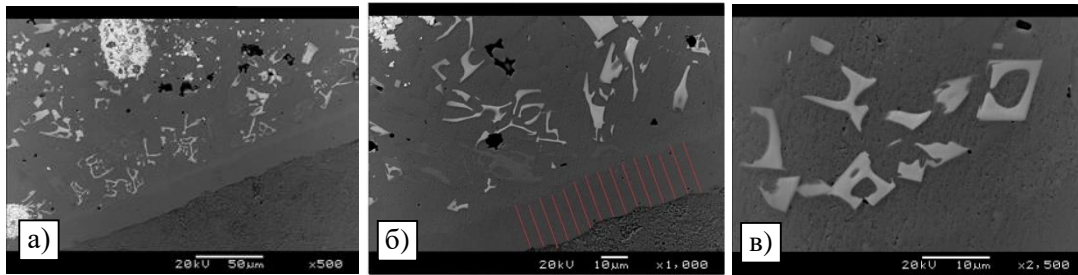
Основна микроструктура превлаке WC/NiCrBSi као и зона везивања превлаке за супстрат је приказана на сликама 4.36-4.40. Основна особина ове превлаке је да се састоји од легиране основе на бази никла у којој се налази ~35% карбида волфрама типа WC. За MMC превлаке типа WC/NiCrBSi нанете поступком гасно пламене метализације, највећа тврдоћа као и остале особине превлаке које повећавају отпорност на хабање су остварене са садржајем WC од ~35%. Даље повећање садржаја карбида волфрама може утицати на повећање порозности и последично паду механичких карактеристика [266].

Карбид волфрама, као што је то истакнуто у претходном поглављу добијен је синтерованем чистог карбида типа WC у основи Co. EDS анализом зоне карбида слика 4.40 (зона 1) је потврђено да је он састављен од карбида на бази W са садржајем W од 87,66%, док су остали елементи присутни у складу са полазним хемијским саставом основе. Процентуални удео идентификованих елемената EDS анализом је приказан у табели 4.7.

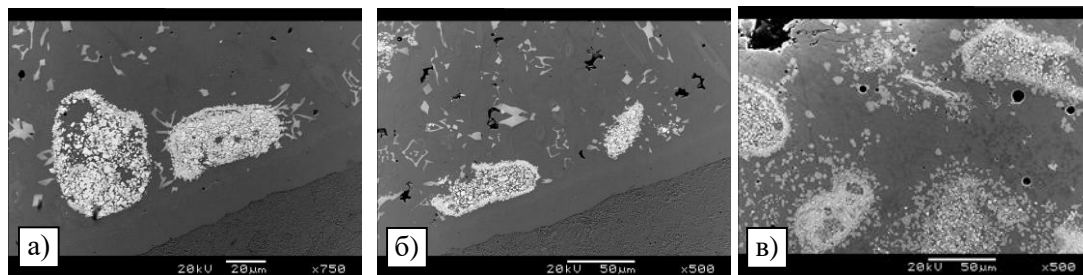


Слика 4.36. SEM. (H1) Превлака WC/NiCrBSi

Легура NiCrBSi кристалише у  $\gamma$  чврсти раствор на бази Ni издвојеним еутектикумом типа  $\gamma$ -Ni+Ni<sub>3</sub>B, међутим код очвршћавања ових легура у зависности од састава могу да буду формиране и различите карбидне, боридне или силицидне фазе, слика 4.37, као што су Ni<sub>3</sub>B, CrB, Ni<sub>3</sub>Si, (Cr,Fe)<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, Ni<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, Ni<sub>13</sub>Si<sub>12</sub>, итд [108]. XRD анализом праха, слика 4.5б, утврђено је присуство  $\gamma$ -Ni, CrB и Ni<sub>3</sub>B фазе. На основу елемената детектованих EDS анализом, слика 4.40в, највероватније у међудендритном региону су издвојени еутектичка фаза  $\gamma$ -Ni+Ni<sub>3</sub>B, CrB и Ni<sub>3</sub>B чије издвајање подстиче Cr [257], а у чврстом раствору се могу очекивати и карбиди богати Cr типа M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> и M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> где је и детектован виши садржај хрома, слика 4.40б.



Слика 4.37. SEM (H3). Зона везивања WC/NiCrBSi превлаке са основом

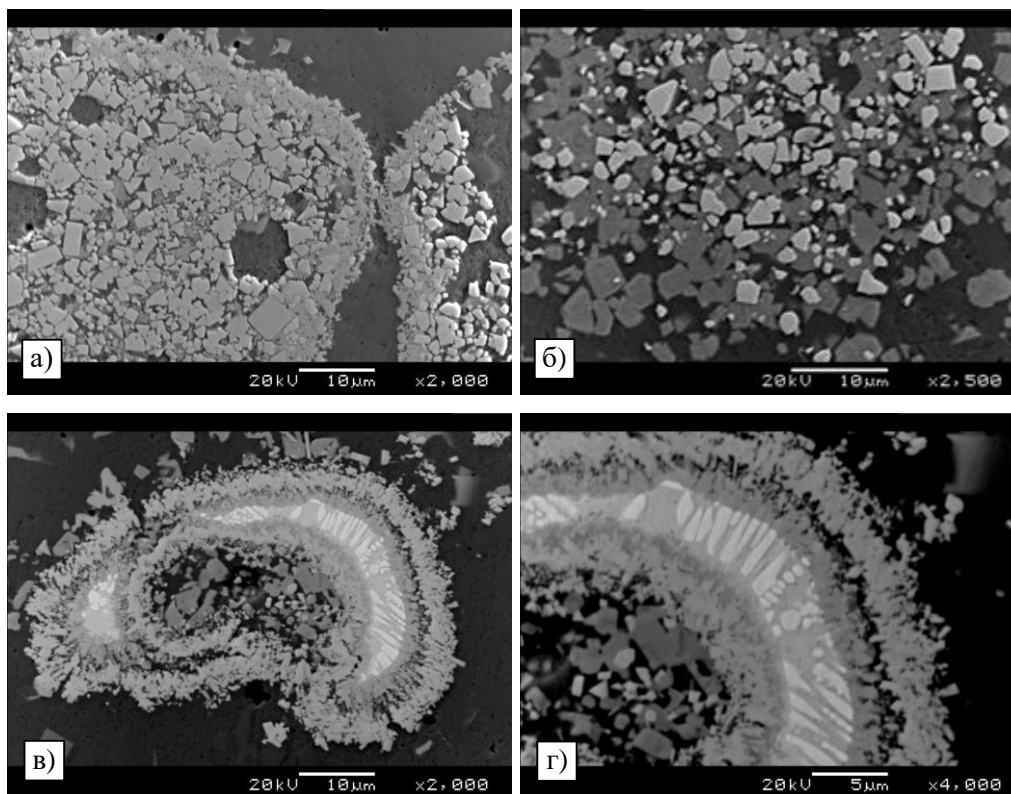


Слика 4.38. SEM (H3). Карбиди WC у NiCrBSi основи превлаке

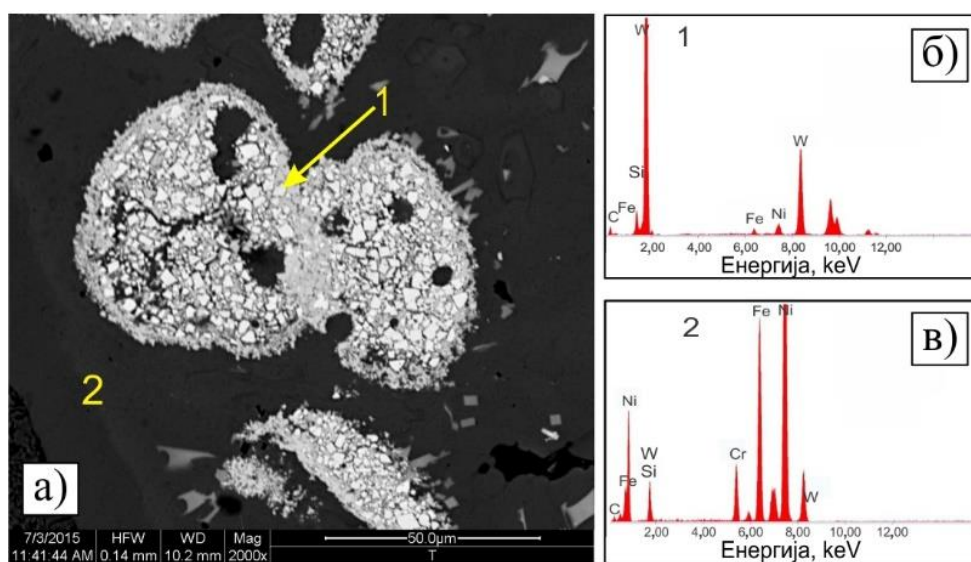
Изглед карбидне фазе се мења по дебљини превлаке, слика 4.38. Накупине карбидне фазе су значајно разуђене у области око врха превлаке што је последица накнадног загревања превлаке гасним пламеном (температура загревања од 1040°C) и мале дебљине узорка. Ово загревање доводи до растварања карбидне фазе у овој зони. Накнадно загревање може да буде и узрок појаве две уочене врсте карбидних честица, слика 4.41.

Уобичајена зрнаста структура у металној основи се појављује у зонама даље од врха превлаке у којима је утицај топлоте током накнадног загревања био најмањи, док се у зони ближе врху превлаке појављују карбиди игличастог карактера, највероватније као последица загревања, слика 4.39в-г.

На основу линијске анализе зоне супстрат-превлака, превлаке WC/NiCrBSi, слика 4.41, уочава се локално обогаћење превлаке железом као последица дифузије железа из супстрата при накнадној термичкој обради након наношења.



Слика 4.39. SEM (НЗ). Морфолошки изглед карбида WC



Слика 4.40. SEM и EDS. Превлака типа WC/NiCrBSi:

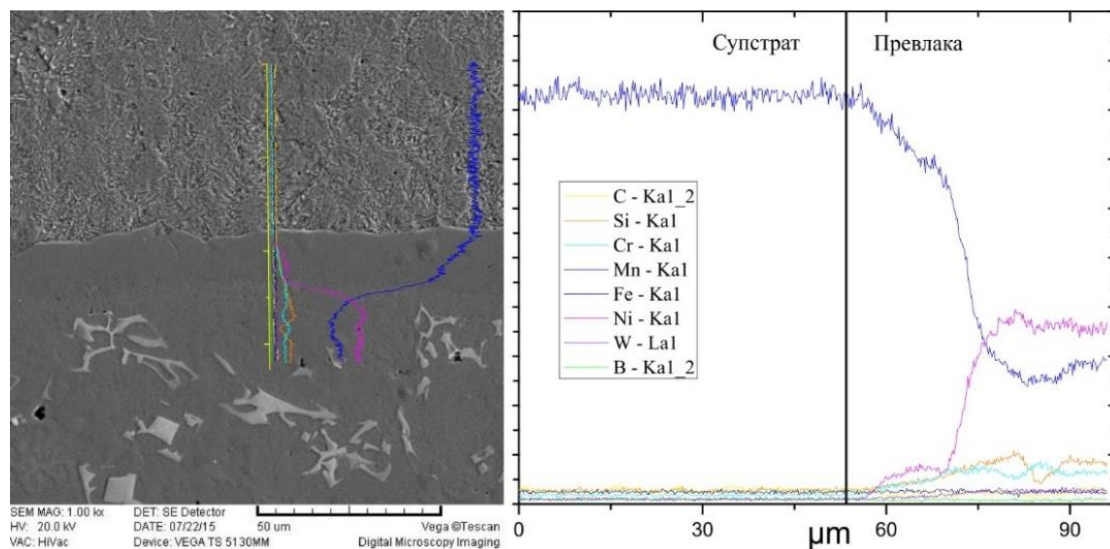
а) зона карбида, б-в) EDS анализа фаза



Такође, основа превлаке је дифузијом обогаћена већом количином Fe током накнадног загревања превлаке у зони линије везивања са супстратом, што се и види на слици 4.41. Линијском анализом је регистровано још шест елемената (Si, Cr, Mn, W, B и C) чија промена дуж испитаног правца није регистрована. Уз сам основни материјал у превлаци се издваја слој без ојачавајуће фазе чија дебљина варира од 46,31 до 95,00 $\mu\text{m}$  (просечно  $60,25 \pm 11,45\mu\text{m}$ ), слика 4.376.

Табела 4.7. Резултати EDS анализе превлаке типа WC/NiCrBSi

Мерно место	Хемијски елемент, мас %					
	C	Si	Cr	Fe	Ni	W
Зона 1	8,96	1,36	-	1,22	2,16	86,30
Зона 2	3,54	1,09	4,80	22,45	68,13	-



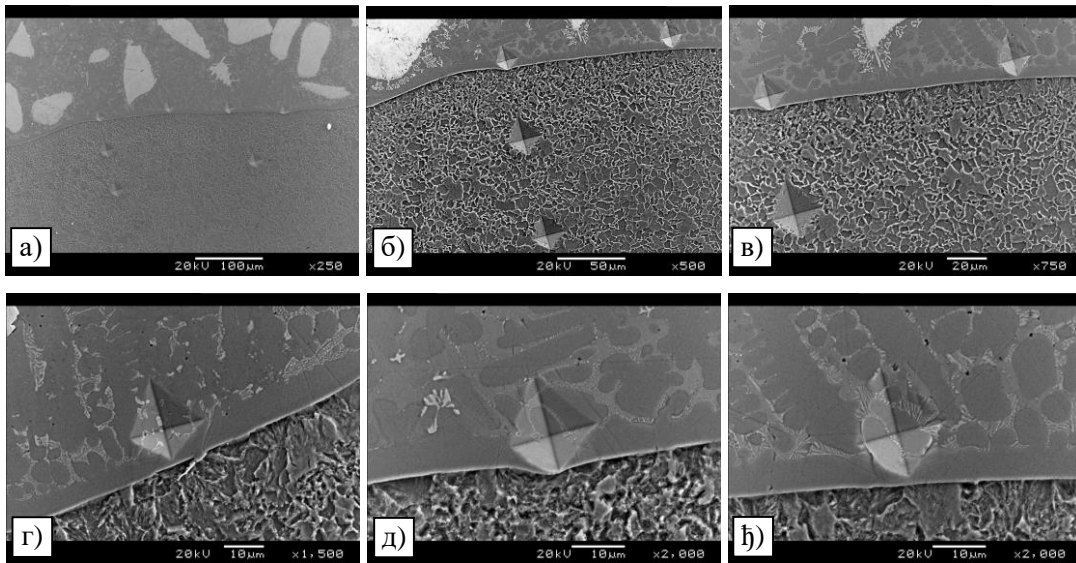
Слика 4.41 EDS. Линијска анализа границе супстрат превлака

#### 4.3.2. Тврдоћа и микротврдоћа

Микротврдоћа превлака је мерена код превлака које садрже карбидну фазу (WC/NiBSi, WC/NiCrBSi и FeCrC) нормално на линију стапања превлака-супстрат. Резултати измерене тврдоће превлака, микротврдоће основе и вредности измерене микротврдоће карбида су приказани у табели 4.8. Због значајног утицаја тврдоће превлака на ерозиону отпорност, одређиван је и однос тврдоће превлаке и

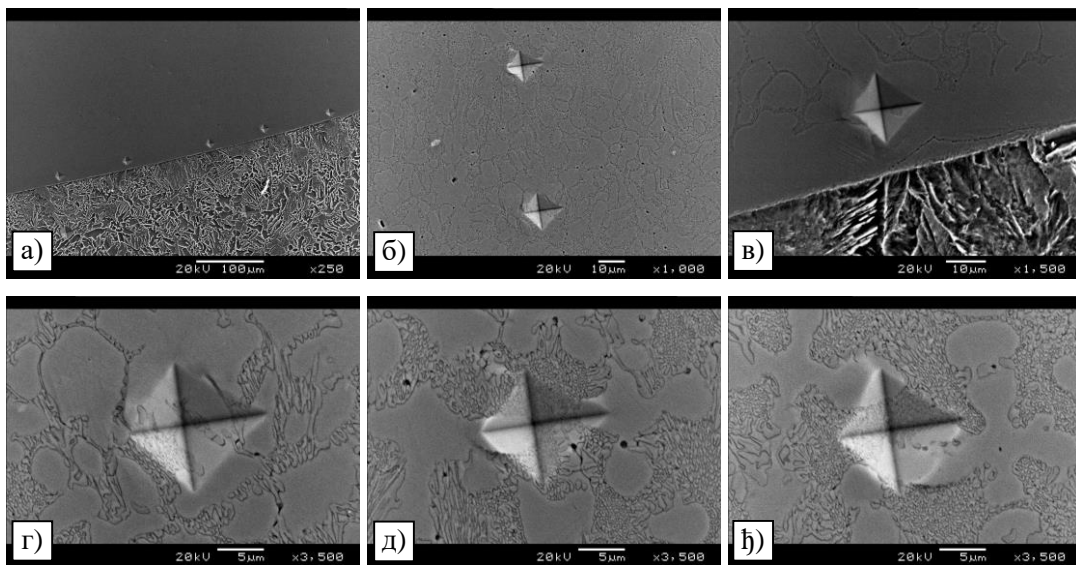
тврдоће основе, табела 4.8, којим је могуће оценити допринос карбидне фазе у постизању укупне тврдоће превлаке.

На сликама 4.42-4.44 приказане су карактеристичне зоне у којима је извршено испитивање. На слици 4.45 добијене вредности тврдоће су приказане графички за: ОМ даље од зоне стапања, ЗУТ, у прелазном слоју у зони везивања превлаке (непосредно изнад линије стапања) и у самој превлаци.

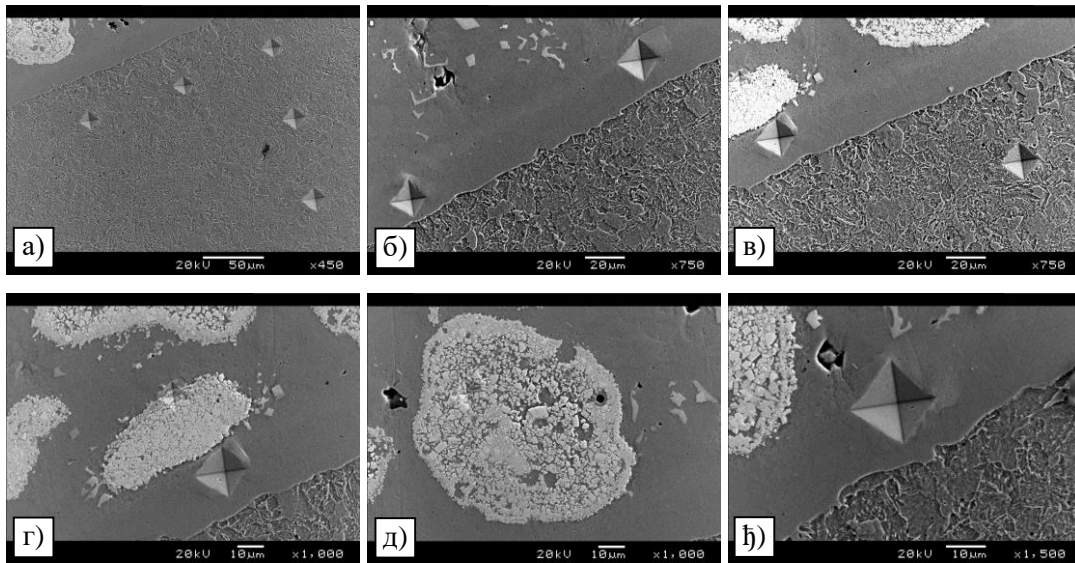


Слика 4.42. SEM (H1). WC/NiBSi.

Мерна места мерења микротврдоће ОМ и превлаке



Слика 4.43. SEM (H1). FeCrC. Мерна места мерења микротврдоће ОМ и превлаке



Слика 4.44. SEM (H1). WC/NiCrBSi.

#### Мерна места мерења микротврдоће ОМ и превлаке

Интересантно је да је код све три превлаке у зони непосредно изнад зоне стапања, где је уочено да се не издвајају честице ни из чврстог раствора нити се током очвршћавања задржавају карбиди из праха, тврдоћа релативно уједначена – нпр. за NiBSi основу она просечно износи  $280 \pm 27\text{HV}_{0.05}$  док је тврдоћа основе превлаке ван ове зоне просечно  $49.9 \pm 55\text{HV}_{0.05}$ , односно разлика износи 169HV јединица за средњу вредност. Из ових података је очигледно да у овој граничној зони нема ојачавајућих фаза типа еутектикума које се иначе формирају у основи типа легуре NiBSi.

Слична ситуација је и код превлаке којој је основа легура типа NiCrBSi где ова разлика износи 320HV јединица и такође у граничној зони нису уочене ојачавајуће фазе. За легуру типа FeCrC ова разлика износи 289HV јединица што указује да се ојачавајућа фаза није издвојила ни код ње у пограничној зони. Формирање зоне без ојачавајуће фазе било издвојене из чврстог раствора, било уметнуте, је последица начина очвршћавања али и ефекта мешања и одражава се на тврдоћу превлаке у тој зони што може да се види из резултата, табела 4.8 и слика 4.45.

Код превлака са карбидима волфрама мерена је тврдоћа и карбидне фазе, табела 4.8. Карбидна фаза добијена синтеровањем WC у кобалтној основи има

очекивану нижу вредност тврдоће (874-1049HV0.05) у поређењу са  $W_2C/WC$  карбидом (1171-1892HV0.05) због њене морфологије, а саму вредност тврдоће код синтерованих карбида чине вредности тврдоће самих карбида типа WC и значајно мекше основе на бази кобалта.

Као добар критеријум ојачавања превлаке због присуства карбидне фазе одређен је однос тврдоће превлаке и тврдоће основе без карбидне фазе. Код превлаке типа WC/NiBSi иако је основа нешто мекша, удео од 60%  $W_2C/WC$  просечне тврдоће 1664HV0.05 је утицао на то да просечна тврдоћа превлаке буде 711HV0.05, односно овај однос буде 1,42 (допринос ојачавању 42%).

Код превлаке типа WC/NiCrBSi у основи се током накнадне термичке обраде издваја додатно ојачавајућа фаза типа CrV и карбида на бази хрома. Ако имамо на уму чињеницу да карбида WC типа има око 35% у додатном материјалу и да је њихова тврдоћа нешто нижа због начина добијања, генерални допринос ојачавању WC у WC/NiCrBSi превлаци је мањи у поређењу са превлаком WC/NiBSi типа и износи 10%, табела 4.8.

Генерално није било могуће мерење тврдоће ојачавајуће фазе код легуре типа FeCrC због њене величине и изгледа, а установљена разлика је износила само 4% (макротврдоћом је обухваћена просечна област дендрита и еутектичке фазе).

Међутим, ако се изврши поређење тврдоће у зони без ојачавајуће фазе уз линију стапања и тврдоће превлаке добија се реалнија слика о ојачавању основе свим присутним фазама, табела 4.8 вредности у загради. Ово поређење има смисла јер се код превлака типа WC/NiBSi и FeCrC које су нанете РТА поступком очекује мали степен мешања не већи од 10% с обзиром да је попречно кретање плазма горионика код израде ових узорака било врло велико (94mm) тако да тај утицај може да се занемари.

