



METALIZACIJA VELIKIM BRZINAMA U STRUJI PRODUKATA SAGOREVANJA - HVOF

HIGH VELOCITY OXYGEN FUEL (HVOF) SPRAYING

Aleksandar Maslarević¹, Bratislav Rajičić², Gordana Bakić², Miloš Đukić², Aleksandar Đorđević³

¹Inovacioni centar Mašinskog fakulteta Univerziteta u Beogradu, Srbija

²Univerzitet u Beogradu, Mašinski fakultet, Srbija

³Messer Tehnogas, a.d. Beograd, Srbija

Apstrakt:

Produžetak radnog veka mašinskih delova i opreme sve češće se zasniva na zaštiti određenih površina nanošenjem prevlaka. U cilju povećanja otpornosti mašinskih delova na određene uslove rada, kao što su korozija ili neki od vidova habanja, primenjuju se prevlake koje su najčešće drugačijeg sastava od osnovnog materijala. Postupci nanošenja prevlaka su raznovrsni, a jednu veliku grupu čine postupci metalizacije kojima se na osnovni materijal (supstrat) nanosi prevlaka raspršivanjem. Metalizacija velikim brzinama u struji produkata sagorevanja (*High Velocity Oxygen Fuel - HVOF*) je postupak metalizacije koji se može izdvojiti kao jedan od postupaka nove generacije. HVOF postupkom se dobijaju prevlake visokog kvaliteta sa niskim sadržajem oksida i malim udelom poroznosti, kao i odličnom vezom sa supstratom. U ovom radu je prikazan istorijat i razvoj HVOF postupka metalizacije sa primerima njegove industrijske primene korišćenjem različitih vrsta prevlaka.

Ključne reči:

metalizacija, savremene metode, HVOF, prevlake.

Abstract:

Service life extension of machine parts and equipment is more frequently based on protecting certain, particularly endangered areas, by applying the coatings. In order to increase the resistance of the mechanical parts exposed to severe service conditions, such as corrosion or abrasion, different types of coatings are applied. Such coatings typically have different chemical composition and characteristics compared to the base material (substrate). There are various coating processes, including one large group of processes, called thermal spraying. High velocity oxygen fuel spraying - HVOF, is among the new generation thermal spray coating processes. HVOF process provides high-quality coatings with low oxide content, low porosity and excellent bond with the substrate. The paper provides a historical overview of the development of HVOF process with the examples of its industrial applications, using different types of coating materials.

Key words:

thermal spraying, advanced methods, HVOF, coatings.

1. UVOD

Prevlake koje se nanose na mašinske delove, u poslednjih sto godina tehnološkog razvoja nalaze sve širu primenu. Postoji više razloga zašto se prevlaka nanosi na mašinski deo, a osnovni je produženje radnog veka mašinskih delova povećanjem otpornosti na abraziju, eroziju, koroziju, oksidaciju, itd. Nanošenjem prevlaka na mašinske delove mogu se popraviti svojstva materijala sa ciljem izlaganja oštrijim režimima rada (npr. prevlake koje omogućavaju rad na povišenim temperaturama). Takođe, prevlake se nanose na mašinske delove u cilju reparacije delova, a često se nanose i u procesu proizvodnje čime se produžava njihov vek upotrebe, a kasnije snižavaju troškovi održavanja postrojenja (Fauchais, *et al.*, 2014).