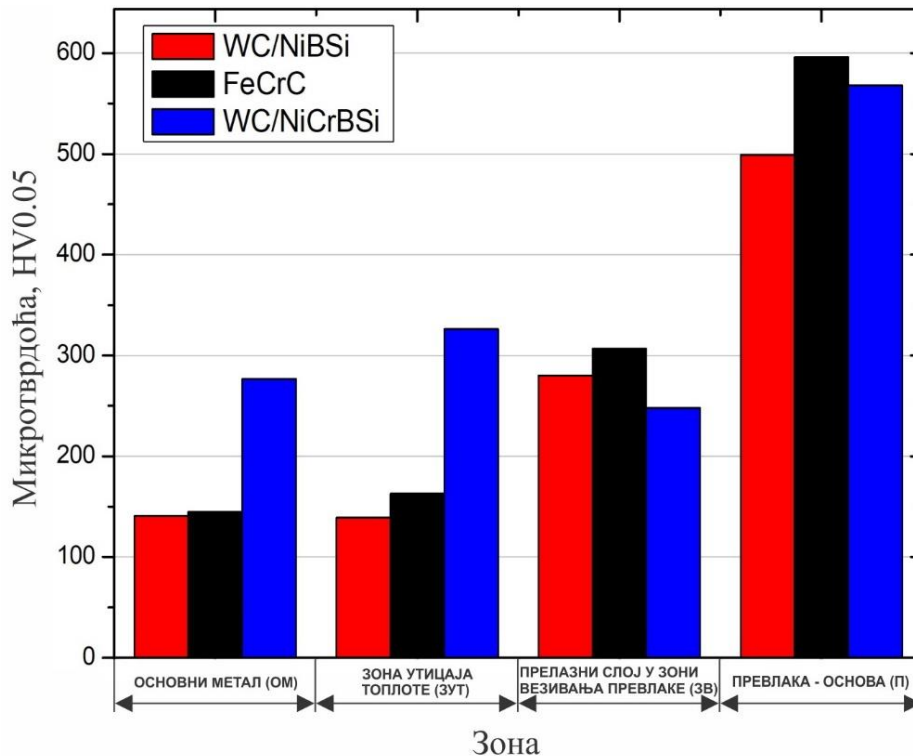
Такође, код превлаке типа WC/NiCrBSi очекују се само дифузиони процеси с обзиром да нема топљења основног материјала. За све три превлаке најмање два пута је веће ојачавање основе издвојеним или унетим секундарним фазама, табела 4.8.



Табела. 4.8. Резултати мерења тврдоће

Број мерења	HV0,05, МПа, слика 4.4				HV10, МПа		HV10п/HV0,05о (HV10п/HV0,05 озв)
<b>316L</b>							
					ОМ	Превлака	
1.	-	-	-	-	143	185	
2.	-	-	-	-	158	179	
3.	-	-	-	-	146	185	
4.	-	-	-	-	163	186	
5.	-	-	-	-	162	183	
6.	-	-	-	-	155	174	
Ср.вр.	-	-	-	-	155±8	182±5	-
<b>WC/NiBSi</b>							
	W <sub>2</sub> C/WC	основа - NiBSi	изнад линије стапања	ОМ	Превлака		
1.	1892	486	293	151	712		
2.	1892	429	254	141	704		
3.	1171**	557	252	125	718		
4.	1740	524	283	143	-		
5.	1839	-	317	134	-		
6.	1449	-	-	147	-		
Ср.вр.	1664±293	499±55	280±27	140±9	711±7		<b>1,42 (2,54)</b>
<b>FeCrC</b>							
	Превлака		изнад линије стапања	ОМ	Превлака		
1.	612		310	166	646		
2.	565		293	190	593		
3.	644		313	135	606		
4.	533		317	166	619		
5.	624		303	145	627		
Ср.вр.	596±45		307±9	161±21	618±20		<b>1,04 (2,01)</b>
<b>WC/NiCrBSi</b>							
	WC	основа - NiCrBSi	изнад линије стапања	ОМ*	Превлака		
1.	1049	473	274	289	642		
2.	857	713	210	265	624		
3.	1027	516	227	286	607		
4.	891	-	299	233	-		
5.	874	-	232	223	-		
Ср.вр.	940±91	568±128	248±37	259±30	624±18		<b>1,1 (2,52)</b>

\*ОМ је претрпео структурне промене током накнадног загревања и хлађења; п-превлака; о – основа превлаке; озв – основа у зони везивања; \*\* венац карбида



Слика 4.45. Вредности микротврдоће у различитим зонама споја превлака - ОМ (ОМ, ЗУТ, прелазни слоје у зона везивања превлаке, превлака) - средња вредност

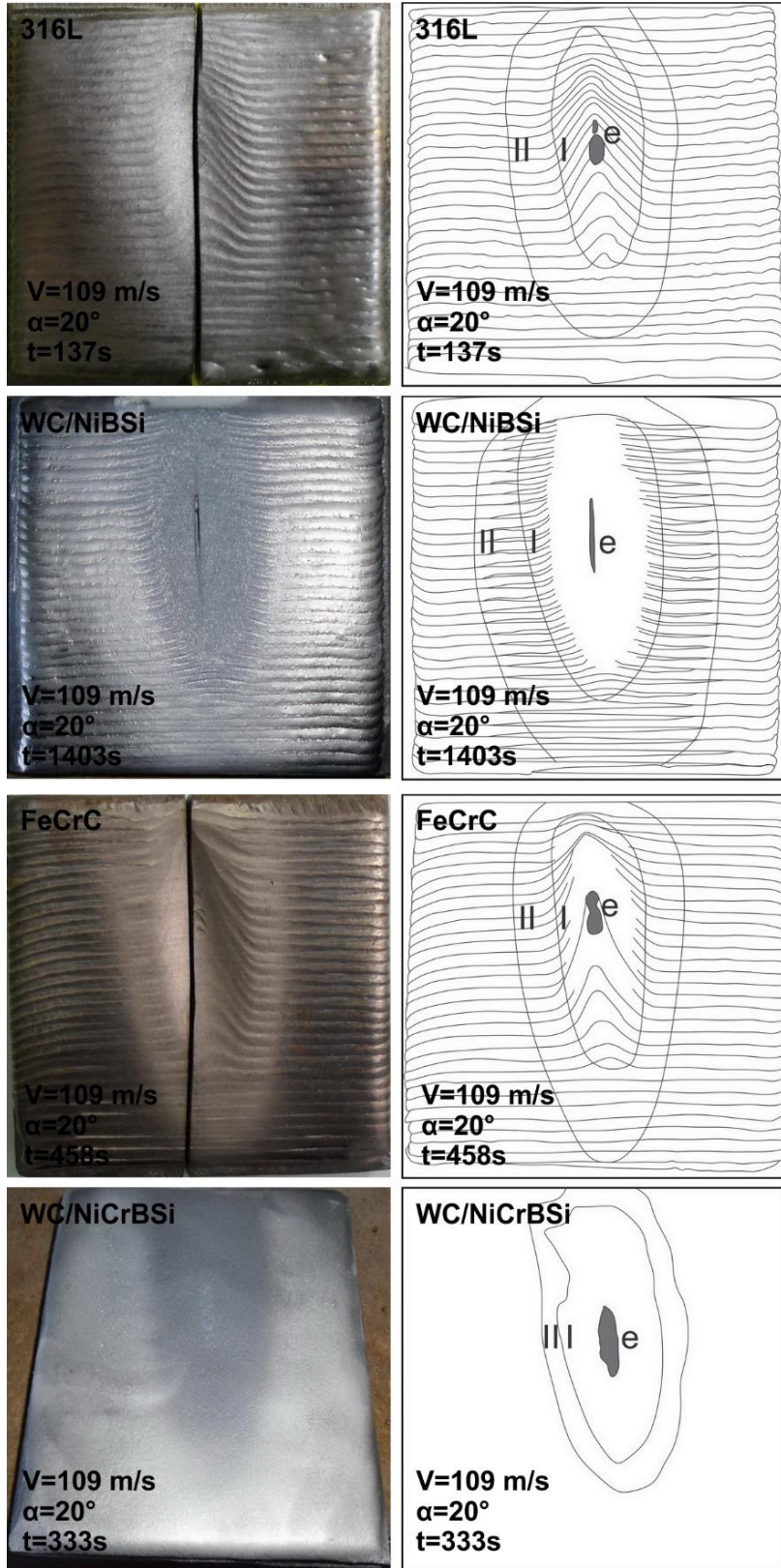
#### 4.3.3 Ерозионо испитивање превлака

У циљу одређивања ерозионе отпорности у оштрим радним условима спроведена су ерозиона испитивања са великим брзинама честица, са константном удаљеношћу млазнице од 115 mm и високом концентрацијом честица еродента од 50g/s. На узорцима је мерен губитак масе превлаке током експеримента који је трајао 120s за констатну брзину честица од 100m/s и три угла наструјавања (20°, 30° и 45°), као и за непромењени угао наструјавања од 20° за различите брзине (92, 100 и 109m/s). За брзину од 109m/s и угао од 20° мерено је и време потребно до потпуног, локалног, уклањања материјала превлаке са основног материјала.

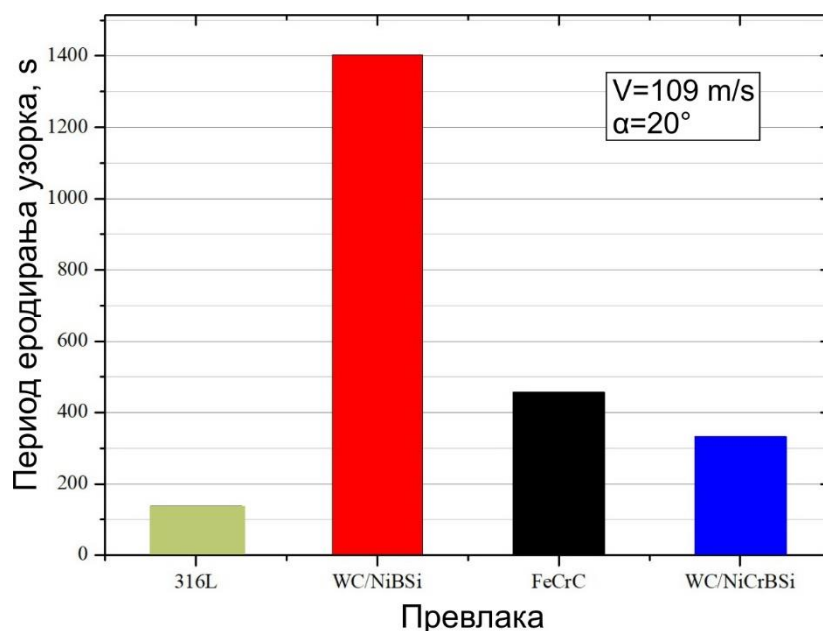


Слика 4.46. Макрофотографије еродираних површина, време еродирања 120s





Слика 4.47. Макрофотографије еродираних површина



Слика 4.48. Период еродирања превлака до пробијања

Визуелно испитивање и макрофотографисање је извршено на свим еродираним узорцима, а за узорке добијене РТА поступком и еродиране константно време за различите брзине и углове струјања, изглед еродираних површина је приказан на слици 4.46. Изглед узорака који су испитивани до пробијања превлаке је приказан на слици 4.47.

За испитивање у трајању од 120s, облик оштећења је елипсасто/параболичног облика. Са порастом брзине струјања уочава се пораст пластичне деформације површинских слојева у зони оштећења, видљив кроз деформацију линија пролаза, с тим што је та промена најочљивија код превлаке типа 316L која има најнижу тврдоћу. Код превлаке типа FeCrC ова деформација је нешто мања и потпуно одсуствује код превлаке типа WC/NiBSi. Промена облика оштећења, дубине и деформације у зони оштећења је знатно израженија са порастом угла наструјавања. Треба истаћи да је код превлаке 316L и FeCrC дошло до пробијања за највећи угао наструјавања од  $45^\circ$  иако је време трајања теста било релативно кратко.

Код узорака који су испитани до потпуног одношења превлака у области оштећења се уочавају три зоне. Скице места оштећења заједно са назначеним уоченим зонама су дате на слици 4.47 за сва четири типа превлаке. Зона I

представља зону интензивне ерозије и у овој зони је дошло и до значајне пластичне деформације у површинским слојевима превлака, пре свега због велике брзине честица еродената. Зона II представља зону у којој је интензитет ерозије мањи, при чему интензитет ерозије очигледно опада са повећањем растојања од центра млаза, и зоне “e” која представља област где је превлака у потпуности уклоњена до површине основног материјала.

Генерално деформација површинских слојева је мање изражена код превлака код којих је ојачавање постигнуто ситнијим карбидима/карбидном мрежом јер се при удару честица честице уклањају из превлаке због своје мале величине и мале површине везивања. Код крупнијих карбида и код легуре без карбида основа се супроставља ударима деформацијом у функцији њене деформабилности. Код крупнијих карбида због велике површине везивања сваки удар честице се преко чврсте везе преноси на подлогу све до чупања честице. За овај процес је потребно време да би дошао до изражаја (превлака типа WC/NiBSi после 120s и 1403s).

На слици 4.48 приказан је дијаграмски приказано потребно време до пробијања превлака. С обзиром да је дебљина превлака типа WC/NiCrBSi приближно три пута била мања од дебљина превлака нанетих РТА поступком, за ову превлаку је узета трострука вредност периода еродирања узорка до пробијања превлаке.

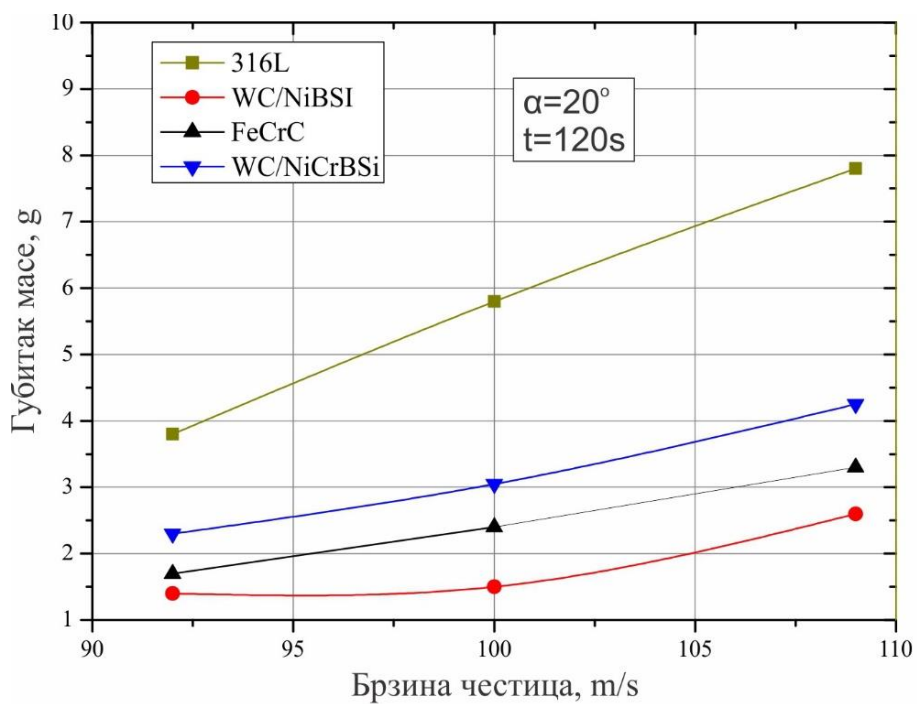
На слици 4.49 су приказани резултати мерења губитка масе превлака услед ерозије за константан угао наструјавања честица, док су на дијаграму на слици 4.50 приказани резултати мерења губитка масе превлака услед ерозије при константној брзини честица еродента за тестове у трајању од 120s.

Са слика 4.49 и 4.50 могуће је упоредити губитак масе све четири превлаке при истим параметрима ерозије. Ако се упореди губитак масе испитаних превлака за константан угао наструјавања еродента, слика 4.49 најмању отпорност на ерозију је показала превлака типа 316L, значајно већу превлака типа WC/NiCrBSi, па затим превлака FeCrC, док је највећу отпорност показала превлака типа WC/NiBSi. Редослед по отпорности у овом случају може да се објасни микроструктурним стањем и механизмима ојачавања превлака који диктирају и ерозиону отпорност.

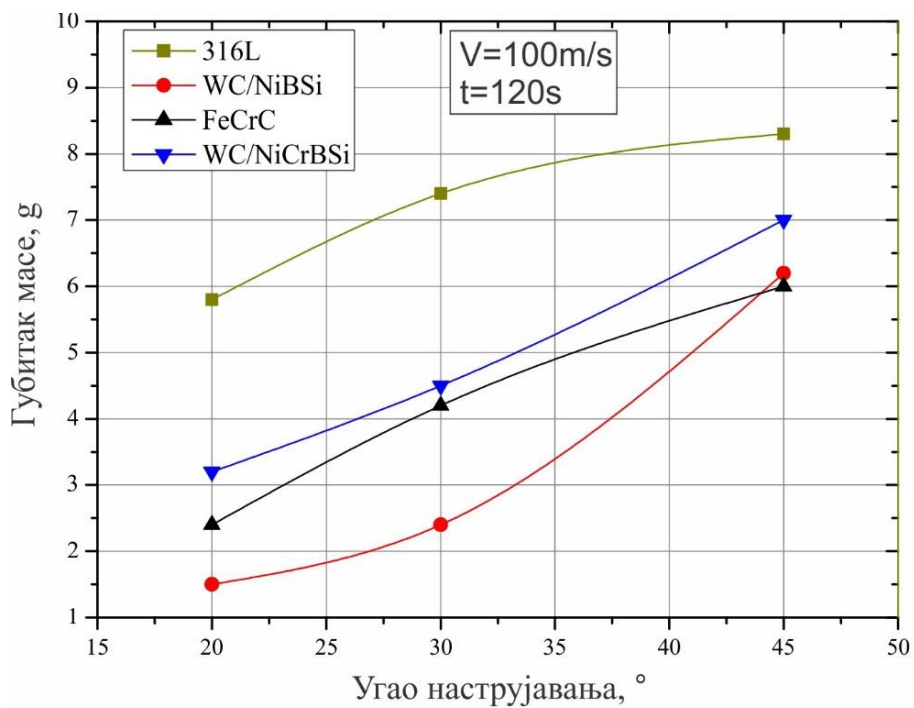
Превлака типа 316L спада у групу једнофазних металних превлака код којих се најзначајније ојачавање постиже величином и изгледом ћелија (у функцији брзине хлађења). Границе зрна/ћелија, слике 4.24 и 4.25, не представљају значајнију препреку одношењу материјала и најзначајнији допринос овако дуктилних превлака је постизање деформационог ојачавања током ерозије под овако оштрим условима која се постиже у првим тренуцима ерозионог теста. Међутим, генерално ни ојачавање границама зрна ни деформационо ојачавање нису показали значајнији удео у подизању ерозионе отпорности материјала [5]. Дobar показатељ отпорности на ерозију је тврдоћа површинских слојева која у значајној мери посредно даје колико је ојачавање постигнуто у микроструктури материјала, а у овом случају превлаке. Генерално, са порастом броја и удела ојачавајућих фаза расте тврдоћа превлака, као и њихова отпорност на ерозију.

Како су вредности измерене микротврдоће металне основе превлака типа WC/NiBSi, FeCrC и WC/NiCrBSi веома блиске, један од основних разлога веће ерозионе отпорности превлаке WC/NiBSi у односу на остале превлаке је присуство великог процента (60%) компактне ојачавајуће карбидне фаза  $W_2C/WC$  високе тврдоће. Ако се упореде превлаке типа WC/NiBSi и WC/NiCrBSi, које су сличне по хемијском саставу, уочава се разлика у ерозионој отпорности, како због удела карбидне фазе, тако и због различите морфологије металне основе (ојачавајућих честица издвојених током очвршћавања) и начина/енергије везивања карбидне фазе. Карбиди волфрама нанети РТА поступком остварују бољу везу са металном основом, услед доброг квашења растопљеним металима у процесу наношења превлаке [267]. Карбиди код превлаке типа WC/NiCrBSi су слабије везани за основу због мале површине везивања и самим тим се лакше чупају из основе, што директно утиче на снижење ерозионе отпорности целе превлаке [267], као и уочене издвојене поре.

Са порастом угла наструјавања расте губитак масе код све четири превлаке, слика 4.50, и за углове од  $\alpha=20^\circ$  и  $\alpha=30^\circ$  задржава се редослед отпорности превлака. Међутим, при углу наструјавања од  $\alpha=45^\circ$  превлака типа FeCrC достиже и незнатно превазилази ерозиону отпорност превлаке типа WC/NiBSi. Објашњење за ову појаву је наведено у следећем подпоглављу.



Слика 4.49. Ерозиони тест - губитак масе у функцији од брзине честица еродента



Слика 4.50. Ерозиони тест - губитак масе у функцији од угла наструјавања честица еродента



На основу изгледа кривих, слика 4.50, могу да се уоче благе разлике понашања испитаних превлака са порастом угла наструјавања. При повећању угла наструјавања честица еродента ове четири превлаке могуће је поделити у две групе:

1. Превлаке које имају конвексну криву зависности губитка масе од угла наструјавања (316L и FeCrC) - више дуктилни материјали.

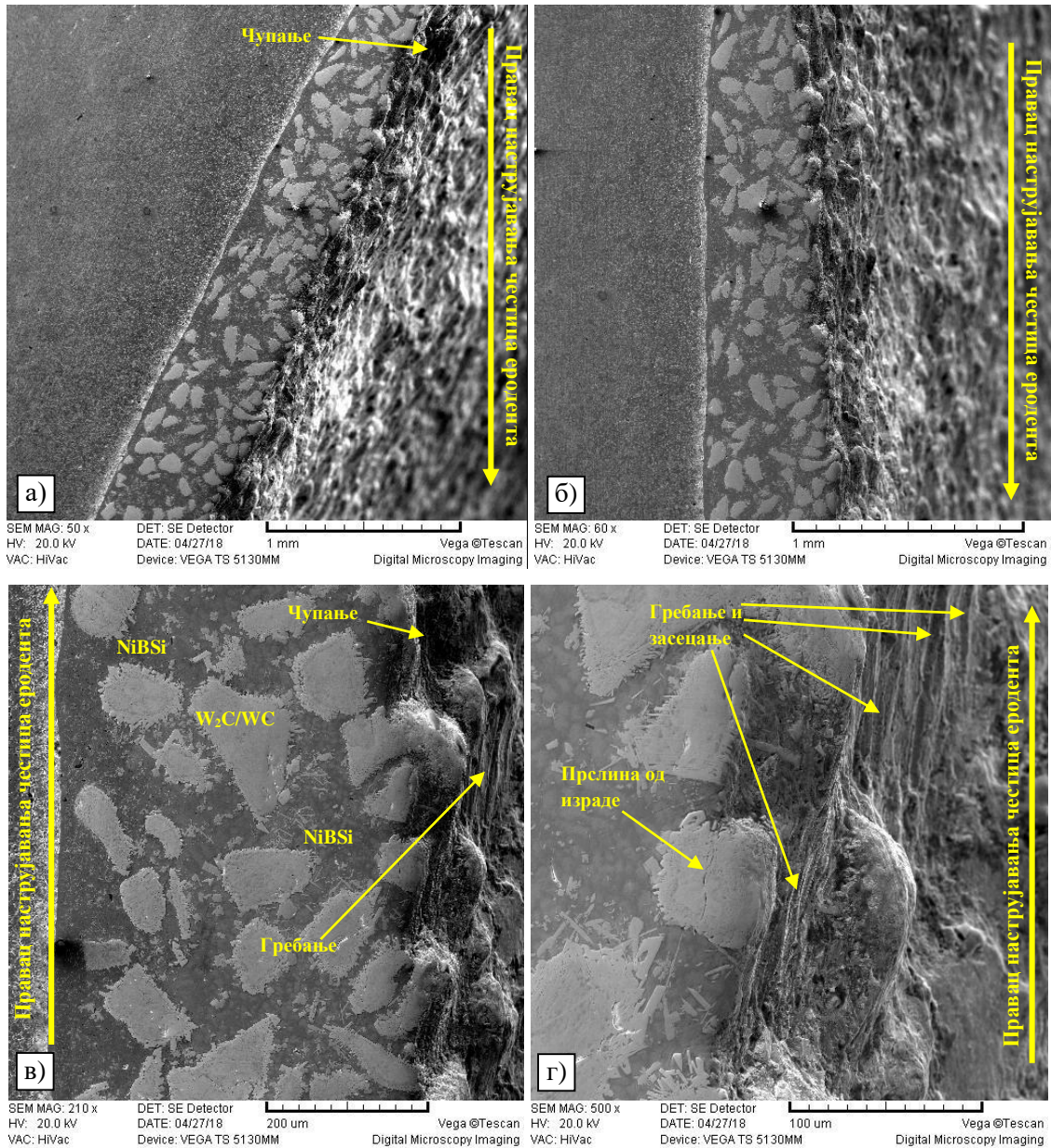
2. Превлаке које имају конкавну криву зависности губитка масе од угла наструјавања (WC/NiBSi и WC/NiCrBSi) - више крти материјали.

Истраживања о хабању дуктилних материјала су показала да се највећа оштећења јављају када је угао наструјавања честица оквирно у опсегу од 35 - 45° [41], а касније одношење материјала има тенденцију опадања док угао не достигне 80°. Тренд кривих за превлаке 316L и FeCrC указује на овакво понашање, и са даљим повећањем угла може се очекивати пад губитка материјала. Тренд кривих за превлаке типа WC/NiBSi и WC/NiCrBSi има тенденцију да са повећањем угла наструјавања расте и маса еродираног материјала.

Ако се, поред резултата експеримента, узму у обзир и цене додатног материјала, најскупља је превлака типа WC/NiBSi, могуће је оправдати примену превлака типа FeCrC код компоненти које су изложене оштрим радним условима и угловима наструјавања честица еродента већим од 45°. Даља истраживања у области примене РТА превлака типа WC/NiBSi и FeCrC треба усмерити на испитивања понашања у условима деловања ерозије са већим угловима наструјавања  $\alpha > 45^\circ$  и такође великим брзинама честица које више одговарају условима рада конкретно изабраних компоненти/система на индустријским објектима.

#### 4.3.3.1. SEM еродираних површина

**Превлака WC/NiBSi нанета РТА поступком.** На сликама 4.51 и 4.52 приказани су попречни пресеци еродираног узорка у нагриженом стању, као и топографија еродираних површина превлаке.

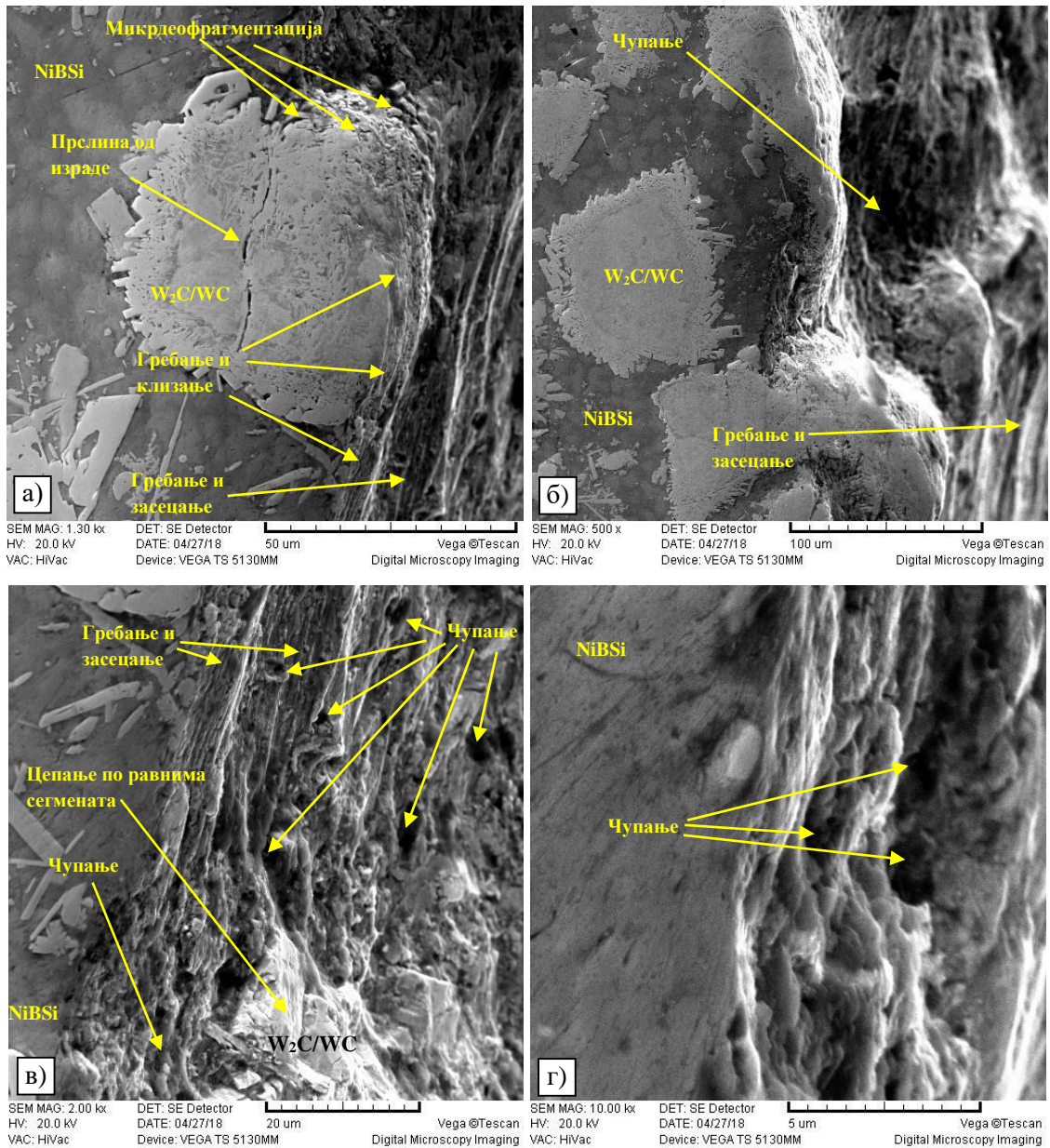


Слика 4.51 SEM (нагризање Н1). Попречни пресек еродираног узорка са превлаком са карбидима  $W_2C/WC$  типа у основи NiBSi нанете РТА поступком (WC/NiBSi - РТА) у нагриженом стању и видљивом топографијом еродиране површине; карбиди добијени ливењем и дробљењем

Узорак је еродиран до пробијања превлаке при углу наструјавања од  $20^\circ$  и брзини честица од  $109\text{m/s}$ . Просечна измерена вредност тврдоће превлаке износи  $711 \pm 7\text{HV}$ , док је просечне измерена вредност тврдоће NiBSi основе  $499 \pm 55\text{HV}$ ,



а карбидне фазе  $1664 \pm 293\text{HV}$ . Према литературним подацима тврдоћа честица еродента (силицијум диоксид –песак) износи  $1100\text{--}1280\text{HV}$  [268-270].



Слика 4.52 SEM (нагризање Н1). Попречни пресек еродираног узорка са делимичним приказом еродираних површина превлаке WC/NiBSi нанете РТА поступком

Трагови ерозије указују на то да је основа највећим делом еродирана са значајно тврђим честицама еродента механизмом гребања и засецања, слика 2.2, са видљивим траговима клизања и деформацијом у зони основе, слика 4.51в,г и

4.52a-г. Појава клизања која више одговара процесу абразије је очекивана код малих углова наструјавања као у овом случају ( $20^\circ$ ). Услов за одношење материјала са површине засецањем, слика 2.2, је да честица еродента продре у површину еродираниог материјала.

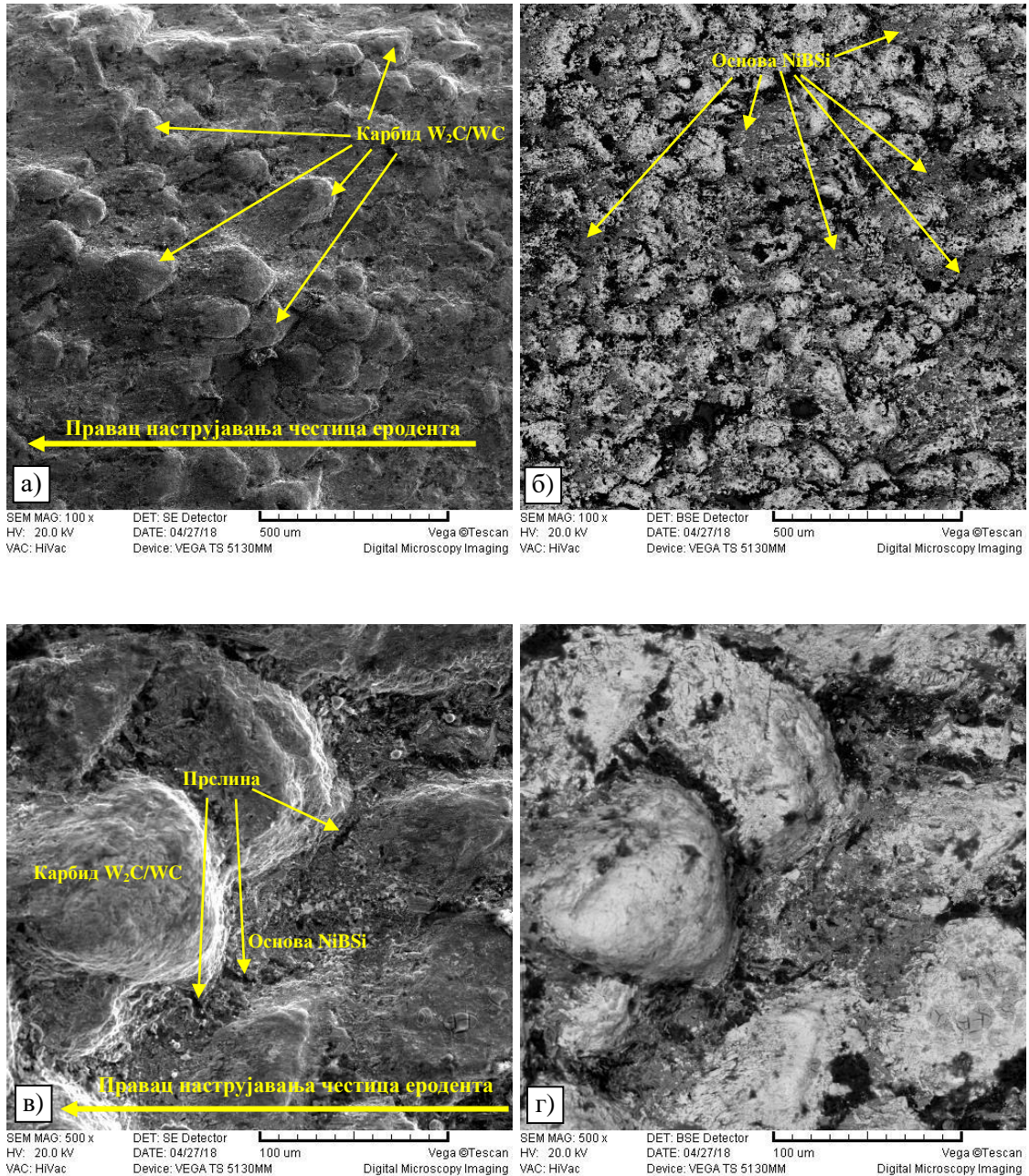
У случају еластичног судара честице и превлаке, правац кретања честица би се променио и оне би се одбиле од површине, међутим услед појаве пластичне деформације површинских слојева, честице мењају правац кретања и настављају са клизањем по површини. Током удара у површину честица еродента губи део кинетичке енергије, при чему један део енергије прелази у топлотну, док се други део троши на деформацију површине. Сила којом се одвија удар је довољно велика да изазове пластичну деформацију довољне дубине да честице могу да продиру испод површине материјала. Код материјала истиснутог пластичном деформацијом при следећим ударима честице еродента адхезијом односе одвојени материјал. Уклањање материјала на овај начин се врши слично процесу уклањања материјала машинском обрадом. У овом процесу честице еродента остављају траг праћен деформацијом који указује на правац њиховог кретања. Поједине честице остају задржане у површинском слоју када довољно изгубе кинетичку енергију.

С обзиром да је испитана превлака композит који садржи и тврде честице карбидне фазе типа  $W_2C/WC$  очекује се различити механизам одношења материјала током ерозије. Такође, код карбидне фазе на бази волфрама разликују се две области - средишњи део код кога је EDS анализом утврђено да се састоји од  $W_2C/WC$  и венца карбида који је настао током разлагања карбида на бази њолфрама што је као последицу имало нижу тврдоћу ове зоне (измерено 1171HV).

Генерално, крти материјали типа карбида показују најмању отпорност при угловима наструјавања блиским  $90^\circ$ , док би при малим угловима ерозија требало да буде мање изражена. Међутим, код композитне превлаке механизам одношења материјала подразумева да се ерозијом прво уклања мекша основа око карбидне фазе, а карбиди сада изнад површине основе, слике 4.51 и 4.52, више нису изложени углу наструјавања од  $20^\circ$  већ се тај угао значајно приближава  $90^\circ$ . С обзиром да се микроструктура карбидне фазе састоји од мреже иглица еутектоида карбида  $W_2C$  и  $WC$ , иницијација прслина и њена пропација услед удара честица еродента одвија се дуж граничних површина иглица, и зауставља се код наиласка

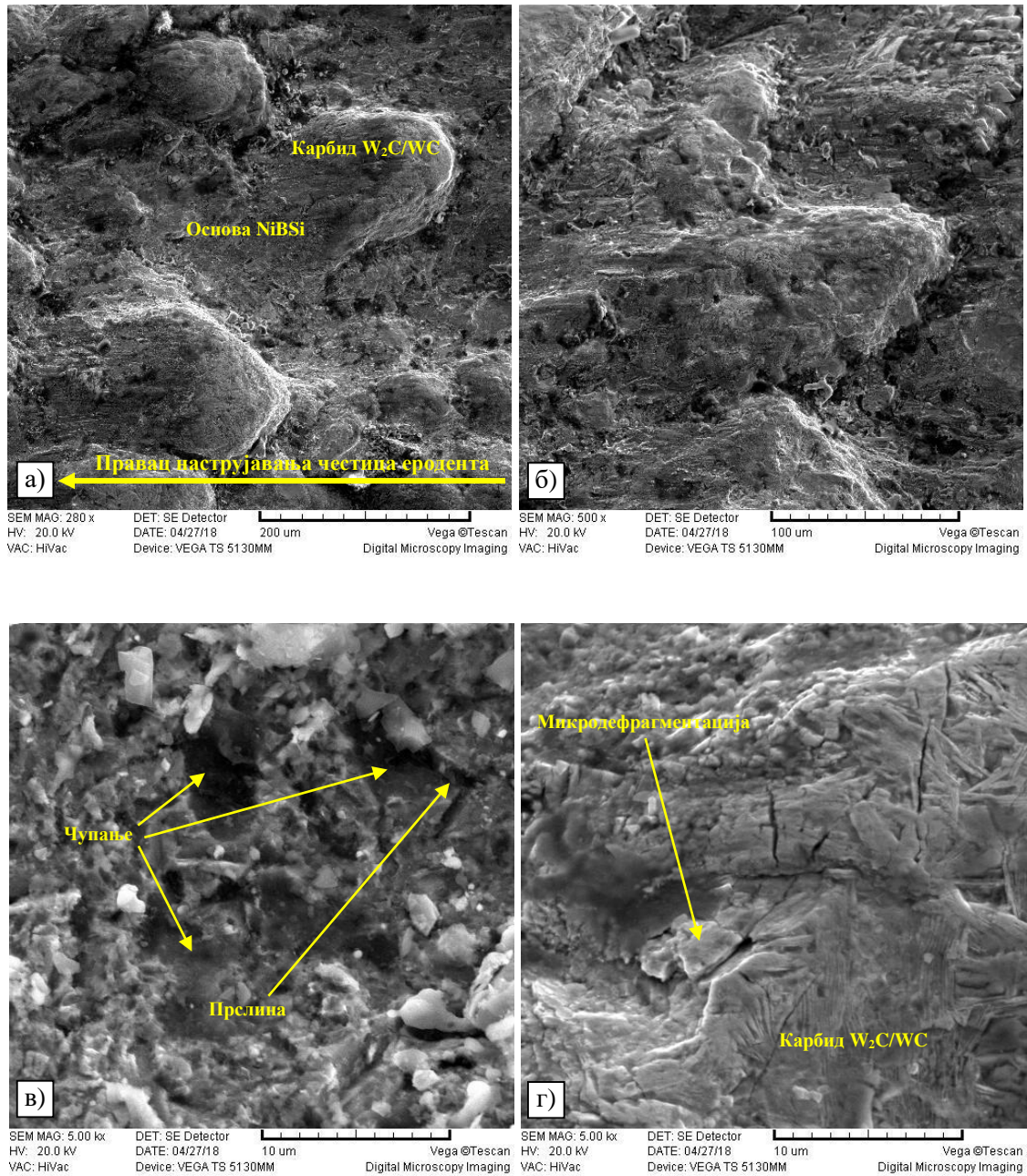


на попречно постављене карбидне иглице, што повећава енергију за њен даљи раст. Даљим растом прслине услед наредних удара честица еродента под већим углом одвајају се делићи карбида и долази до њихове микродефрагментације, слике 4.52а и 4.54г или цепања по равнима сегмената, слике 4.52в и 4.29а.



Слика 4.53. SEM. Еродирана површина узорка превлаке са карбидима  $W_2C/WC$  типа у основи NiBSi; карбиди добијени ливењем и дробљењем (WC/NiBSi - ПТА)





Слика 4.54. SEM. Еродирана површина узорка  
превлаке WC/NiBSi нанете РТА поступком

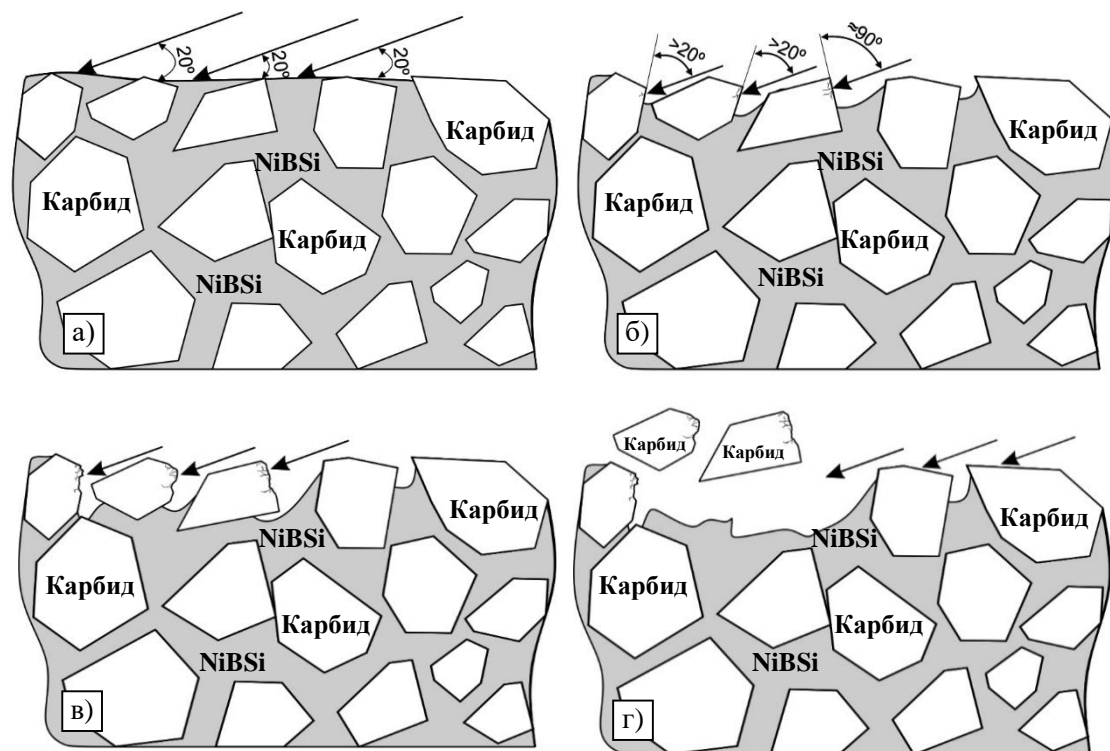
Честице еродента које нису директно имале судар са карбидном фазом, настављају да клизају и по њој, остављајући за собом траг клизања, слика 4.51 и 4.52. Иако честице еродента имају нешто нижу вредност тврдоће од карбидне фазе, током клизања још увек имају велику кинетичку енергију која односи делиће са површине карбида, највероватније лемећи иглице на свом путу које

пружају много мањи отпор јер нису део густе мреже као у унутрашњост карбида. Карбидна фаза у венцу се чупа из основе на исти начин као и ојачавајућа фаза из основе настала током очвршћавања. Места чупања карбида су видљива при свим повећањима, с тим што се при мањим повећањима виде места чупања већих, слика 4.54б, док се места чупања ситнијих ојачавајућих честица виде при већим повећањима, слика 4.54в и 4.52в,г.

На сликама 4.53 и 4.54 је приказана еродирана површина узорка, на којима су означене зоне карбидне фазе и зоне основе. При већим повећањима у BSE моду, слика 4.53г, јасно су истакнути карбиди волфрама као светлија фаза и основа као нешто тамнија с обзиром да је изразито засићена карбиднима и осталим ојачавајућим честицама насталим у току очвршћавања.

Такође, у граници карбид основа уочавају се прслине које су последица удара честица током ерозије. Током процеса ерозије карбиди губе везу са основом формирањем прслина насталих деловањем смицајних оптерећења, слика 4.53в, која се јављају током удара честица еродента у карбид. На слици 4.54г је приказана еродирана површина карбида волфрама, са карактеристичном игличастом структуром, на којој су видљиве прслине и одвајање делића карбида, као и прслине које одговарају морфологији сегментиране унутрашњости крупнијих честица карбидне фазе, слика 4.29, а последица су начина израде карбида ливењем и дробљењем. Такође, на сликама 4.53а,в и 4.54а се може видети да се иза карбида још налази материјал основе, у односу на правац наструјавања честица еродента, који је био заштићен од директног удара честица.

На слици 4.55 шематски је приказан механизам еродирања превлаке типа WC/NiBSi.



Слика 4.55. Шематски приказ механизма еродирања превлаке типа WC/NiBSi

**Превлака FeCrC.** На сликама 4.56а-г приказана је еродирана површина превлаке типа FeCrC. Ова превлака се као и претходно описане превлаке углавном еродирала механизмима гребњања и пластичном деформацијом, слике 4.56в,г.

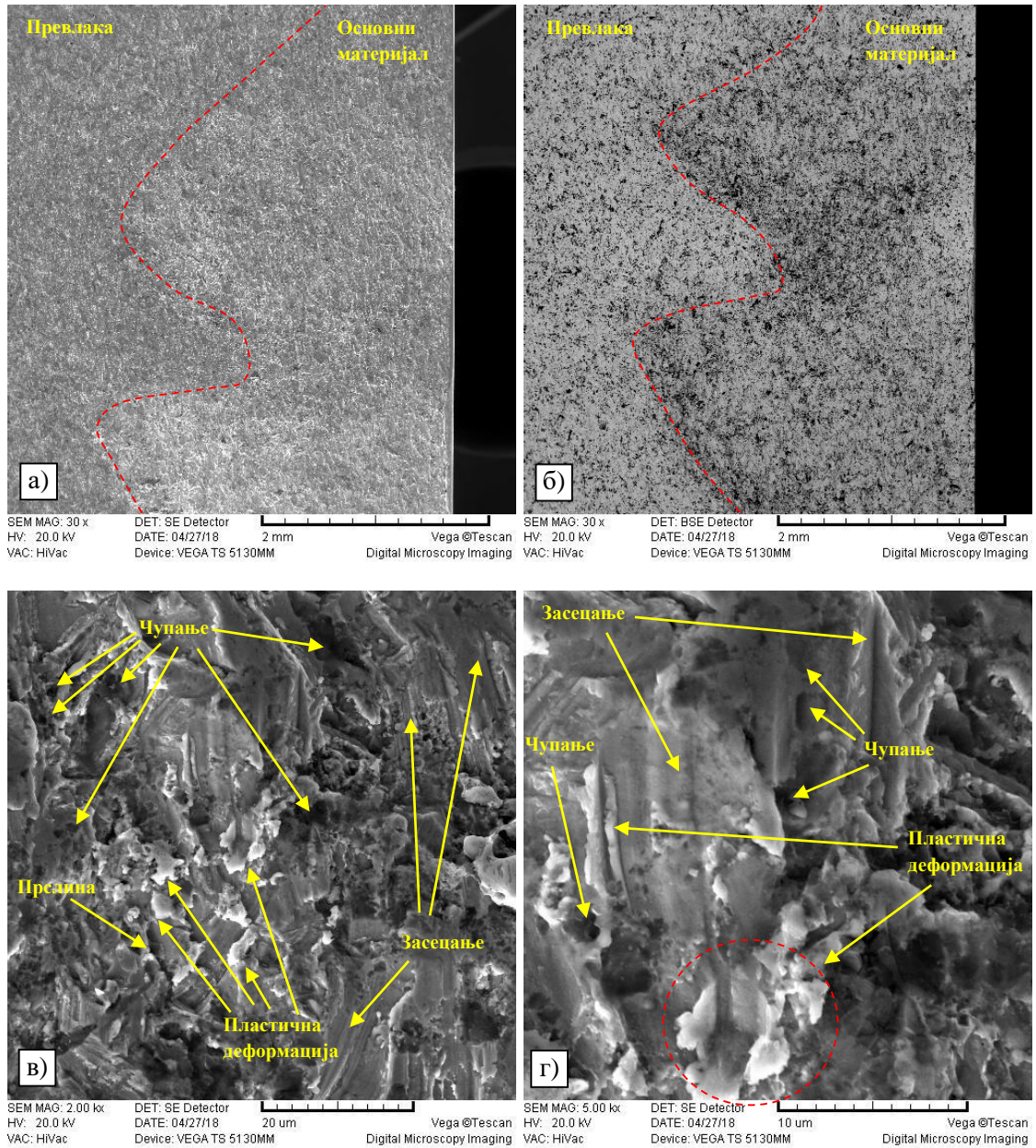
Превлака FeCrC, како је то већ описано, у зони која је прво била захваћена ерозијом (горњи део превлаке) она је наеутектичког састава са издвојеним примарним карбидима и еутектикумом и са највећим бројем грешака типа пора издвојених у еутектичкој фази, слике 4.32 и 4.35, међутим, у зони везивања са основом, услед мешања прелази у легуру подеутектичког састава. Сложена структура превлаке указује на различиту отпорност према ерозији превлаке по њеном попречном пресеку. Разлике у отпорности су резултовале специфичним изгледом оштећења еродираног узорка до потпуног одношења превлаке, слика 4.47, где је у зони ерозије у делу где је она потпуно однета деформација доњих слојева превлаке значајно већа у правцу струјања од деформације површинских слојева.



Ово је разлог зашто зона *e* са слике 4.47 за превлаку FeCrC изгледа слично као код превлаке 316L - превлака у зони везивања има најмању отпорност на ерозију, нема довољно ојачавајуће фазе и има дуктило понашање. Ивица зоне *e* приказана на слици 4.56а и б, показује да је она заобљена са благим прелазом у односу на превлаку, што је и разумљиво због сличног, дуктилног, понашања доњих слојева превлаке и основног материјала. Механизам одношења материјала у зони уз основни метал је потпуно базиран на пластичној деформацији, истискивању материјала клизањем честица еродента. Пластична деформација је присутна у целој свим еродираним зонама превлаке, с тим што се уочавају места карбидних фаза око којих нема деформације и где се уочава чупање карбида 4.56в и г.

Површински слојеви насупрот томе показују знатно већу отпорност, јер честице еродента морају да пресеку и избаце карбидну фазу са свог места (примарни карбиди и фаза у саставу еутектикума), па је стога ова превлака по отпорности одмах иза WC/NiBSi која је честично ојачана карбидима волфрама, слике 4.49 и 4.50. Још једна превлака је одлична за поређење - превлака типа 316L јер нема ојачавајућу фазу карбидног типа и због тога за све углове и брзине наструјавања показује инфериорну ерозиону отпорност. Поређењем понашања ојачаних превлака са превлаком типа 316L могуће је проценити допринос ојачавајућих честица ерозионој отпорности.

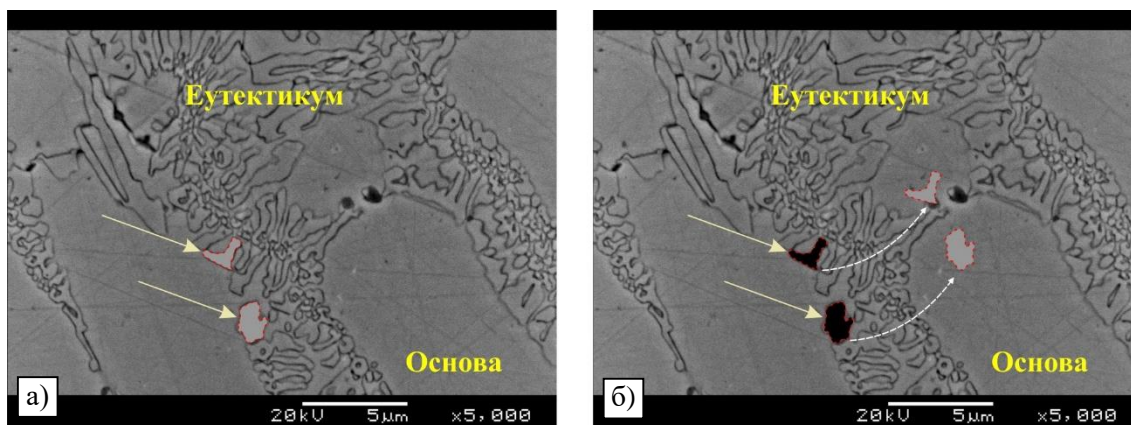
Код превлаке FeCrC је запажено да са повећањем брзине еродента расте брзина ерозије, слика 4.49, више него код превлаке типа WC/NiBSi, али много мање него код превлаке типа 316L која је такође нанета РТА поступком али без додатих ојачавајућих фаза. Ова слика се унеколико мења када је у питању угао наструјавања - FeCrC са порастом угла наструјавања показује све бољу отпорност, слика 4.50, тако да за угао од 45° има најбољу отпорност у поређењу са осталим испитаним превлакама, са трендом да та отпорност благо расте, односно прираштај масе еродираниог материјала опада као и код превлаке 316L, што говори о већински дуктилном понашању ове превлаке.



Слика 4.56. SEM. Еродирана површина узорка превлаке FeCrC нанете РТА поступком

Очигледно је да се ерозиона отпорност при великим брзинама и малим угловима наструјавања може постићи или увођењем карбидних честица, за шта нам је потребна велика количина тврдих честица убачених у превлаку или оних које су добијене издвајањем ојачавајуће фазе као код ове надеутектичке легуре. Наравно, да би се постигао пун ојачавајући ефекат еутектикума и карбидне фазе

превлаке типа FeCrC морају да се наносе у више пролаза (већа дебљина значи мањи утицај мешања). На слици 4.57 шематски је приказано чупање карбида из превлаке типа FeCrC.



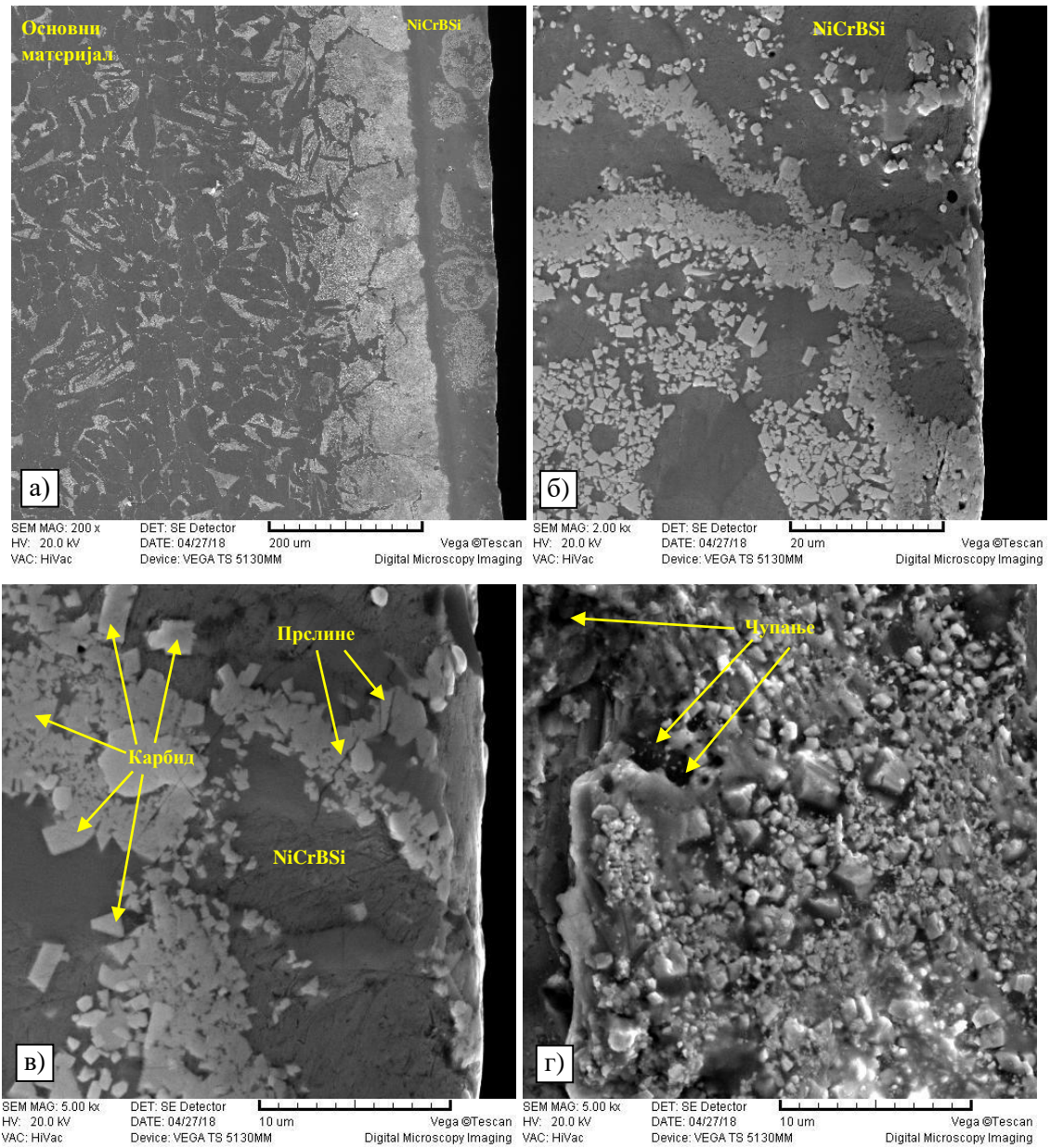
Слика 4.57. Шематски приказ механизма еродирања превлаке типа FeCrC

**Превлака WC/NiCrBSi.** На сликама 4.58а-в приказан је попречни пресек еродираних превлака добијене гасно пламеном метализацијом са накнадним загревањем пламеном типа WC/NiCrBSi. Област близу површине превлаке је била непосредно под дејством удара честица еродента. С обзиром да су карбиди у овој превлаци добијени синтерованом ситних честица карбида WC типа у металном везиву, њихов основни изглед у превлаци чини накупина честица карбида, слика 4.58г.

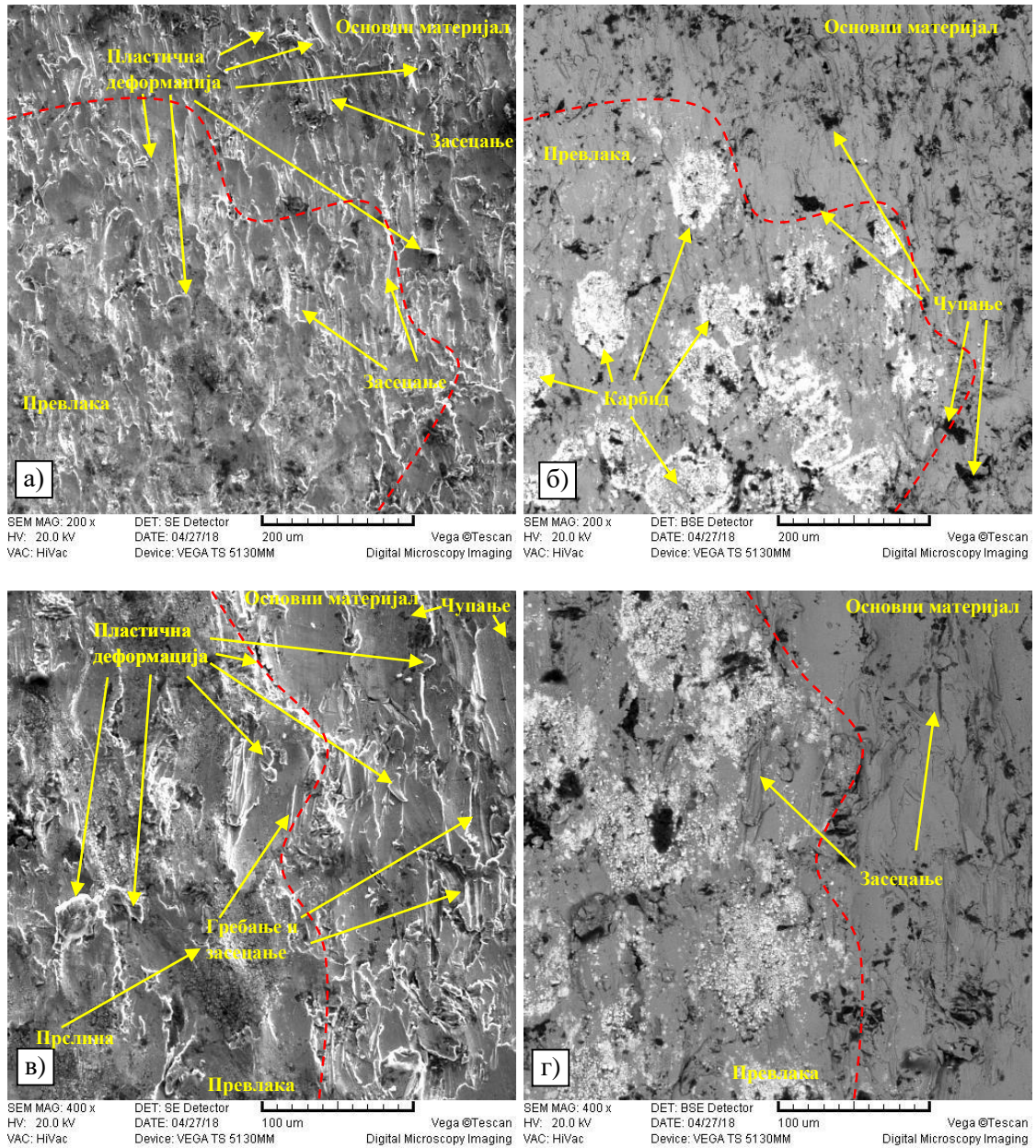
За разлику од превлаке типа WC/NiBSi, слике 4.51 и 4.52, током ерозије превлаке типа WC/NiCrBSi, карбидне честице из накупине која одговара првичном карбиду (слика 4.4б) се уклањају независно из основе ударима честица еродента. Из овог разлога карбиди који су под ударом струје еродента не представљају значајну физичку баријеру за околну основу, тако да иза њих није видљив траг заштићене основе, као код превлаке типа WC/NiBSi. Суштинска ерозиона отпорност код ове превлаке се постиже тиме што груписане ситне честице представљају препреку за клизање честица еродента и при удару само се сегментно појединачне честице избацују са површине. Честице еродента након удара не настављају са клизањем јер највећи део енергије изгубе током продирања



у материјал у непосредној околини карбида кога чупају из основе, а затим потпуно губе енергију када наиђу на следећу честицу из накупине.



Слика 4.58. SEM (нагризање H1). Попречни пресек еродираниог узорка превлаке WC/NiCrBSi нанете поступком гасно пламене металације



Слика 4.59. SEM. Еродирана површина узорка превлаке WC/NiCrBSi нанете поступком гасно пламене метализације

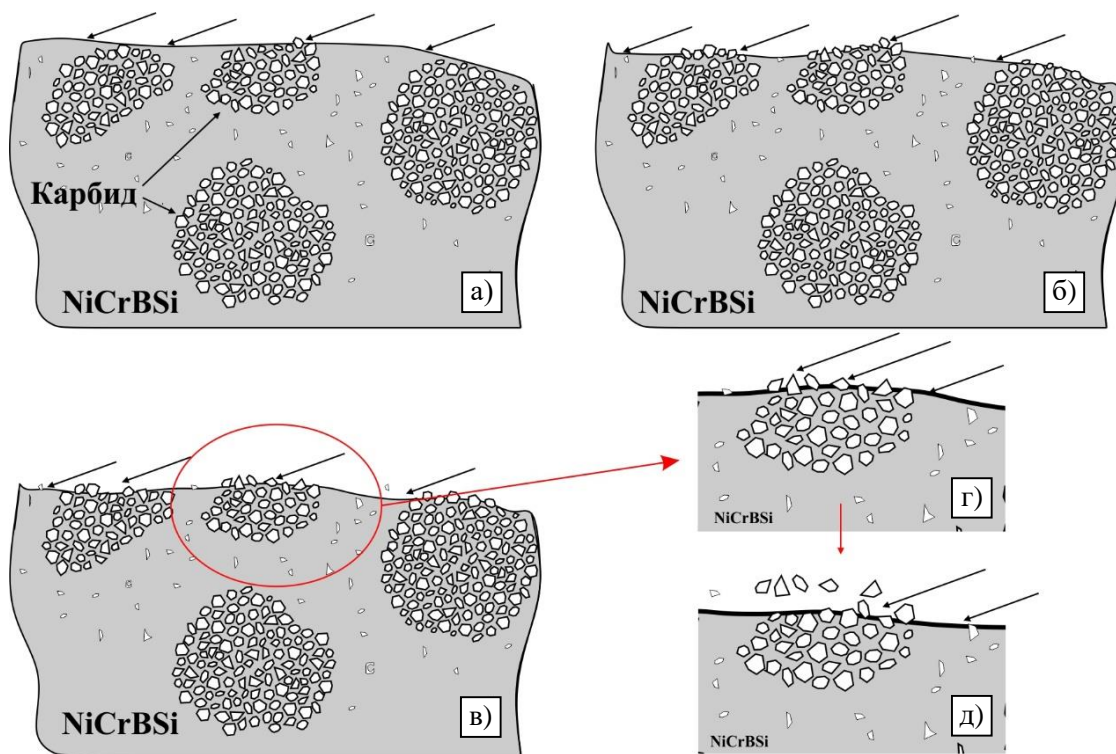
На слици 4.59 приказана је граница превлака супстрат на еродираној површини до потпуног уклањања превлаке. У овој пограничној зони, која је јасно уочљива на сликама са повратно распршеним електронима, слике 4.59б и 4.59г, у зони супстрата и основе превлаке видљива је пластична деформација, док су зоне са честицама карбидне фазе на бази волфрама без трагова деформације. У



непосредној околини карбида волфрама уочава се и појава ојачавајуће фазе другачије морфологије за коју је EDS анализа потврдила да садржи у себи W, слика 4.5.б. Како је већ истакнуто појава растварања карбида волфрама доводи до окртњавања те области што је и резултовало појавом прелина у тој зони близу површине, 4.58в.

Такође поједине уочене крупније фазе имају много заобљенији облик и код других аутора су идентификоване као честице богате на хрому. Такође, како је већ истакнуто EDS анализом, слика 4.40, потврђено је да је ова превлака богата и карбидима хрома типа  $M_7C_3$  карбидима, и честицама CrB и  $Ni_3V$  чије издвајање подстиче Cr, као и еутектичке фазе  $\gamma-Ni/Ni_3V$  [108,257], тако да трагови чупања ситних честица могу да одговарају и наведеним честицама, слика 4.59.

На сликама 4.59а и 4.59в може да се уочи да су главни механизми ерозије били клизање (гребање) и механизам засецања. Такође, на слици 4.60 шематски је приказано еродирање превлаке типа WC/NiCrBSi.

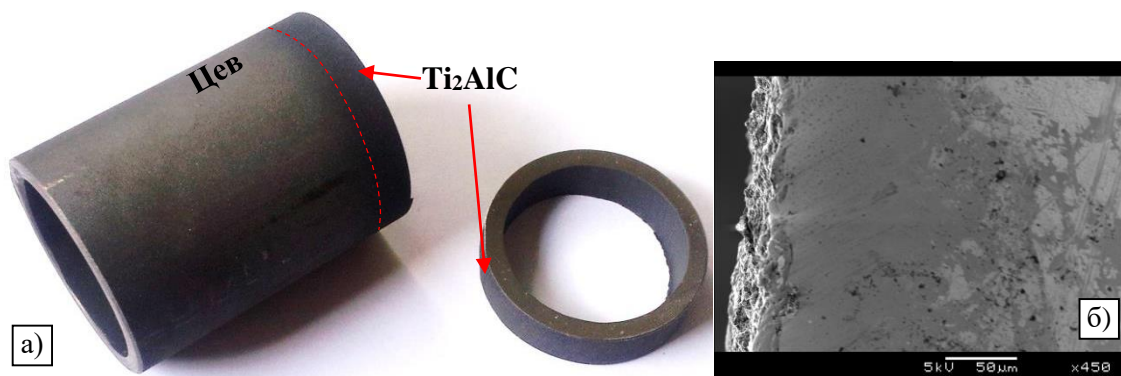


Слика 4.60. Шематски приказ механизма еродирања превлаке типа WC/NiCrBSi

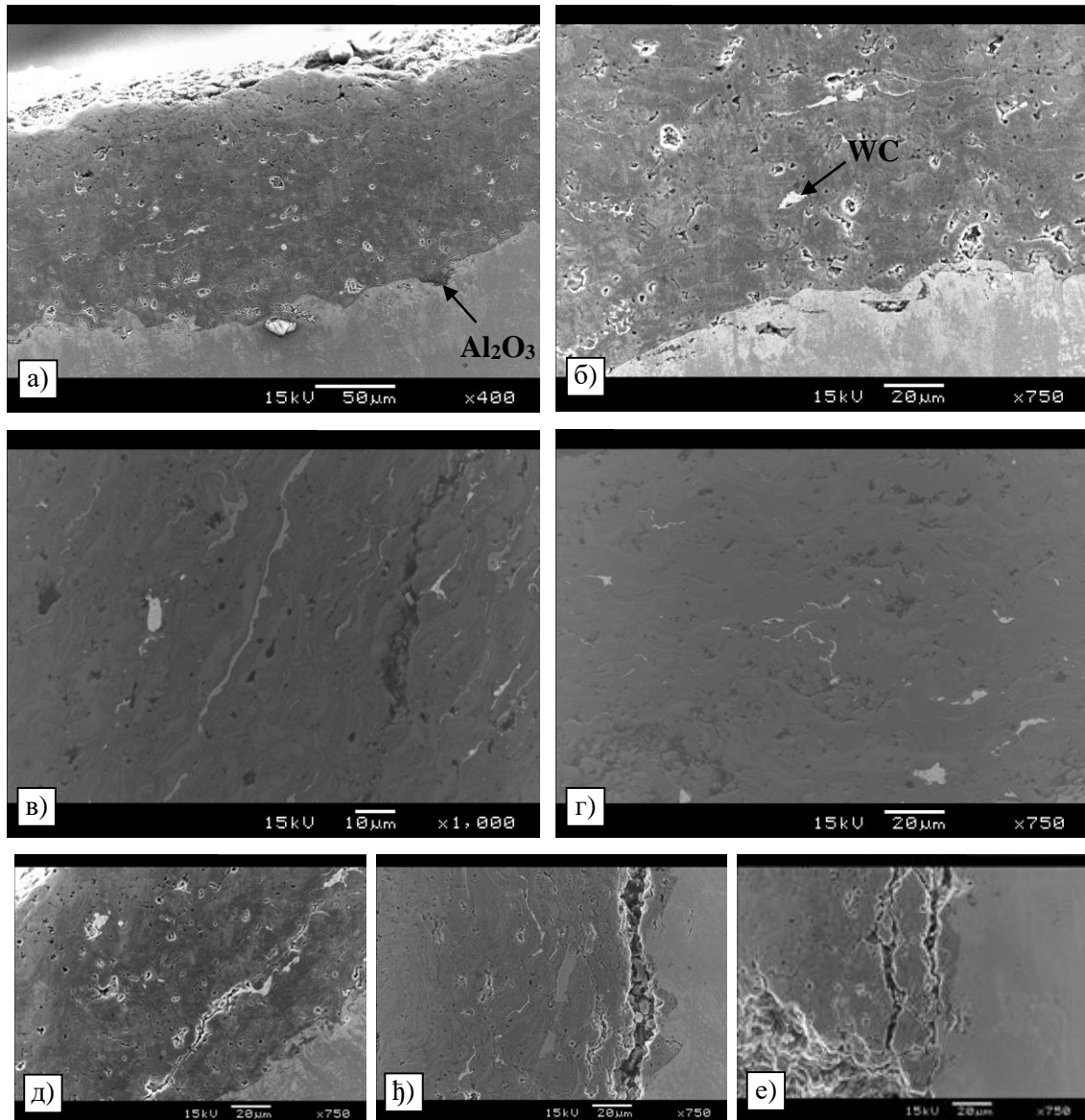
#### 4.4. III део експеримента – карактеризација превлаке $Ti_2AlC$

Циљ овог дела експеримента је првенствено покушај наношења превлаке типа MAX фазе што доступнијом комерцијалном техником (HVOF поступком са керозином као горивом) на комерцијално доступан топлотно постојан челик нове генерације X10CrMoVNb 9-1. MAX фаза типа  $Ti_2AlC$  већинске гранулације од 2-20 $\mu m$  је нанета на цев, како је то описано у претходном поглављу и добијена је превлака у дебљини између 5 и 130 $\mu m$ , слика 4.61. Код овог комерцијално доступног праха МАХТНАЛ 211® поред  $Ti_2AlC$  рендгенско дифракционом анализом је детектован и значајан удео MAX фазе типа  $Ti_3AlC_2$ .

Површина цеви у делу где је нанета превлака након припреме је тамно сиве боје са јасно разграниченом облашћу превлака – цев (превлака је наношена по обиму само на део цеви у дужини 20mm). Храпавост површине на делу са превлаком је слична као на пескареном делу цеви. На слици 4.61б приказана је превлака у делу где је имала најмању дебљину. Уочава се да је остварена добра и континуална веза превлаке са супстратом.



Слика 4.61 Узорак цеви са нанетом фазом  $Ti_2AlC$  HVOF поступком



Слика 4.62. SEM. Превлака  $Ti_2AlC$ , нанета HVOF поступком:

- а) приказ превлаке од зоне везивања до врха превлаке, б) зона везивања са грешкама, в,г) даље од зоне везивања; д-е) раслојавање превлаке

Изглед микрострукуре нанете превлаке у различитим зонама и при различитим увећањима је приказан на слици 4.62. На узорцима је урађена и EDS анализа, слике 4.63 и 4.64а, табеле, 4.9 и 4.10, као и EDS анализа површине са мапирањем хемијских елемента, угљеника, кисеоника, алуминијума, титана који улазе у састав МАХ фазе и њених оксида и железа које је основа супстрата, као и површинска расподеле елемената заједно, слика 4.64б. Беле фазе, област 11 на



слици 4.63 и област 6 на слици 4.64a, представљају карбид волфрама, такође у области 5 на слици 4.64a детектован је кобалт. Присуство ових елемената је последица задржаности система, односно задржаности транспортних црева и посуде за складиштење и транспорт праха. Урађај помоћу кога је нанета превлака комерцијално се највише користи за nanoшење кермета и композитних превлака где је ојачавајућа фаза карбид волфрама па систем није било могуће у потпуности очистити од заосталог праха.

У зони превлака/супстрат углавном је остварена хомогена веза са малим уделом порозности која је задржана по целој дебљини превлаке, слика 4.62. Делимично, у зони везивања присутне су и грешке типа порозности и контаминације, као и очигледне појаве других фаза услед деградације МАХ фазе током nanoшења јер пролазе кроз фазну трансформацију током процеса nanoшења, слика 4.62. Овај налаз је у складу са резултатима других истраживача који су наносили  $Ti_2AlC$  HVOF поступцима али као погонско гориво нису користили гориву смешу кисеоника и керозина [238,245].

Карактеристично за HVOF поступак је нижи унос топлоте - максимална температура пламена за HVOF поступак је најнижа за пропан као гориво и износи  $2828^{\circ}C$ , док је највиша за ацетилен и износи  $3160^{\circ}C$ , док за керозин као гориво износи  $\sim 2900^{\circ}C$  [199]. Генерално, краће време проведено у пламену смањује могућност трансформација, топљења и оксидације додатног материјала код HVOF поступка у поређењу с другим поступцима, што се повољно одражава на МАХ фазе (код  $Ti_2AlC$  се очекује разлагање на температури изнад  $1500^{\circ}C$ ). Керозин има топлотну моћ вишу само од водоника у односу на остала потенцијална горива за HVOF поступак.

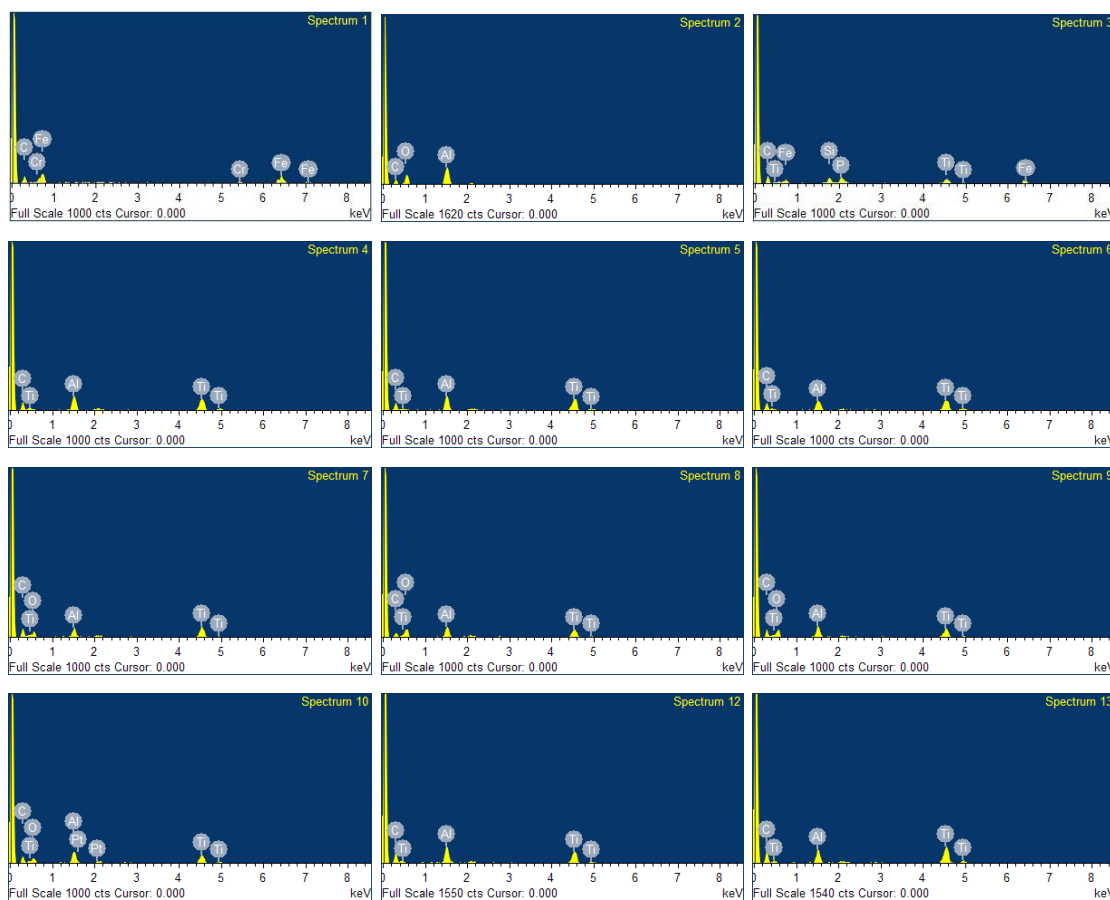
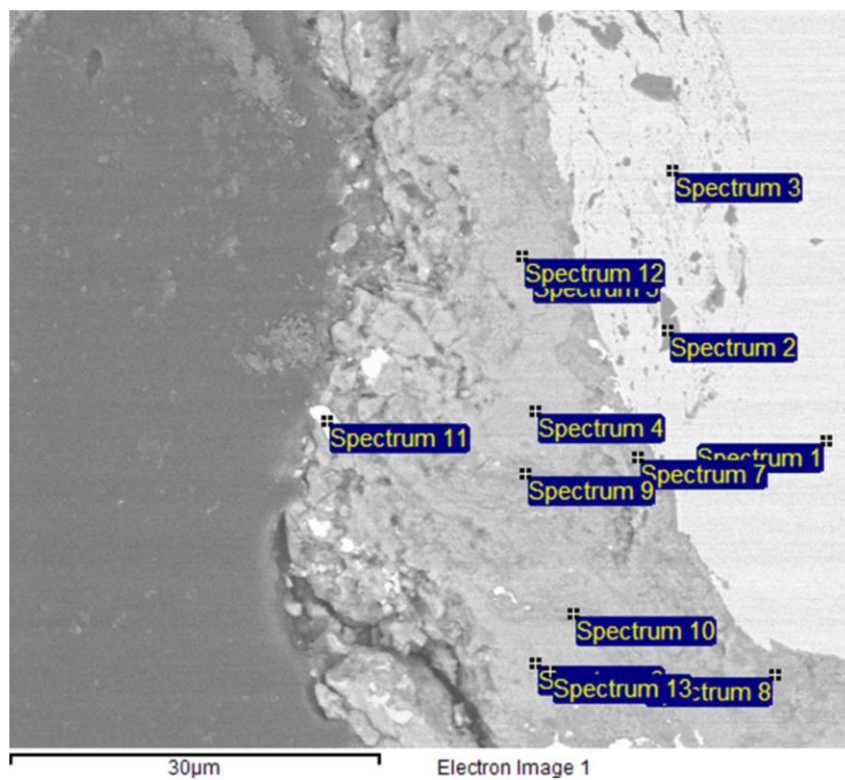
Са керозином као горивом максимална температура на површини супстрата се постиже за однос кисеоника и горива  $\sim 1,9$  (стехиометријски однос кисеоник:керозин је  $\sim 3,4$  док се у примени користи под и надстехиометријски однос кисеоника и горива у интервалу 2,8-4,8 [199]. У нашем случају за nanoшење МАХ фазе коришћен је однос од 2,66 који је испод опсега класичне примене, али овај однос кисеоника и горива би требало да обезбеди што мањи удео кисеоника у додиру са МАХ фазом (подстехиометријски однос) како би се избегла оксидација у што већој мери.

У том смислу има оправдања за коришћење течног горива код HVOF поступка јер се постиже нижа температура а нешто већа брзина честица, слика 2.31. Смањењем температуре пламена, односно укупног протока кисеоника и горива у горивој смеси HVOF поступка, могу да се постигну услове при којима ће минимална количина MAX фазе да буде разложена, трансформисана и оксидирана током процеса наношења на супстрат, што је и постигнуто, слика 4.62.

Такође, велике брзине кретања честица делимично истопљеног додатног материјала, карактеристичне за HVOF поступак, доводе до формирања превлака веће густине (мање порозности) слика 4.62 в и г, које се добро везују за супстрат. Колика ће количина запремине честица да буде истопљена током процеса метализације у највећој мери зависи од величине честица додатног материјала односно активне површине која се постиже за исту запремину - што је гранулација честица веће топи се мања количина материјала [237].

Током времена проведеног у пламену честице  $Ti_2AlC$  фазе се секвенцијално трансформишу у  $Ti_3AlC_2$ ,  $TiC$  и  $Al_xTi_y$ , и топе, а површински слојеви реагују са кисеоником, у зависности од његовог садржаја у околној средини. Када делимично истопљена и омекшала честица доспе на супстрат због свог омекшалог стања лакше поприма облик микронеравнина површине, попуњава све неравнине и везује се за супстрат. Током хлађења истопљени део честица се трансформише, од чега су у литератури забележене фазе  $TiC$  и  $Al_xTi_y$ , [237].

Основни циљ током наношења MAX фазе метализацијом је да се постигне што мање њено топлеење због трансформација кроз које пролази током топлеења и очвршћавања, а са друге стране да честице ипак добију довољну количину енергије да би биле способне да се деформишу током удара и прилагоде површини, односно вежу за супстрат. Током удара у површину MAX фаза се понаша као било која омекшала честица правећи диск што доводи до формирања слојевите структуре, слика 4.62 в, г.



Слика 4.63. SEM и EDS. Превлака  $Ti_2AlC$  нанета HVOF поступком (13 мерних места)

Табела 4.9. EDS анализа хемијског састава превлаке Ti<sub>2</sub>AlC

Мерно место	Хемијски елемент, мас %						
	C	O	Al	Si	Ti	Fe	W
Spectrum 1	28,63	2,16	1,13	-	-	68,53	0,62
Spectrum 2	31,72	36,77	24,70	0,38	0,42	5,52	0,49
Spectrum 3	32,95	4,98	-	6,13	17,18	39,15	1,03
Spectrum 4	30,70	1,11	14,57	-	51,79	0,27	1,60
Spectrum 5	30,13	-	15,58	-	52,32	3,14	0,12
Spectrum 6	31,07	1,56	10,83	0,43	58,32	-	2,34
Spectrum 7	26,53	22,94	8,19	-	43,66	-	1,58
Spectrum 8	14,67	38,6	11,45	-	34,04	2,49	-
Spectrum 9	23,56	32,05	10,40	0,47	35,63	-	0,01
Spectrum 10	23,35	27,47	11,67	0,05	34,49	0,31	2,65
Spectrum 11	30,90	-	0,58	0,34	1,91	-	71,61
Spectrum 12	36,51	-	15,50	-	56,58	-	1,56
Spectrum 13	34,47	-	11,18	0,12	66,28	-	0,62

На одређеним местима уочено је и раслојавање карактеристично за поступке са малим уносом топлоте [240,241], највероватније као последица оксидације током процеса сагоревања током наношења превлаке и брзине хлађења. Због неуједначене гранулације додатног материјала који је коришћен у овом експерименту, на местима која садрже крупне честице дошло је до појава пора и деламинације, слике 4.61 д-е.

Током механичке припреме металографских узорака део превлаке се одвојио/раслојио и отпадио, али углавном је одвајање било по слојевима превлаке, а не у граничној површини превлака – супстрат, слика 4.61 е. Ова појава говори о нижој кохезионој чврстоћи превлаке и насталих грешака које зависе од гранулације [237] у поређењу са адхезионом чврстоћом која је постигнута током металације на челику X10CrMoVNb91. Добро везивање за супстрат је забележено и током наношења исте MAX фазе HVOF поступком коришћењем водоника као горива и нерђајућег високолегираног аустенитног челика као

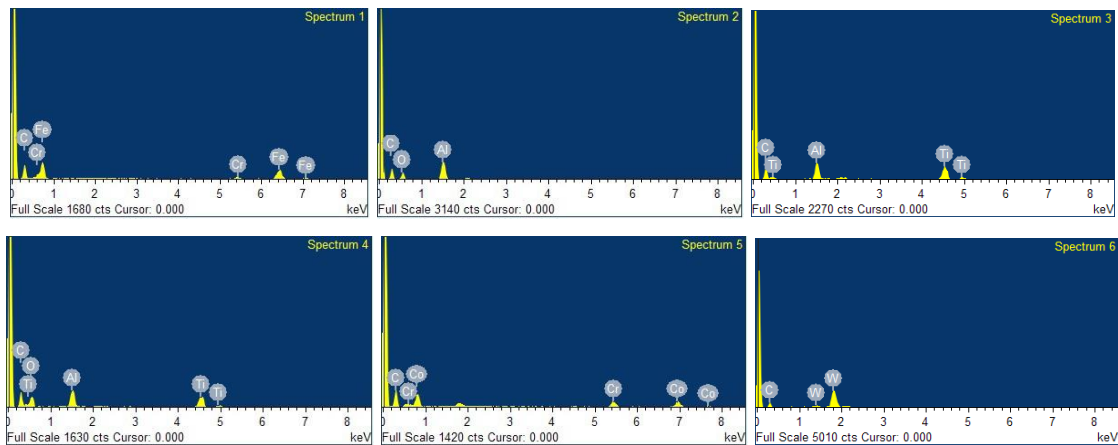
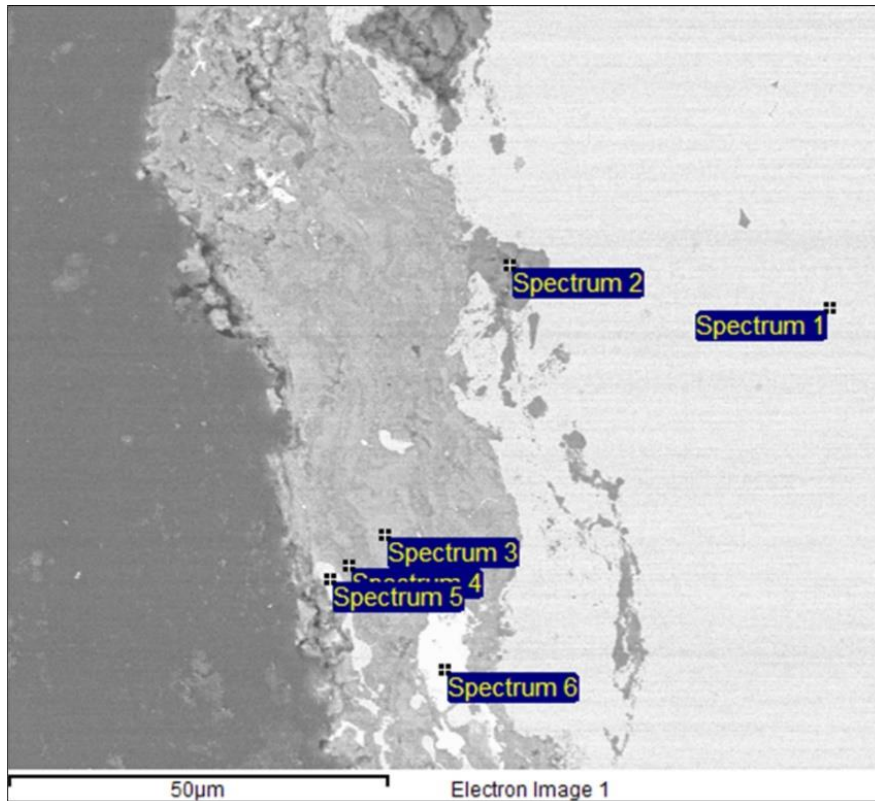
супстрата [237], као и другим методама наношења [237,239,241], што је очигледно особина  $Ti_2AlC$  као превлаке.

Резултати добијени у овом експерименту указују на то да адхезиона чврстоћа не зависи у великој мери од супстрата и горива код HVOF поступка. Треба напоменути да је слој директно уз површину морао да прође бар делимично топлење да би био тако компактно везан, што самим тим значи и да је MAX фаза трансформисана у комплексна једињења у зони везивања, слике 4.62-4.64. Ово се посебно јасно види кроз мапирање елемената у зони превлака супстрат, слика 4.64, на којој се јасно види према саставу у тој зони да је највећи део трансформације довео до формирања оксида алуминума у граничној зони, слика 4.63 и табела 4.10.

Формирање стабилног заштитног оксидног слоја алуминијум оксида  $Al_2O_3$  који има коефицијент термичког ширења приближно једнак коефицијенту термичког ширења као  $Ti_2AlC$  [243] је забележено код  $Ti_2AlC$  и од стране других аутора у површинским слојевима и при другим условима оксидације [25]. Предност  $Al_2O_3$ , ако је компактан, је то што зауставља даљи продор кисеоника и може да штити челик/супстрат од даље оксидације.

Због одличне отпорности на оксидацију MAX фаза  $Ti_2AlC$  има велики потенцијал у изради заштитних превлака за компоненте у индустрији које су изложене високим температурама [244]. Компактан и стабилан слој  $Al_2O_3$  се углавном формира на температурама од  $1000^{\circ}C$  до  $1300^{\circ}C$  [25] и очекује се и на температурама од  $800^{\circ}C$  или  $900^{\circ}C$ , док се на нижим температурама поред  $Al_2O_3$  у оксидном слоју очекује и  $TiO_2$  који нема добра заштитна својства као  $Al_2O_3$  [20] који је забележен и у овом експерименту, слика 4.63 спектрум 7 и табела 4.9.

Такође, ако се упореде резултати добијени у овом експерименту и код других аутора који су користили водоник као гориво може да се изведе закључак да то што  $Ti_2AlC$  није трансформисан у великој мери није последица температуре у процесу, јер су оне приближне за водоник и керозин, већ брзине честица која у овом случају износи око  $650m/s$  која је постигнута уређајем Casto Jet док су аутори у процесу са водоником користили уређај Dimond Jat који може да постигне највише  $600m/s$ , слика 2.31.



Слика 4.64а. SEM и EDS. Превлака Ti<sub>2</sub>AlC нанета HVOF поступком (6 мерних места)

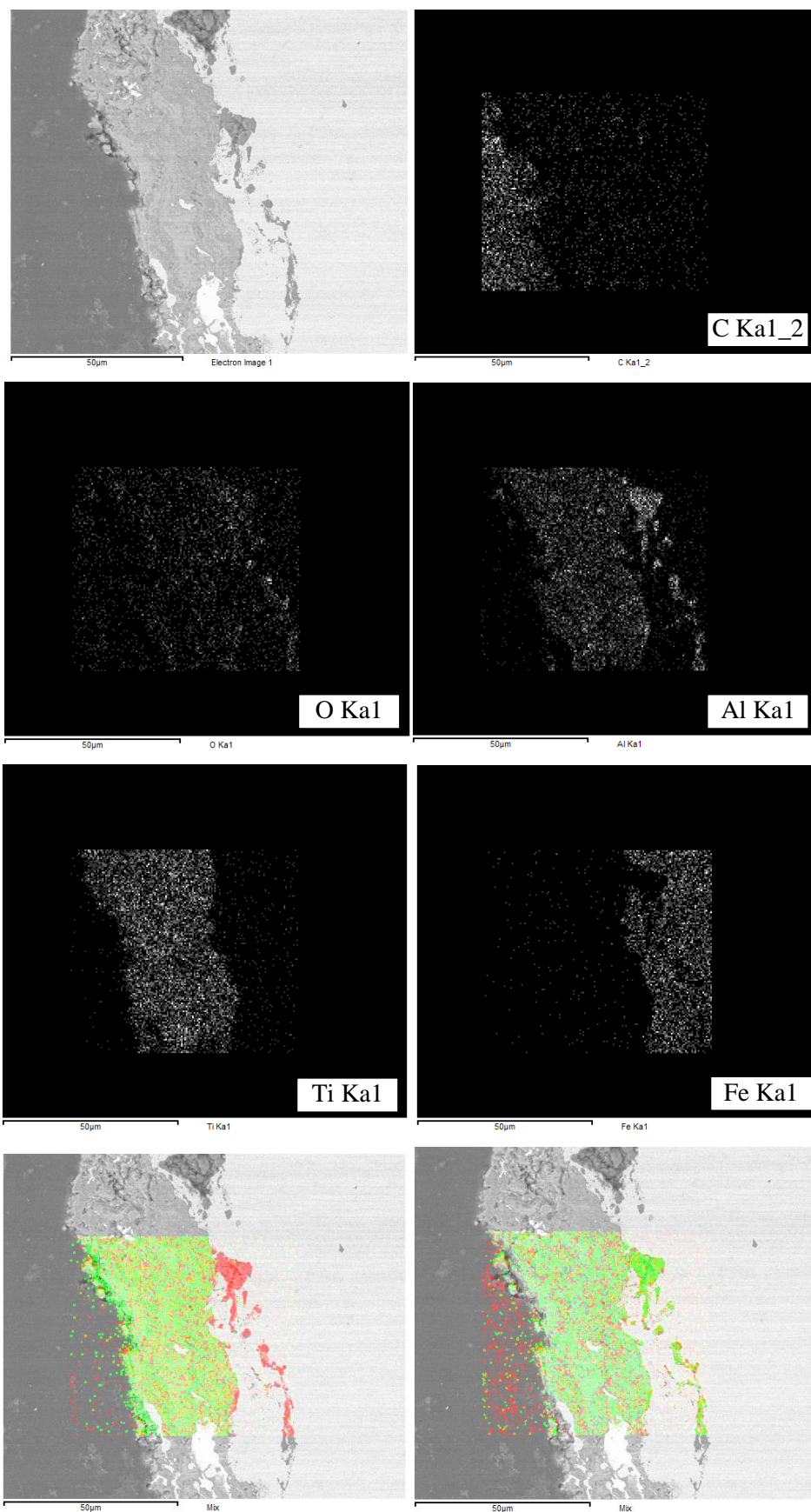
На основу спроведене карактеризације нанете превлаке типа Ti<sub>2</sub>AlC може да се закључи да је HVOF поступком треће генерације, који за погонско гориво користи смешу керозина и кисеоника, могуће наносити квалитетне превлаке типа Ti<sub>2</sub>AlC. Као будући правац истраживања може да се наведе могућност даље корекције параметара наношења MAX фазе уређајем Casto Jet и сличних, са

евентуално нижим уносом топлоте и још вишим брзинама честица а да се обезбеди сигурно подстехиометријско сагоревање (масени однос кисеоника и керозина да буде нижи од 3,4).

Такође, контролисањем величине честица, са ужим опсегом расипања добиле би се униформније особине превлака. Гранулација не треба да буде ни превише ситна, али ни крупна јер доводи до појаве порозности и грешака у нанетом слоју. Такође, будућа истраживања треба усмерити ка испитивању превлакама типа  $Ti_2AlC$  у симулираним условима рада термоенергетских постројења у циљу оцене њене могуће практичне примене.

Табела 4.10. EDS анализа хемијског састава превлаке  $Ti_2AlC$

Мерно место	Хемијски елемент, мас %						
	C	O	Al	Si	Ti	Fe	W
Spectrum 1	32,63	2,58	-	0,29	-	65,02	0,57
Spectrum 2	48,88	26,23	20,24	0,29	0,87	1,55	1,94
Spectrum 3	38,50	-	14,84	-	52,81	0,63	1,15
Spectrum 4	29,03	31,00	10,39	0,23	29,48	-	1,06
Spectrum 5	73,59	3,41	-	2,32	2,97	0,40	17,39
Spectrum 6	27,96	0,73	0,00	0,32	0,57	1,24	69,18



Слика 4.646. SEM и EDS. Расподела хемијских елемената у превлаци  $Ti_2AlC$



## 5. ЗАКЉУЧАК

Истраживања превлака нове генерације и њихова карактеризација, као и примена савремених технологија њиховог наношења, представљају основу за избор превлака у циљу њихове поуздане индустријске примене. Одређивање оптималне технике и технологије наношења превлака је кључни корак у циљу формирања конкретних упутства и систематизованих препорука везаних за заштиту компоненти термоенергетских постројења.

Ова дисертација је конципирана тако да обради екстремне услове рада којима могу да буду изложене компоненте термоенергетских постројења и могуће заштите: ерозија честицама које се крећу великим брзинама и наструјавају компоненте под релативно малим угловима и оксидација на повишеним температурама. У циљу истраживања савремених техника наношења различитих типова превлаке, које би своју примену пронашле као заштита за компоненте термоенергетских постројења, експериментална истраживања у овој дисертацији су подељена у три целине из којих су проистекли следећи закључци:

*I део експеримента - испитивање утицаја јачине струје на карактеристике навареног слоја 316L нанетог поступком плазма наваривања*

- С обзиром да је микроструктура нанете превлаке 316L ћелијско-дендритна, забележено је да са повећањем јачине струје величина ћелија расте приближно линеарно и последица је промене услова хлађења са порастом унете топлоте.
- За јачине струје од 100А и више, у једном слоју, није могуће постићи квалитет превлаке који одговара саставу и особинама челика 316L, где је забележен знатан пораст степена мешања основног и додатног материјала, тврдоће.
- Код превлаке 316L успостављена је корелација која повезују микроструктурне параметре са лако мерљивим величинама као што је јачина струје или неки други параметри заваривања и тврдоће за коју је

развијен низ поступака за њено одређивање без разарања. Мерењем тврдоће у површинским слојевима превлаке могуће је посредно, семиквантитативно одређивање микроструктуре која је постигнута за одређену јачину струје.

*II део експеримента - понашање превлака 316L, WC/NiBSi, FeCrC, и WC/NiCrBSi у екстремним условима ерозије*

- Са повећањем брзине честица преко 92m/s, при углу наструјавања честица од 20°, превлака типа WC/NiBSi има значајно мањи губитак масе односно већу ерозиону отпорност током ерозионг теста од осталих испитаних превлака нанетих РТА поступком или поступком гасно пламене метализације што је последица механизма ојачавања ове превлаке.
- Са повећањем угла наструјавања честица еродента од 20° до 45°, повећава се маса еродираног материјала за све испитане узорке, с тим да се превлаке типа 316L и FeCrC показују више дуктилно понашање, док превлаке типа WC/NiBSi и WC/NiCrBSi показују више крто понашање. Са порастом угла наструјавања најмање опада ерозиона отпорност превлаке типа FeCrC, односно при углу од 45° превлака типа FeCrC је показала највећу отпорност на ерозију.
- Превлаке типа WC/NiBSi и WC/NiCrBSi нанете различитим поступцима на супстрат (РТА поступак и гасно пламена метализација), које припадају групи метало керамичких композита показују значајно различито понашање у истим условима ерозије. Разлике које су уочене нису само последица различитог удела карбидне фазе већ и врсте карбидне фазе - механизам ерозионе отпорности зависи од изгледа фазе. При испитним условима обрађеним у овом раду крупни карбиди се теже избацију из основе од ситних због јаче везе које успостављају са основом.
- Један од могућих добрих показатеља ерозионе отпорности превлака може да буде однос тврдоће превлаке и микротврдоће основе (HV10/HV0.05<sub>основа</sub>) због тога што указује на удео ојачавајућих фаза у

превлаци који је најзначајнији ојачавајући механизам који подиже ерозиону отпорност материјала.

*III део експеримента - освајање технологије наношења превлаке из категорије МАХ фаза -  $Ti_2AlC$  и карактеризација добијене превлаке*

- HVOF поступком метализације треће генерације, који као погонско гориво користи смешу керозина и кисеоника, могуће је нанети превлаке типа МАХ фазе (у овом случају  $Ti_2AlC$ ) на топлотно постојани челик, при чему се успоставља релативно добра механичка веза са супстратом.
- Део МАХ фазе је током процеса метализације у струји продуката сагоревања оксидирао и прешао у алуминијум оксид, док је највећи део остао непромењен у саставу превлаке. Издвојени алуминијум оксид је одлична баријера за оксидацију на високим температурама.
- За наношење чистије и хомогеније превлаке са мањим уделом порозности потребно је да величина честица полазног додатног материјала буде у строжијим границама (20-35 $\mu$ m), као и да инсталација за транспорт праха, од посуде за прах до коморе за сагоревање, буде намењена искључиво за овај тип додатног материјала због могуће појаве контаминације.

*Могућности за даља истраживања*

- Даља истраживања превлака типа WC/NiBSi (WC/NiCrBSi), FeCrC и 316L могу да буду усмерена ка испитивању понашања ових превлака при угловима наструјавања  $>45^\circ$ . Ово се посебно односи на поређење превлака WC/NiBSi и FeCrC са циљем да се прецизније потврди оправданост примене FeCrC превлаке уместо превлаке типа WC/NiBSi за ерозију при већим угловима наструјавања.
- Даља истраживања МАХ фазе  $Ti_2AlC$  треба да се базирају на симулирању радних услова у термоенергетским постројењима при чему ће се пратити промена механичких и физичких својстава превлаке. Такође, због формирања оксида алуминијума у превлаци,

потребно је усмерити истраживања могућности примене МАХ фазе као међуслоја за везивање других превлака отпорних на високе температуре.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] J. Lowry, "Avoiding Carbon Apocalypse Through Alternative Energy: Life After Fossil Fuels", *Springer*, 2017.
- [2] K.J. Stein, B.S. Schorr, A.R. Marder, "Erosion of thermal spray MCr–Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> cermet coatings", *Wear*, vol. 224, pp. 153-159, 1999.
- [3] R. Kumar, R. Singh, S. Kumar, "Erosion and Hot Corrosion Phenomena in Thermal Power Plant and their Preventive Methods: A Study", *Asian Rew Mech. Eng*, vol. 7, pp. 38-45, 2018.
- [4] V. Chawla A. Chawla, D. Puri, S. Prakash, P.G. Gurbucani, B.S. Sidhu, "Hot Corrosion & Erosion Problems in Coal Based Power Plants in India and Possible Solutions – A Review", *J. Miner. Mat. Char. Eng*, vol. 10, pp. 367-385, 2011.
- [5] M. Braunovic, V. Sijacki Zeravcic, G. Bakic, M. Djukic, D. Markovic, "Boiler Tube Erosion in Thermal Power Plants", *CEATI International Inc.*, Montreal, Canada, 2006.
- [6] ASTM G76-13, "Standard Test Method for Conducting Erosion Tests by Solid Particle Impingement Using Gas Jets"
- [7] A.W. Ruff, L.K. Ives, "Measurement of solid particle velocity in erosive wear," *Wear*, vol. 35, pp. 195-199, 1975.
- [8] M. Radovic, M.W. Barsoum, "MAX phases: Bridging the gap between metals and ceramics," *Am. Ceram. Soc. Buletin*, vol. 92, no.3, pp. 20-27, 2013.
- [9] E.N. Hoffman, D.W. Vinson, R.L. Sindelar, D.J. Tallman, G. Kohse, M.W. Barsoum, "MAX phase carbides and nitrides: Properties for future

- nuclear power plantin-core applications and neutron transmutation analysis,” *Nucl. Eng. Des.*, vol. 244, pp. 17– 24, 2012.
- [10] M.W. Barsoum, T. El-Raghy, “Synthesis and characterization of a remarkable ceramic:  $Ti_3SiC_2$ ,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 79, no. 7, pp. 1953-1956, 1996.
- [11] M.W. Barsoum, M. Radovic, “Elastic and mechanical properties of the MAX Phases,” *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 41, pp. 195-221, 2011.
- [12] M.W. Barsoum, “MAX phases – properties of machinable ternary carbides and nitrides,” *Wiley-VCH*, 2013.
- [13] W. Jeitschko, H. Nowotny, F. Benesovsky, “Kohlenstoffhaltige ternäre Verbindungen (H-Phase),” *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften*, vol. 94, pp. 672-676, 1963.
- [14] W. Jeitschko, H. Nowotny, F. Benesovsky, “Carbides of Formula  $T_2MC^*$ ,” *J. Less-Common Metals*, vol. 7, pp. 133-138, 1964.
- [15] W. Jeitschko, H. Nowotny, “Die kristallstruktur von  $Ti_3SiC_2$  — ein neuer komplexcarbidge-typ,” *Monatsh. Chem.*, vol. 98, pp. 329-337, 1967.
- [16] N.V. Tzenov, M.W. Barsoum, “Synthesis and characterization of  $Ti_3AlC_2$ ,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 83, no. 4, pp. 825-832, 2000.
- [17] M.W. Barsoum, H.-I. Yoo, I.K. Polushina, V.Yu.Rud, Yu.V. Rud, T. El-Raghy, “Electrical conductivity, thermopower, and Hall effect of  $Ti_3AlC_2$ ,  $Ti_4AlN_3$ , and  $Ti_3SiC_2$ ,” *Phys. Rev. B*, vol. 62, no. 15, pp. 1094-1098, 2000.
- [18] J.D. Hettinger, S.E. Lofland, P. Finkel, J. Palma, K. Harrell, S. Gupta, A. Ganguly, T. El-Raghy, M.W. Barsoum, “Electrical transport, thermal transport, and elastic properties of  $M_2AlC$  ( $M=Ti, Cr, Nb, \text{ and } V$ ),” *Phys. Rev. B*, vol. 72, pp. 115-120, 2005.

- [19] S. Amini, M.W. Barsoum, T. El-Raughy, "Synthesis and mechanical properties of fully dense  $Ti_2SC$ ," *J. Am. Soc.*, vol. 90, pp. 3953-3958, 2007.
- [20] X.H. Wang, Y.C. Zhou. "Intermediate-temperature oxidation behaviour of  $Ti_2AlC$  in air," *J. Mater. Res.*, vol. 17, no. 11, pp. 2974-2981, 2002.
- [21] M. Radovic, M.W. Barsoum, T. El-Raghy, S. Wiederhorn, "Tensile creep of fine grained (3-5  $\mu m$ )  $Ti_3SiC_2$  in the 1000-1200 °C temperature range," *Acta mater.*, vol. 49, pp. 4103-4112, 2001.
- [22] M. Radovic, M.W. Barsoum, T. El-Raghy, S. Wiederhorn, "Tensile creep of coarse-grained  $Ti_3SiC_2$  in the 1000-1200 °C temperature range," *J. Alloys Comp.*, vol. 361, pp. 299-312, 2003.
- [23] M.W. Barsoum, "The  $M_{N+1}AX_N$  Phases: A new class of solids; Thermodynamically stable nanolaminates," *Prog. Solid. St. Chem.*, vol. 28, pp. 201-281, 2000.
- [24] A. Farle, S.V.D. Zwaag, W.G. Sloof, "A conceptual study into the potential of MAX-phase ceramics for self-healing of crack damage," *ICSHM 2013*, pp. 270-273, 2013.
- [25] X.H. Wang, Y.C. Zhou, "High-temperature oxidation behavior of  $Ti_2AlC$  in Air," *Oxid. Met.*, vol. 59, pp. 303-320, 2003.
- [26] M.W. Barsoum, T. El-Raghy, M. Ali, "Processing and characterization of  $Ti_2AlC$ ,  $Ti_2AlN$ , and  $Ti_2AlC_{0.5}N_{0.5}$ ," *Metall. Mater. Trans. A-Physic. Metall. Mater. Sci.*, vol. 31, pp. 1857-1865, 2000.
- [27] J.R.L. Camacho, J.E.E. Martínez, R.C. Vicencio, J.V.M. Méndez, I.A. Vázquez, I.H. Romero, M.V. Torres, "Solid Particle Erosion Behaviour of TIN Coating on AISI 4140 Steel," *J. Surf. Eng. Mater. Adv. Tech.*, vol. 4, pp. 1-8, 2014.

- [28] S.B. Mishra, S. Prakash, K. Chandra, "Studies on erosion behavior of plasma sprayed coatings on a Ni-based superalloy," *Wear*, vol. 260, pp. 422-432, 2006.
- [29] J.R.T. Branco, R. Gansert, S. Sampath, C.C. Berndt, H. Herman, "Solid particle erosion of plasma sprayed ceramic coatings," *Mater. Res.*, vol. 7, pp. 147-153, 2004.
- [30] V. Sijacki Zeravcic, G. Bakic, M. Djukic, et al., "Material selection for the regulation flap in inertial separator channels at the coal burned 650 MW power plant, based on comprehensive laboratory investigation of different material erosion characteristics," Parts I and II, *Technical Report No 12-04a-12.04/2009*, Faculty of Mechanical Engineering, University of Belgrade, 2009.
- [31] A. Campos-Amezcuca, "Numerical investigation of the solid particle erosion rate in a steam turbine nozzle," *Appl. Therm. Eng.*, vol. 27, pp. 2394-2403, 2007.
- [32] G.I. Parslow, "Investigation of solid particle erosion in components of complex geometry," *Wear*, vol. 233-235, pp. 737-745, 1999.
- [33] A. Forder, M. Thew, and D. Harrison, "A numerical investigation of solid particle erosion experienced within oilfield control valves," *Wear*, vol. 216, pp. 184-193, 1998.
- [34] B. McLaury, "Solid particle erosion in long radius elbows and straight pipes," *Proceedings - SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, vol. Pi, pp. 977-986, 1997.
- [35] X. Chen, "Foreign object damage on the leading edge of a thin blade," *Mech. Mater.*, vol. 37, pp. 447-457, 2005.



- [36] I. Finnie, "The Mechanism of Erosion in Ductile Materials," *Proc. of the Third US National Congress of Applied Mechanics*, Hagthornthwaite, R. M., Ed., ASME, New York, pp.7082, 1958.
- [37] I. Finnie, "Some observations on the erosion of ductile metals," *Wear*, vol. 19, pp. 81-90, 1972.
- [38] I.M. Hutchings, "Ductile-brittle transitions wear maps for the erosion and abrasion of brittle materials," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 25, pp. A212-A21, 1992.
- [39] B.A. Lindsley, A.R. Marder, "The effect of velocity on the solid particle erosion rate of alloys," *Wear*, vol. 225-22, pp. 510-516, 1999.
- [40] M. Matsumura, Y. Oka, H. Hiura, M. Yano, "The role of passivating film in preventing slurry erosion-corrosion of austenitic stainless steel," *ISIJ. Int.*, vol. 31, pp. 168-176, 1991.
- [41] Q.B. Nguyen, V.B. Nguyen, C.Y.H. Lim, Q.T. Trinh, S. Sankaranarayanan, Y.W. Zhang, M. Gupta, "Effect of impact angle and testing time on erosion of stainless steel at higher velocities," *Wear*, vol. 321, pp. 87-93, 2014.
- [42] G. Stachowiak, A. Batchelor, "Engineering tribology 3rd edition," *Boston: Butterworth-Heinemann*, 2005.
- [43] G.P. Tilly, "Erosion Caused by Impact of Solid Particles," in: Scott D (ed), *Treatise on Materials Science and Technology*, vol. 13: Wear. Academic Press:New York, pp. 287-320, 1979.
- [44] A.G. Evans, "Impact Damage Mechanism - Solid Projectile," in: Preece CM (ed), *Treatise on Materials Science and Technology*, vol. 16: Materials Erosion, Academic Press:New York, pp. 1-67, 1979.

- [45] D.R. Andrews, J.E. Field, "Temperature dependence of the impact response of copper: erosion by melting," *J. Phys. D Appl. Phys.*, vol. 15, pp. 2357-2367, 1982.
- [46] E. Bousser, L. Martinu, J.E. Klemberg-Sapieha, "Effect of erodent properties on the solid particle erosion mechanisms of brittle materials," *J. Mater. Sci.*, vol. 48, pp. 5543-5558, 2013.
- [47] J.A. Maasberg, A.V. Levy, "Erosion of elevated-temperature corrosion scales on metals," *Wear*, vol. 73, pp. 355-370, 1981.
- [48] N. Gat, W. Tabakoff, "Some effects of temperature on the erosion of metals," *Wear*, vol. 50, pp. 85-94, 1978.
- [49] G. Sundararajan, M. Roy, "Solid particle erosion behaviour of metallic materials at room and elevated temperatures," *Tribol. Int.*, vol. 30, pp. 339-359, 1997.
- [50] D. López, J.P. Congote, J.R. Cano, A. Toro, A.P. Tschiptschin, "Effect of particle velocity and impact angle on the corrosion-erosion of AISI 304 and AISI 420 stainless steels," *Wear*, vol. 259, pp. 118-124, 2005.
- [51] Md. A. Islam, Z.N. Farhat, "Effect of impact angle and velocity on erosion of API x42 pipeline steel under high abrasive feed rate," *Wear*, vol. 311, pp. 180-190, 2014.
- [52] M.A. Al-Bukhaiti, S.M. Ahmed, F.M.F. Badran, K.M. Emara, "Effect of impingement angle on slurry erosion behaviour and mechanisms of 1017 steel and high-chromium white cast iron," *Wear*, vol. 262, pp. 1187-1198, 2007.
- [53] T. Manisekaran, M. Kamaraj, S.M. Sharrif, S.V. Joshi, "Slurry erosion studies on surface modified 13Cr-4Ni steel: effect of angle of impingement and particle size," *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 16, pp. 567-572, 2007.

- [54] Y.I. Oka, H. Ohnogi, T. Hosokawa, M. Matsumura, "The impact angle dependence of erosion damage caused by solid particle impact," *Wear*, vol. 203, pp. 573-579, 1997.
- [55] I. Finnie, "Erosion of surfaces by solid particles," *Wear*, vol. 3, pp. 87-103, 1960.
- [56] J.G. Mbabazi, T.J. Sheer, R. Shandu, "A model to predict erosion on mild steel surfaces impacted by boiler fly ash particles," *Wear*, vol. 257, pp. 612-624, 2004.
- [57] L. Zhang, V. Sazonov, J. Kent, T. Dixon, V. Novozhilov, "Analysis of boiler-tube erosion by the technique of acoustic emission: Part I. Mechanical erosion," *Wear*, vol. 250, pp. 762-769, 2001.
- [58] R.E. Winter, I.M. Hutchings, "Solid particle erosion studies using single angular particles," *Wear*, vol. 29, pp. 181-192, 1974.
- [59] A.V. Levy, "The platelet mechanism of erosion of ductile metals," *Wear*, vol. 108, pp. 1-21, 1986.
- [60] G.A. Sundararajan, "A comprehensive model for the solid particle erosion of ductile materials," *Wear*, vol. 149, pp. 111-127, 1991.
- [61] I. Finnie, "Some reflections on the past and future of erosion," *Wear*, vol. 186-187, pp. 1-10, 1995.
- [62] G.L. Sheldon, A. Kanhere, "An investigation of impingement erosion using single particles," *Wear*, vol. 21, pp. 195-209, 1972.
- [63] G.P. Tilly, "A two stage mechanism of ductile erosion," *Wear*, vol. 23, pp. 87-96, 1973.
- [64] B.R. Lawn, A.G. Evans, D.B. Marshall, "Elastic/Plastic indentation damage in ceramics: The median/radial crack system," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 63, pp. 574-581, 1980.

- [65] A.G. Evans, M.E. Gulden, M. Rosenblatt, "Impact damage in brittle materials in the elastic-plastic response régime," *Proc. R. Soc. Lond. A.*, vol. 361, pp. 343-365, 1978.
- [66] B. Lawn, R. Wilshaw, "Indentation fracture: principles and applications," *J. Mater. Sci.*, vol. 10, pp. 1049-1081, 1975.
- [67] C.M. Perrott, "Elastic-plastic indentation: hardness and fracture," *Wear*, vol. 45, pp. 293-309, 1977.
- [68] P.L. Fauchais, J.V.R. Heberlein, M.I. Boulos, "Thermal Spray Fundamentals – From Powder to Part," *New York: Springer Science+Business Media*, 2014.
- [69] P.K. Rohatgi, "Metal-matrix composites," *Defence Sci. J.*, vol. 43, pp. 323-349, 1993.
- [70] V.P. Baisane, Y.S. Sable, M.M. Dhobe, P.M. Sonawane, "Recent development and challenges in processing of ceramics reinforced Al matrix composite through stir casting process: A Review," *Int. J. Eng. Appl. Sci.*, vol. 2, pp. 11-16, 2015.
- [71] B.M. Girish, B.R. Basawaraj, M.M. Satich, D.R. Somashekar, "Elektrical resistivitz and mechanical properties of tungsten carbide reinforced copper alloy composites," *Int. J. Compos. Mater.*, vol. 2, pp. 37-42, 2012.
- [72] M.M Schwartz, "Composite materials: processing, fabrication and application", *Prentice Hall*, USA, 1997.
- [73] R.L. Deuis, J.M. Yellup, C. Subramanian, "Metal-matrix composite coatings by PTA surfacing, " *Compos. Sci. Technol.*, vol. 58, pp. 299-309, 1998.
- [74] T.W. Clyne, P.J. Withers, "An introduction to metal matrix composites," *Cambridge University press*, Cambridge, 1993.

- [75] J.E. Schoutens, "Reference book for composites technology," *Technomic*, Lancaster, PA, USA, pp. 175-269, 1989.
- [76] D.L. McDanel, "Analysis of stress-strain, fracture, and ductility behavior of aluminum matrix composites containing discontinuous silicon carbide reinforcement," *Metall. Trans. A*, vol. 16A, pp. 11055-1115, 1985.
- [77] B. Terry, G. Jones, "Metal matrix composites-current developments and future trends in industrial research and applications," *Adv. Technol. Pub.*, Elsevier, 1990.
- [78] J.A. Vaccari, "Cast aluminum MMCs have arrived," *Am. Machinist*, London, vol. 135, pp 42-46, 1991.
- [79] O. Vayena, C. Doumanidis, R. Ranganathan, T. Ando, "Welding method for production of MMC coatings using particulate-cored wire precursor," *J. Manuf. Process*, vol. 7, pp. 130-139, 2005.
- [80] P.F. Mendez, N. Barnes, K. Bell, S.D. Borle, S.S. Gajapathi, S.D. Guest, H. Izadi, A.K. Gol, G. Wood, "Welding processes for wear resistant overlays," *J. Manuf. Process*, vol. 15, pp. 4-25, 2014.
- [81] T. Liyanage, G. Fisher, A.P. Gerlich, "Microstructures and abrasive wear performance of PTAW deposited Ni-WC overlays using different Ni-alloy chemistries," *Wear*, vol. 274-275, pp. 345-354, 2012.
- [82] M. Jones, U. Waag, "The influence of carbide dissolution on the erosion-corrosion properties of cast tungsten carbide/Ni-based PTAW overlays," *Wear*, vol. 271, pp. 1314-1324, 2011.
- [83] G.M. Bakic, V. Maksimovic, A. Maslarevic, M.B. Djukic, B. Rajicic, A. Djordjevic, "Microstructural characterization of WC and CrC based coatings applied by different processes," *Metallurgical & Materials*

*Engineering Congress of South-East Europe*, Belgrade, Serbia, pp. 195-201, 2015.

- [84] A. Uzun, E. Altuncu, F. Ustel, A. Turk, S. Ozturk, "Investigation of wear behaviour of HVOF sprayed WC-Co coatings for automotive parts in different working conditions," *Int. J. Surf. Sci. Eng.*, vol. 5, pp. 180-192, 2011.
- [85] A. Maslarevic, G.M. Bakic, M.B. Djukic, B. Rajicic, A. Petrovic, "Hladna metalizacija," *International Scientific Conference on Information Technology and Data Related Research*, Sinteza 2017, Beograd, pp. 343-348, 2017.
- [86] N.M. Melendez, A.G. McDonald, "Development of WC-based metal matrix composite coatings using low-pressure cold gas dynamic spraying," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 214, pp. 101-109, 2013.
- [87] J. Nurminen, J. Näkki, P. Vuoristo, "Microstructure and properties of hard and wear resistant MMC coatings deposited by laser cladding," *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 27, pp. 472-478, 2009.
- [88] L. Dubourg, D. Ursescu, F. Hlawka, A. Cornet, "Laser cladding of MMC coatings on aluminium substrate: influence of composition and microstructure on mechanical properties," *Wear*, vol. 258, pp. 1745-1754, 2005.
- [89] S.A. Singerman, J.J. Jackson, "Titanium metal matrix composite for aerospace applications," edited by: R.D. Kissinger, D.J. Deye, D.L. Anton, A.D. Cetel, M.V. Nathal, T.M. Pollock, D.A. Woodford, *The minerals, metals & materials society*, pp. 579-586, 1996.
- [90] J.W. Kaczmar, K. Granat, A. Kurzawa, E. Grodzka, "Physical properties of copper based MMC strengthened with alumina," *Arch. Foundry Eng.*, vol. 14, pp 85-90, 2014.

- [91] J. Lemons, M.C. Fredel, F. Pyczak, U. Tetzlaff, "Development of a TiCp reinforced Ni-based superalloy MMC, with high creep resistance and reduced weight," *Key Eng. Mater.*, 21st Symposium on Composite, Edited by: A.S. Herrmann, vol. 742, pp 189-196, 2017.
- [92] D. Driver, "Introduction to metal matrix composites and a review of their potential uses," *Proc. Conf. Test Techniques for Metal Matrix Composites*, IOP, London, pp. 1-21, 1991.
- [93] P. Person, "Processing and properties of TiC/Fe composites," Thesis, Department of material processing, *Royal Institute of Technology*, Stockholm, Sweden, 1997.
- [94] K. Srinivasa, A.S. Prajwal, D.K.I Parashivamurthy, N. Rakshith, "Review on Fe-TiC composites for industries," *Int. Res. J. Eng. Technol.*, vol. 3, pp. 394-405, 2016.
- [95] F.A. Cotton, G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry," *Interscience Publishers*, New York, 1972.
- [96] H.O. Pierson, "Handbook of refractory carbides and nitrides, properties characteristics, processing and applications," *Westwood*, New Jersey, 1996.
- [97] A.I. Gusev, A.A. Rempel, A.J. Magerl, "Disorder and order in strongly non-stoichiometric compounds: transition metal carbides, nitrides and oxides," Berlin, Heidelberg, New York, London: *Springer*, 2001.
- [98] E.K. Storms, "The Refractory Carbides," New York, London: *Academic Press*, 1967.
- [99] L.E. Toth, "Transition Metal Carbides and Nitrides," New York, London: *Academic Press*, 1971.

- [100] R.A. Andrievskii, A.G. Lanin, G.A. Rymashevskii, "Prochnost' Tugoplavkikh Soedinenii (Strength of Refractory Compounds)," Moscow: *Metallurgiya*, 1974.
- [101] A.S. Kurlov, A.I. Gusev, "Phase equilibria in the W - C system and tungsten carbides," *Russ. Chem. Rev.*, vol. 75, pp. 617-636, 2006.
- [102] E. Bousser, "Solid Particle Erosion Mechanisms of Protective Coatings for Aerospace Applications", *Université De Montréal*, 2013.
- [103] M. Ohring, *Material science of thin films: Academic Press*, 1992.
- [104] R. Rachidi, B. Elkihel, F. Delaunois, V. Vitry, "Influence of Reinforcement Particles in MMC Coatings Made by Flame Thermal Spray Technology," *13ème Congrès de Mécanique (Meknès, MAROC)*, 2017.
- [105] R. Rachidi, B.El. Kihel, F. Delaunois, V. Vitry, D. Dechuyteneer, "Wear performance of thermally sprayed NiCrBSi and NiCrBSi-WC coatings under two different wear modes," *J. Mater. Environ. Sci.*, vol. 8, pp. 4550-4559, 2017.
- [106] P.R. Reinaldo, A.S.C.M. D'Oliveira, "NiCrSiB Coatings deposited by plasma transferred arc on different steel substrates," *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 22, pp. 590-597, 2013.
- [107] T.S. Sidhu, S. Prakash, R.D. Agrawat, "Hot corrosion behaviour of HVOF-sprayed NiCrBSi coatings on Ni and Fe-based super alloys in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-60% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> environment at 900 °C," *Acta Mater.*, vol. 54, pp. 773-784, 2006.
- [108] R. González, M. Cadenas, R. Fernández, J.L. Cortizo, E. Rodríguez, "Wear behaviour of flame sprayed NiCrBSi coating remelted by flame or by laser," *Wear*, vol. 262, pp. 301-307, 2007.



- [109] J.M. Miguel, J.M. Guilemany, S. Vizcaino, "Tribological study of NiCrBSi coating obtained by different processes," *Tribol. Int.*, vol. 36, pp. 181–187, 2003.
- [110] B.V. Cockeram, "The fracture toughness and toughening mechanisms of nickel base wear materials," *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 33, pp. 33-56, 2002.
- [111] M .C. Lin, L.S. Chang, H.C. Lin, C.H. Yang, K.M. Lin, "A study of high-speed slurry erosion of NiCrBSi thermal-sprayed coating," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 201, pp. 3193-3198, 2006.
- [112] J.F. Flores, A. Neville, N. Kapur, A. Gnanavelu, "An experimental study of the erosion-corrosion behavior of plasma transferred arc MMCs," *Wear*, vol. 267, pp. 213-222, 2009.
- [113] J.P. Tu, M.S. Liu, Z.Y. Mao, "Erosion resistance of Ni-WC self-fluxing alloy coating at high temperature," *Wear*, vol. 209, pp. 43-48, 1997.
- [114] H.M. Hawthorne, B. Arsenault, J.P. Immarrigeon, J.G. Legoux, V.R. Parameswaran, "Comparasion of slurry and dry erosion behaviour of some HVOF thermal sprayed coatings," *Wear*, vol. 225-229, pp. 825-834, 1999.
- [115] K. Schrüter, *Iron Age*, 133, 27, 1934.
- [116] H. Moissan, *Compt. Rend.*, 116, 1225, 1893.
- [117] A.S. Kurlov, A.I. Gusev, "Tungsten carbides, structure, properties and application in hardmetlals," *Springer series in materials science*, vol. 184, *Springer International Publishing*, Switzerland, 2013.
- [118] I. Ishizawa, T. Tanaka, "Fermi Surface Properties and Bonding Nature of TiB, and WC," In *Institute of Physics Conf Series*, no. 75, ch. 1, *Adam Hilger Ltd.*, London, 1986.

- [119] J.E. Lowther, “Molecular Orbital Studies of Refractory Metal Carbides,” In Institute of Physics Conf: Series, no. 75, ch. 1, *Adam Hilger Ltd.*, London, 1986.
- [120] R.D. Conner, R.B. Dandliker, W.L. Johnson, “Mechanical properties of tungsten and steel fiber reinforced  $Zr_{41.25}Ti_{13.75}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$  metallic glass matrix composites,” *Acta Mater.*, vol. 46, pp. 6089-6102, 1998.
- [121] G.V. Samsonov, editor, “Handbook of the Physicochemical Properties of the Elements,” *New York: Plenum Publishing Corporation*, 1968.
- [122] A.S. Kurlov, I.A. Gusev, “Tungsten carbides and W-C phase diagram,” *Inorg. Mater.*, vol. 42, pp. 121-127, 2006.
- [123] A.H. Cottrell, “Cohesion in tungsten carbide,” *Mater. Sci. Technol.*, vol. 11, pp. 209–212, 1995.
- [124] C.M. Fernandes, A.M.R. Senos, “Cemented carbide phase diagrams: A review,” *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 29, pp. 405–418, 2011.
- [125] T.B. Massalski, J.L. Murray, L.H. Bennet, H. Baker, L. Kasprzak, editors, “Binary alloy phase diagrams - C-W (carbon–tungsten),” *Metals Park (Ohio):ASMInternship Publications*, vol 1, pp. 599–600, 1987.
- [126] S. Loubière, C. Laurent, J.P. Bonino, A. Rousset, “Elaboration, microstructure and reactivity of  $Cr_3C_2$  powders different morphology,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 30, pp. 1535–1546, 1995.
- [127] M. Čekada, P. Panjan, M. Maček, P. Čimč, “Comparison of structural and chemical properties of Cr-based hard coatings,” *Surf. Coat. Technol.*, vol. 151-151, pp. 31-35. 2002.
- [128] J.Y. Xie, N.X. Chen, L.D. Teng, S. Seerharaman, “Atomistic study on the site preference and thermodynamic properties for  $Cr_{23-x}Fe_xC_6$ ,” *Acta Mater.*, vol. 53, pp. 5305-5312, 2005.

- [129] C.-M. Chang, L.-H. Chen, C.-M. Lin, J.-H. Chen, C.-M. Fan, W. Wu, "Microstructure and wear characteristics of hypereutectic Fe–Cr–C cladding with various carbon contents," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 205, pp. 245-250, 2010.
- [130] R. Chattopadhyay, "Surface wear, analysis, treatment and prevention," *ASM International*, Materials Park, OH, 2001.
- [131] A.L. Bowman, G.P. Arnold, E.K. Storms, N.G. Nereson. "The crystal structure of  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ," *Acta Crystallogr. Sect. B*, vol. 28, pp. 31020-3103, 1972.
- [132] Y. Li, Y. Gao, B. Xiao, T. Min, Y. Yang, S. Ma, D. Yi, "The electronic, mechanical properties and theoretical hardness of chromium carbides by first-principles calculations," *J. Alloys Compd.*, vol. 509, pp. 5242–5249, 2011.
- [133] C. Fan, M.C. Chen, C.M. Chang, W. Wu, "Microstructure change caused by  $(\text{Cr,Fe})_{23}\text{C}_6$  carbides in high chromium Fe–Cr–C hardfacing alloys," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 201, pp. 908-912, 2006.
- [134] S. Atamert, H.K.D. Bhadeshia, "Microstructure and stability of Fe-Cr-C hardfacing alloys," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 130, pp. 101-111, 1990.
- [135] L. Lu, H. Soda, A. McLean, "Microstructure and mechanical properties of Fe-Cr-C eutectic composites," *Mater. Sci. Eng.*, vol. A347, pp. 214-222, 2003.
- [136] L.E. Svensson, B. Greftoft, B. Ulander, H.K.D.H. Bhadeshia, "Fe-Cr-C hardfacing alloys for high-temperature applications," *J. Mater. Sci.*, vol. 21, pp. 1015-1019, 1986.
- [137] ASM Handbook, "Alloy Phase Diagrams," *ASM International*, vol. 3, pp. 1562, 1992.

- [138] G.V. Raynor and V.G. Rivlin, "Phase Equilibria in Iron Ternary Alloys," *The Institute of Metals*, London, no. 4, 1988.
- [139] Q.Y. Hou, Y.Z. He, Q.A. Zhang, J.S. Gao, "Influence of molybdenum on the microstructure and wear resistance of nickel-based alloy coating obtained by plasma transferred arc process," *Mater. Des.*, vol. 28, pp. 1982–1987, 2007.
- [140] M. Eroglu, N. Ozdemir, "Tungsten-inert gas surface alloying of a low carbon steel," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 154, pp. 209-217, 2002.
- [141] R. Colaço, R. Vilar, "Tribological properties of laser processed Fe-Cr-C alloys," *Mater. Sci. Forum*, vol. 473-474, pp. 53-58, 2005.
- [142] J.F. Flores, A. Neville, N. Kapur, Gnanavelu, "Erosion–corrosion degradation mechanisms of Fe–Cr–C and WC–Fe–Cr–C PTA overlays in concentrated slurries," *Wear*, vol. 267, pp. 1811-1820, 2009.
- [143] G. Azimi, M. Shamanian, "Effects of silicon content on the microstructure and corrosion behavior of Fe–Cr–C hardfacing alloys," *J. Alloys. Compd.*, vol. 505, pp. 598-603, 2010.
- [144] Y.F. Zhou, Y.L. Yang, Y.W. Jiang, J. Yang, X.J. Ren, Q.X. Yang, "Fe–24 wt.%Cr–4.1 wt.%C hardfacing alloy: microstructure and carbide refinement mechanisms with ceria additive," *Mater. Charact.*, vol. 72, pp. 77-86, 2012.
- [145] D. Turnbull, "Phase changes," *Solid State Phys.*, vol. 3, pp. 225-306, 1956.
- [146] P. Mendez "Modern technologies for the deposition of wear-resistant overlays," In: *Weld overlay for wear protection*, Edmonton: Canadian Welding Association; 2013.

- [147] S. Buytoz, M.M. Yildirim, H. Eren, "Microstructural and microhardness characteristics of gas tungsten arc synthesized Fe–Cr–C coating on AISI 4340," *Mat. Let.*, vol. 59, pp. 607–614, 2005.
- [148] J. Xu, C. Zhuo, J. Tao, S. Jiang, L. Liu, "Improving the corrosion wear resistance of AISI 316L stainless steel by particulate reinforced Ni matrix composite alloying layer," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 42, 2009.
- [149] L. Abosrra, A.F. Ashour, S.C. Mitchell, M. Zouseffi, "Corrosion of mild steel and 316L austenitic stainless steel with different surface roughness in sodium chloride saline solutions," *WIT. Trans. Eng. Sci.*, vol. 65, pp. 161-172, 2009.
- [150] C. Xu, Y. Zhang, G. Cheng, W. Zhu, "Corrosion and electrochemical behavior of 316L stainless steel in sulfate-reducing and iron-oxidizing bacteria solutions", *Chinese J. Chem. Eng.*, vol. 14, pp. 829-834, 2006.
- [151] N. Kurgan, Y. Sun, B. Cicek, H. Ahlatci, "Production of 316L stainless steel implant materials by powder metallurgy and investigation of their wear properties," *Chinese Sci. Bull.*, vol 57, pp. 1872-1878, 2012.
- [152] D.M. Mihailović, S.A. Patarić, P.Z. Gulišija, V.Z. Janjušević, D.M. Sokić, "Mogućnost primene atmosferskog plazma-sprej postupka za dobijanje prevlaka hidroksiapatita na uzorcima od nerđajućeg čelika," *Hem. Ind.*, vol. 67, pp. 753-757, 2013.
- [153] T. Mathiesen, J. Rau, J.E. Frantsen, J. Terävä, P.-Å. Björnstedt, B. Henkel, "Using exposure tests to examine rouging of stainless steel," *Pharm. Eng.*, vol. 21, 2002.
- [154] A.U. Malik, P.C. Mayan Kutty, N.A. Siddiqi, N. Andijani, S. Ahmed, "The influence of pH and chloride concentration on the corrosion behaviour of AISI 316L steel in aqueous solutions," *Corrosion Sci.*, vol. 33, pp. 1809-1827, 1992.

- [155] V. Balasubramanian, A.K. Lakshminarayanan, R. Varahamoorthy, S. Babu, "Application of Response Surface Methodology to Prediction of Dilution in Plasma Transferred Arc Hardfacing of Stainless Steel on Carbon Steel," *J. Iron Steel Res. Int.*, vol. 16, pp. 44-53, 2009.
- [156] A. Maslarevic, G. Bakic, V. Sijacki Zeravcic, B. Rajicic, U. Lukic, "Plasma transferred arc hardfacing with 316L," *The 3rd IIW South-East European Welding Congress*, Timisoara, Romania, pp. 283-288, 2015.
- [157] A. Maslarevic, U. Lukic, G. Bakic, I. Martic, "Impact of parameters of plasma transferred arc welding process on the weld layer geometry," *18th International Research/Expert Conference TMT 2014*, Budapest, Hungary, pp. 445-448, 2014.
- [158] E. Akbarzadeh, "Solid particle erosion of materials for use in gas pipeline control valves," Master Thesis, Toronto, Ontario, Canada, 2010.
- [159] J.R.L. Camacho, M.V. Tores, E.A. G.- Hernandez, E.E.V-Cardenas, "Solid particle erosion on different metallic materials," *Tribol. Eng.*, pp. 63-78, 2013.
- [160] V. Šijački Žeravčić, *Izvodi sa predavanja iz predmeta Reparacija mašinskih delova i konstrukcija*, 2009.
- [161] P. Harris, B.L. Smith, "Factorial techniques for weld quality prediction," *Metal Constr.*, vol. 15, pp. 661-666, 1983.
- [162] A. Gatto, E. Bassoli, M. Fornari, "Plasma Transferred Arc deposition of powdered high performances alloys: process parameters optimisation as a function of alloy and geometrical configuration," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 187, pp. 265-271, 2004.
- [163] S. Kalpakjian, S.R. Schmid, "Manufacturing Engineering and technology," 4th edition, *Prentice Hall*, 2000.

- [164] A. Maslarević, G.M. Bakić, M.B. Đukić, B. Rajičić, V. Maksimović, “Karakterizacija prevlake 316L nanete postupkom plazma navarivanja”, *Hem. Ind*, vol. 72 (3), pp. 139-147, 2018, doi:10.2298/HEMIND170928005M.
- [165] C. Katsich, A. Zikin, E. Badisch, “Wear protection of highly loaded components: advantages of plasma transferred arc welding as hardfacing technology,” *8th International DAAAM Baltic Conference*, Industrial engineering, Tallinn, Estonia, 2012.
- [166] K. Graf, E.Y. Kuwabara, A.S.C.M. D’Oliveira, “Plasma transferred arc hardfacing with a Ni-based alloy,” *Universidade Federal do Parana*, Curitiba/PR, Brazil.
- [167] A.S.C.M. D’Oliveira, R.S.C. Paredes, R.L.C. Santos, “Pulsed current plasma transferred arc hardfacing,” *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 171, pp. 167-174, 2006.
- [168] H. Hällén, E. Lugscheider, A.Ait-Mekideche, “Plasma Transferred Arc Surfacing with High Deposition Rates,” *Fourth National Thermal Spray conference*, Pittsburg, PA, USA, 1991.
- [169] Ducos M, “Applications industrielles des plasmas d’arc de faible puissance et des plasmas inductifs inductifs, Les Plasmas dans l’Indudtrie, (ed.) G. Laroche (pub.) Dope’e, Electricite’ de France, France (in French), 1985.
- [170] H.J. Kim, B.H. Yoon, C.H. Lee, “Wear performance of the Fe-based alloy coatings produced by plasma transferred arc weld-surfacing process,” *Wear*, vol. 249, pp. 846–852, 2002.
- [171] Q.Y. Hou, J.S. Gao, F. Zhou, “Microstructure and wear characteristics of cobalt-based alloy deposited by plasma transferred arc weld surfacing,” *Surf. Coat. Technol.*, vol. 194, pp. 238-243, 2005.

- [172] R.R. Bharath, R. Ramanathan, B. Sundararajan, P.B. Srinivasan, "Optimization of process parameters for deposition of Stellite on S45CrSi93 steel by plasma transferred arc technique," *Mater. Des.*, vol. 29, pp. 1725–1731, 2008.
- [173] L.J. Yang, N.L. Loh, "The wear properties of plasma transferred arc cladded stellite specimens," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 71, pp. 196–20, 1995.
- [174] L. Pawlowski, "The science and engineering of thermal spray coatings: second edition," *Chichester: John Wiley & Sons Ltd*, 2008.
- [175] A. Maslarević, B. Rajičić, G. Bakić, M. Đukić, A. Đorđević, "Metalizacija velikim brzinama u struji produkata sagorevanja – HVOF," *International scientific conference of IT and business-related research, Synthesis*, pp. 262-267, 2015.
- [176] F.J. Hermanek, "Thermal spray terminology and company origins," *Materials Park, Ohio: ASM International*, 2001.
- [177] M. U. Schoop, "Improvements in or connected with the coating of surfaces with metal, applicable also for soldering or uniting metals and other materials,". *UK Patent 5,712*, 1910.
- [178] J.R. Davis, "Handbook of Thermal Spray Technology," *Materials Park, Ohio: ASM International*, 2004.
- [179] J.M. Houben, "Relation of the adhesion of plasma sprayed cpatings to the process parameters size, velocity and heat content of the spray particles," PhD thesis, *University of Eindhoven*, Eindhoven, The Netherlands, 1988.
- [180] R.C. Tucker, "Thermal Spray Coatings," *Surf. Eng.*, ASM Handbook vol. 5, ASM International, pp. 497–509, 1994.



- [181] T.C. Totemeier, R.N. Wright, W.D. Swank, "Residual Stresses in High-Velocity Oxy-Fuel Metallic Coatings," *Metall. Mater. Trans. A.*, vol. 35, no. 6, pp. 1807-1814, 2004.
- [182] International Welding Engineer (IWE), Part 3, Modul 1: Welding processes and equipment, "Surfacing and spraying", *SLV Duisburg – Branch of GSI mbH*, 2005.
- [183] J. Ružić, M. Vilotijević, D. Božić i K. Rajić, "Understanding plasma spraying process and characteristics of DC-ARC plasma gun (PJ-100)," *Metall. Mater. Eng.*, vol. 18, no. 4, pp. 273-282, 2012.
- [184] B.S. Milić, "Osnovi fizike gasne plazme," *Građevinska knjiga*, Beograd, 1989.
- [185] M.Vilotijević, "Izučavanje osobina novog tipa plazmatrona sa uzlaznom voltamperskom karakteristikom i njegova svojstva u procesu deponovanja funkcionalnih prevlaka," Doktorska disertacija, Beograd, 2009.
- [186] R.M. Poorman, H.B. Sargent, H. Lamprey, "Method and apparatus utilizing detonation wave for spraying and other purposes," *US Patent 2 714 553*, 1955.
- [187] B. Rajasekaran, S.S.R. Ganesh, S.V. Joshi, G. Sundararajan, "Influence of detonation gun sprayed alumina coating on AA 6063 samples under cyclic loading with and without fretting," *Tribol. Int.*, vol. 41, pp. 315-322, 2008.
- [188] A. Papyrin, "Cold Spray Technology," *Adv. Mater. Processes*, pp 49-51, 2001.
- [189] F. Gärtner, T. Stoltenhoff, T. Schmidt, H. Kreye, "The cold spray process and its potential for industrial applications," *J. Therm. Spray Technol.*, vol.15, no. 2, pp. 223-232, 2006.

- [190] V.K. Champagne, "The cold spray materials deposition process – Fundamentals and applications," *Woodhead Publishing Limited*, Cambridge England, 2007.
- [191] Q. Wang, M.X. Zhang, "Review on recent research and development of cold spray technologies," *Key Eng. Mater.*, vol. 533, pp 1-52, 2013.
- [192] H. Singh, T.S. Sidhu, S.B.S. Kalsi, J. Karthikeyan, "Development of cold spray form innovation to emerging future coating technology," *Braz. Soc. Mech. Sci. Eng.*, Vol. 35, pp 231-245, 2013.
- [193] A. Moridi, S.M. Hassani-Gangliano, M. Dao, "Cold spray coating: review of material systems and future perspectives," *Surf. Eng.*, vol. 36, no. 6, pp 369-395, 2014.
- [194] P. Fauchais, G. Montavon, "Thermal and cold spray: recent developments," *Key Eng. Mater.*, vol. 384, pp 1-59, 2008.
- [195] W.-Y. Li, C. Zhang, X.P. Guo, H. Liao, C. Coddet, in: *Thermal Spray 2007: Global Coating Solutions*, edited by B.R. Marple M. Hyland, Y.-C. Lau, C.-J. Li, R. Lima, G. Montavon, ASM International, Materials Park OH, USA, 2007.
- [196] E. Sansoucy, G.E. Kim, A.L. Moran, B. Jodoin, "Mechanical characteristics of Al-Co-Ce coatings produced by the cold spray process," *J. Therm. Spray Tech.*, vol. 16, pp. 651-660, 2007.
- [197] P. S. Phani, D. S. Rao, S.V. Joshi, G. Sundararajan, "Effect of process parameters and heat treatments on properties of cold sprayed copper coatings," *J. Therm. Spray Tech.*, vol. 16, pp. 425-434, 2007.
- [198] M. Oksa, "Optimization and characterization of high velocity oxy-fuel sprayed coatings: techniques, materials, and applications," *Coatings*, vol. 1, pp. 15-52, 2011.

- [199] S. Siegmann, "Thermisch gespritzte schichten: Charakterisierungen und Applikationen," In: Seminar: *Angewandte Oberflächenanalytik*, Dübendorf, Switzerland, pp. 105–109, 1995.
- [200] J.A. Browning, "Highly concentrated supersonic liquefied material flame spray method and apparatus," *US patent US4416421 A*, 1983.
- [201] F. Gartner, H. Kreye, H.J. Richter, "HVOF – Spraying – Introduction," 22.02.2015., from [http://www.hsuhh.de/werkstoffkunde/index\\_1oG4fvQU2wkizpAf.html](http://www.hsuhh.de/werkstoffkunde/index_1oG4fvQU2wkizpAf.html), 2006.
- [202] M.L. Thrope, H.J. Richter, "A pragmatic analysis and comparison of HVOF processes," *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 1, no. 2, pp. 161-170, 1992.
- [203] F. Gartner, H. Kreye, H.J. Richter, "HVOF – Spraying – HVOF spray systems," 22.02.2015., from [http://www.hsuhh.de/werkstoffkunde/index\\_8BBNpQHopSQm5Ply.html](http://www.hsuhh.de/werkstoffkunde/index_8BBNpQHopSQm5Ply.html), 2007.
- [204] K. Korpiola, J.P. Hirvonen, L. Laas, F. Rossi, "The influence of nozzle design on HVOF exit gas velocity and coating microstructure," *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 6, no. 4, pp. 469-474, 1997.
- [205] Castolin Eutectic. Castolin Eutectic Global Coating Technology. 23.02.2015. <http://www.castolin.com/product/hvof-castojet-cjk5>
- [206] A. Verstak, V. Baranovski, "AC-HVAF Sprayed Tungsten Carbide: Properties and Applications," *Thermal Spray 2006: Science, Innovation, and Application (ASM International)*, vol. 6, pp. 643-648, 2006.
- [207] K. Tao, J. Zhang, H. Cui, X-L. Zhou, J.S. Zhang, "Fabrication of conventional and nanostructured NiCrC coatings via HVAF technique," *T. Nonferr. Met. Soc. China*, vol. 18, pp. 262-269, 2008.

- [208] A. Verstak, V. Baranovski, "Deposition of carbides by activated combustion HVOF spraying," *Thermal Spray 2004 - Advances in technology and Application*, Osaka, Japan, pp. 551-555, 2004.
- [209] W.J. Trompetter, A. Markwitz, M. Hyland, "Role of oxides in high velocity thermal spray coatings," *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, vol. 190, pp. 518-523, 2002.
- [210] P. Eklund, M. Beckers, U. Jansson, H. Högberg, L. Hultman, "The  $M_{n+1}AX_n$  phases: Materials science and thin-film processing," *Thin Solid Films*, vol. 518, pp. 1851-1878, 2010.
- [211] M.W. Barsoum, T. El-Raghy, "The MAX Phases: Unique New Carbide and Nitride Materials," *Am. Scientist*, vol. 89, pp. 334-343, 2001.
- [212] N.J. Lane, M. Naguim, J. Lu, L. Hultman, M.W. Barsoum, "Structure of a new bulk  $Ti_5Al_2C_3$  MAX phase produced by the topotactic transformation of  $Ti_2AlC$ ," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 32, pp. 3485-3491, 2012.
- [213] J.P. Palmquist, S. Li, P.O. Å. Persson, J. Emmerlich, O. Wilhelmsson, H. Högberg, M. I. Katsnelson, B. Johansson, R. Ahuja, O. Eriksson, L. Hultman, U. Jansson, " $M_{n+1}AX_n$  phases in the Ti-Si-C system studied by thin-film synthesis and ab initio calculations," *Phys. Rev. B*, vol. 70, pp. 165401-1 -165401-13, 2004.
- [214] D. Music, Z. Sun, J.M. Schneider. "Electronic structure of  $Sc_2AC$  (A=Al, Ga, In, Tl)," *Solid State Commun.*, vol. 133, pp. 381-383, 2005.
- [215] J. Etzkorn, M. Ade, H. Hillebrecht, " $V_2AlC$ ,  $V_4AlC_{3-x}$  ( $x \sim 0.31$ ), and  $V_{12}Al_3C_8$ : Synthesis, Crystal Growth, Structure, and Superstructure," *Inorg. Chem.*, vol. 46, pp. 7646-7653, 2007.
- [216] J. Etzkorn, M. Ade, H. Hillebrecht "Ta<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> and Ta<sub>4</sub>AlC<sub>3</sub> - Single-Crystal Investigations of Two New Ternary Carbides of Tantalum

- Synthesized by the Molten Metal Technique,” *Inorg. Chem.*, Vol. 46, pp. 1410-1418, 2007.
- [217] Y. Bai, X. He, Y. Li, C. Zhu, M. Li, “An ab initio study of the electronic structure and elastic properties of the newly discovered ternary carbide  $Ti_4GaC_3$ ,” *Solid State Commun.*, vol. 149, pp. 2156-2159, 2009.
- [218] Y. Bai, X. He, M. Li, Y. Sun, C. Zhu, Y. Li. “Ab initio study of the bonding and elastic properties of  $Ti_2CdC$ ,” *Solid State Sciences*, vol. 12, pp. 144-147, 2010.
- [219] M.M. Hassain, M.S. Ali, A.K.M.A. Islam, “Structural, elastic, electronic and optical properties of a newly predicted layered-ternary  $Ti_4SiN_3$ : A First-principles study,” *Phys. B*, vol. 406, pp. 275-279, 2011.
- [220] Z.M. Sun, “Progress in research and development on MAX phases: a family of layered ternary compounds,” *Int. Mater. Rev.*, vol. 56, pp. 143-166, 2011.
- [221] J.C. Schuster, J. Bauer, “The ternary system Titanium-Aluminium-Nitrogen\*,” *J. Solid State Chem.*, vol. 53, pp. 260-265, 1984.
- [222] A. Mockutė, “Synthesis and characterization of new MAX phase alloys,” *Linköping Studies in Science and Technology*, Dissertation No. 1573, 2014.
- [223] M. Radovic, “Elastic properties and phonon conductivities of  $Ti_3Al(C_{0.5},N_{0.5})_2$  and  $Ti_2Al(C_{0.5},N_{0.5})$  solid solutions,” *J. Mater. Res.*, vol. 23, pp. 1517-1521, 2008.
- [224] T. Cabioc’h, P. Eklund, V. Mauchamp, M. Jaouen, “Structural investigation of substoichiometry and solid solution effects in  $Ti_2Al(C_x,N_{1-x})_y$  compounds,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 32, pp. 1803–1811, 2012.

- [225] N.I. Medvedeva, D.L. Novikov, A.L. Ivanovsky, V. Kuznetsov, A.J. Freeman, “Electronic properties of  $Ti_3SiC_2$ -based solid solutions,” *Phys. Rev. B*, vol. 58, pp. 16042-16050, 1998.
- [226] Z. Sun, D. Music, R. Ahuja, S. Li, J.M. Schneider, “Bonding and classification of nanolayered ternary carbides,” *Phys. Rev. B*, vol. 70, pp. 92-102, 2004.
- [227] O. Wilhelmsson, J.-P. Palmquist, E. Lewin, J. Emmerlich, P. Eklund, P.O. Å. Persson, H. Högberg, S. Li, R. Ahuja, O. Eriksson, L. Hultman, U. Jansson, “Deposition and characterization of ternary thin films within the Ti–Al–C system by DC magnetron sputtering,” *J. Cryst. Growth*, vol. 291, pp. 290–300, 2006.
- [228] M.W. Barsoum, “Physical properties of the MAX phases,” in *Encyclopedia of Materials Science and Technology*, Edited by K.H.J. Buschow, R.W. Cahn, M.C. Flemings, E.J. Kramer, S. Mahajan, and P. Veyssiere. Elsevier, Amsterdam, 2006.
- [229] T. El-Raghy, S. Chakraborty, M. W. Barsoum, “Synthesis and characterization of  $Hf_2PbC$ ,  $Zr_2PbC$  and  $M_2SnC$  (M= Ti, Hf, Nb or Zn),” *J. Eur. Ceram. Soc.* vol. 20, pp. 2619–2625, 2000.
- [230] P. Finkel, B. Seaman, K. Harrell, J. Palma, J. D. Hettinger, S. E. Lofland, A. Ganguly, M. W. Barsoum, Z. Sun, S. Li, R. Ahuja, “Electronic, thermal, and elastic properties of  $Ti_3Si_{1-x}Ge_xC_2$ ,” *Phys. Rev. B*, vol. 70B, pp. 085104, 2004.
- [231] M.W. Barsoum, I. Farber, T. El-Raghy, “Dislocations, kink bands, and room-temperature plasticity of  $Ti_3SiC_2$ ,” *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 30A, pp. 1727- 1738, 1999.
- [232] M.W. Barsoum, M. Radovic, “Mechanical Properties of the MAX Phases,” *Encyclopedia of materials science and technology*, eds.

- Buschow, Cahn, Flemings, Kramer, Mahajan, Veyssiere, Elsevier Science, pp. 1-16, 2004.
- [233] J. Frodelius, "Thick and thin Ti<sub>2</sub>AlC coatings," *Linköping Studies in Science and Technology*, Dissertation No. 1328, 2010.
- [234] Q.M. Wang, A. Flores Renteria, O. Schroeter, R. Mykhaylonka, C. Leyens, W. Garkas, M. Baben, "Fabrication and oxidation behavior of Cr<sub>2</sub>AlC coating on Ti6242 alloy," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 204, pp. 2343-2352, 2010.
- [235] A. Abdulkadhim, T. Takahashi, D. Music, F. Munnik, J.M. Schneider, "MAX phase formation by intercalation upon annealing of TiC<sub>x</sub>/Al (0.4 ≤ x ≤ 1) bilayer thin films," *Acta Mater.*, vol. 59, pp. 6168–6175, 2011.
- [236] T.H. Scabarozzi, J.D. Hettinger, S.E. Lofland, J. Lu, L. Hultman, J. Jensen, P. Eklund, "Epitaxial growth and electrical-transport properties of Ti<sub>7</sub>Si<sub>2</sub>C<sub>5</sub> thin films synthesized by reactive sputter-deposition," *Scripta Mater.*, vol. 65, pp. 811–814, 2011.
- [237] J. Frodelius, M. Sonestedt, S. Björklund, J.-P. Palmquist, K. Stiller, H. Högberg, L. Hultman, "Ti<sub>2</sub>AlC coatings deposited by High Velocity Oxy-Fuel spraying," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 202, pp. 5976–5981, 2008.
- [238] R. Trache, R. Puschmann, C. Leyens, L.M. Berger, B. Matthey, M. Herrmann, "Thermally Sprayed Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> and Ti<sub>2</sub>AlC MAX-phase coatings," *Int. Thermal Spray Conf.*, Busan, Republic of Korea, 2013.
- [239] J. Jiang, A. Fasth, P. Nylén, W.B. Choi, "Microindentation and Inverse Analysis to Characterize Elastic-Plastic Properties for Thermal Sprayed Ti<sub>2</sub>AlC and NiCoCrAlY," *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 18, pp. 194-200, 2009.

- [240] H. Gutzmann, F. Gartner, D. Hoche, C. Blawert and T. Klassen, "Cold Spraying of Ti<sub>2</sub>AlC MAX-phase coatings," *J. Therm. Spray Techn.*, vol. 22, pp. 406-412, 2013.
- [241] S. Rech, A. Surpi, S. Vezzù, A. Patelli, A. Trentin, J. Glor, J. Frodelius, L. Hultman, P. Eklund, "Cold-spray deposition of Ti<sub>2</sub>AlC coatings," *Vacuum*, vol. 94, pp. 69-73, 2013.
- [242] P. Finkel, M.W. Barsoum, T. El-Raghy, "Low temperature dependencies of the elastic properties of Ti<sub>4</sub>AlN<sub>3</sub>, Ti<sub>3</sub>Al<sub>1.1</sub>C<sub>1.8</sub>, and Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>," *J. Appl. Physics*, vol. 87, pp. 1701-1703, 2000.
- [243] W.H. Gitzen (Ed.), "Alumina as a Ceramic Material," *The American Ceramic Society*, Westerville, Ohio, 1970.
- [244] X.H. Wang and Y.C. Zhou, "Layered machinable and electrically conductive Ti<sub>2</sub>AlC and Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> ceramics: a review," *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 26, pp. 385-416, 2010.
- [245] M. Sonestedt, J. Frodelius, J.-P. Palmquist, H. Högberg, L. Hultman, K. Stiller, "Microstructure of high velocity oxy-fuel sprayed Ti<sub>2</sub>AlC coatings," *J. Mater. Sci.*, vol. 45, pp. 2760-2769, 2010.
- [246] M. Sonestedt, J. Frodelius, M. Sundberg, L. Hultman, K. Stiller, "Oxidation of Ti<sub>2</sub>AlC bulk and spray deposited coatings," *Cor. Sci.*, vol. 52, pp. 3955-3961, 2010.
- [247] Datasheet, Metal Powder, EuTroLoy 16316, Castolin Ges.M.B.H, Viena 2005.
- [248] Datasheet, Metal Powder, EuTroLoy 16659, Castolin Ges.M.B.H, Viena 2005.
- [249] Datasheet, Metal Powder, EuTroLoy PG6503, Castolin Eutectic Ireland, 2014.



- [250] Datasheet, Metal Powder, Eutalloy PE 8902, Castolin Ges.M.B.H, Viena 2011.
- [251] F. Borgioli, A. Fossati, E. Galvanetto, T. Bacci, "Glow-discharge nitriding of AISI 316L austenitic stainless steel: influence of treatment temperature", *Surf. Coat. Tech.*, vol. 200, pp. 2474-2480, 2005.
- [252] F. Cernuschi, Guardamanga, S. Capelli, L. Lorenzoni, D.E. Mack, Moscatelli, "Solid particle erosion of standard and advanced thermal barrier coatings," *Wear*, vol. 348-349, pp. 43-51, 2016.
- [253] R.E. Vieira, A. Mansouri, B.S. McLaury, A. Shirazi, "Experimental and computational study of erosion in elbows due to sand particles in air flow," *Powder Technol.*, vol. 288, pp. 339-353, 2016.
- [254] P.C. Okonkwo, A.M.A. Mohamed, E. Ahmed, "Influence of particle velocities and impact angles on the erosion mechanisms of AISI 1018 steel," *Adv. Mater. Lett.*, vol. 6, pp. 653-659, 2015.
- [255] T. Liyanage, G. Fisher, A.P. Gerlich, "Influence of alloy chemistry on microstructure and properties in NiCrBSi overlay coatings deposited by plasma transferred arc welding (PTAW)," *Surf. Coat. Tech.*, vol. 205, pp. 759-765, 2010.
- [256] R. Seger, "Effect of tungsten carbides properties of overlay welded WC/NiSiB composite coatings", Höganäs, Sverige, 2013.
- [257] C. Navas, R. Colaço, J.D. Damborenea, R. Vilar, "Abrasive wear behavior of laser clad and flame sprayed-melted NiCrBSi coatings," *Surf. Coat. Tech.*, vol. 200, pp. 6854-6862, 2006.
- [258] Z. Stojanović, S. Marković, D. Uskoković, "Merenje raspodele veličina čestica metodom difrakcije laserske svetlosti", *Tehnika - Novi Materijali*, vol. 19, pp. 1-15, 2010.

- [259] V.V. Diaz, J.C. Duatra, A.S.C. D'Oliveira, "Hardfacing by plasma transferred arc process arc welding," *InTech*, chapter 1, pp. 3-20, 2011.
- [260] T. Kurzynowsky, K. Gruber, W. Stopyra, B. Kuźnicka, E. Chlebus, "Correlation between process parameters, microstructure and properties of 316 L stainless steel processed by selective laser melting", *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 718, pp. 64-73, 2018.
- [261] I.H. Miller, "The many facets and complexities of 316L and the effect on properties," In: ITSC 2015, *International thermal spray conference*, California, USA, 2015.
- [262] A.J. Pinkerton, L. Li, "The effect of laser pulse width on multiple-layer 316L steel clad microstructure and surface finish," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 208-209, pp. 411-416, 2003.
- [263] J. Kell, J.R. Tyrer, R.L. Higginson, R.C. Thomson, "Microstructural characterization of autogenous laser welds on 316L stainless steel using EBSD and EDS," *J. Microsc.*, vol. 21, pp. 167-173, 2005.
- [264] Ch. Just, E. Badisch, J. Wosik, "Influence of welding current on carbide/matrix interface properties in MMCs," *J. Mater. Process. Tech.*, vol. 210, pp. 408-414, 2010.
- [265] K. Günther, J.P. Bergmann, D. Suchodoll, "Hot wire-assisted gas metal arc welding of hypereutectic FeCrC hardfacing alloys: Microstructure and wear properties," *Surf. Coat. Tech.*, vol. 334, pp. 420-480, 2018.
- [266] H.-J. Kim, S.-Y. Hwang, C.-H. Lee, P. Juvanon, "Assessment of wear performance of flame sprayed and fused Ni-based coatings," *Surf. Coat. Tech.*, vol. 172, pp. 262-269, 2003.
- [267] J. Rodríguez, A. Martín, R. Fernández, J.E. Fernández, "An experimental study of the wear performance of NiCrBSi thermal spray coatings," *Wear*, vol. 255, pp. 950-955, 2003.

- [268] I. Kleis, P. Kulu, “Solid particle erosion - occurrence, prediction and control”, *Springer*, London, 2008.
- [269] M. Singer, “Einrichtungen und Arbeitsmethoden zum Enthülsen von Sonnenblumensaat”, *Seife-Öle-Fette-Wächse*, vol. 16, pp. 462-463, 1976.
- [270] F. H. Schneider, D. Khoo, “Trennpresen-Versuch einer Bestandsaufnahme experimenteller Arbeiten”, *Fette-Seifen-Anstrichmittel*, vol. 9, pp. 329-340, 1986.

## ПРИЛОГ

### Биографија аутора

Александар М. Масларевић рођен је 16.09.1986. у Ивањици. Основну школу је завршио у селу Војка, Стара Пазова, где је потом уписао средњу техничку школу, коју је завршио са одличним успехом 2005. године. Године 2006. уписује Машински факултет Универзитета у Београду, где је Основне академске студије, као стипендиста „Месер Техногас А.Д.“, завршио 2009. год. са просечном оценом 8,53 (осам и 53/100), и стекао звање инжењер машинства трогодишњих студија (скраћено инж.маш - 3 год.- В.Sc.). Исте године наставља студије на програму Мастер академских студија (МАС) на Машинском факултету Универзитета у Београду, на модулу Заваривање и заварене конструкције. Мастер академске студије је завршио 2011. год. са просечном оценом 9,29 (девет и 29/100). Одбраном Мастер рада под називом „Анализа радне способности и репаратура вратила турбине“ стекао је звање мастера инжењера машинства (маст.инж.маш. - М.Sc.) марта 2011. год.

Још у току студирања, после 2. семестра МАС, почиње да ради у фирми „Месер Техногас А.Д.“, као инжењер репаратуре и активно учествује у планирању и реализацији пројеката репаратуре компоненти термоенергетских и хидроенергетских постројења, итд.

На Машинском факултету Универзитета у Београду уписује се школске 2012/13 године на Докторске академске студије машинског инжењерства. Испите на докторским студијама је са успехом завршио са просечном оценом 9,86 (девет и 86/100).

Од 01.05.2013. године запослен је као сарадник у Иновационом центру Машинског факултета (ИЦМФ) Универзитета у Београду. Од запослења у ИЦМФ активно је ангажован на пројектима сарадње са привредом, пре свега на пословима одређивања стања и могућности заштите компоненти термоенергетских постројења од различитих радних утицаја.

Кандидат се активно служи и користи различите софтверске пакете: AutoCad, ProDesktop, ProEngineer, SolidWorks, CorelDRAW, Origin, итд. Активно говори и пише енглески језик.

Прилог 1.

## Изјава о ауторству

Потописани-а Александар Масларевић

број индекса Д4/12

### Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

#### **САВРЕМЕНЕ ТЕХНОЛОГИЈЕ НАНОШЕЊА ПРЕВЛАКА И ЊИХОВА ПОТЕНЦИЈАЛНА ПРИМЕНА НА ТЕРМОЕНЕРГЕТСКИМ ПОСТРОЈЕЊИМА**

- резултат сопственог истраживачког рада
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица

**Потпис докторанда**

У Београду, \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

Прилог 2.

**Изјава о истоветности штампане и  
електронске верзије докторског рада**

Име и презиме аутора Александар М. Масларевић

Број индекса Д4/12

Студијски програм Докторске студије

Наслов рада САВРЕМЕНЕ ТЕХНОЛОГИЈЕ НАНОШЕЊА ПРЕВЛАКА И ЊИХОВА  
ПОТЕНЦИЈАЛНА ПРИМЕНА НА ТЕРМОЕНЕРГЕТСКИМ ПОСТРОЈЕЊИМА

Ментор ван.проф. др Гордана Бакић

Потписани-а Александар Масларевић

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао за објављивање на порталу Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

**Потпис докторанда**

У Београду, \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

Прилог 3.

## Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

САВРЕМЕНЕ ТЕХНОЛОГИЈЕ НАНОШЕЊА ПРЕВЛАКА И ЊИХОВА ПОТЕНЦИЈАЛНА  
ПРИМЕНА НА ТЕРМОЕНЕРГЕТСКИМ ПОСТРОЈЕЊИМА

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

**Потпис докторанда**

У Београду, \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_



1. Ауторство - Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. Ауторство – без прераде. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољавате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.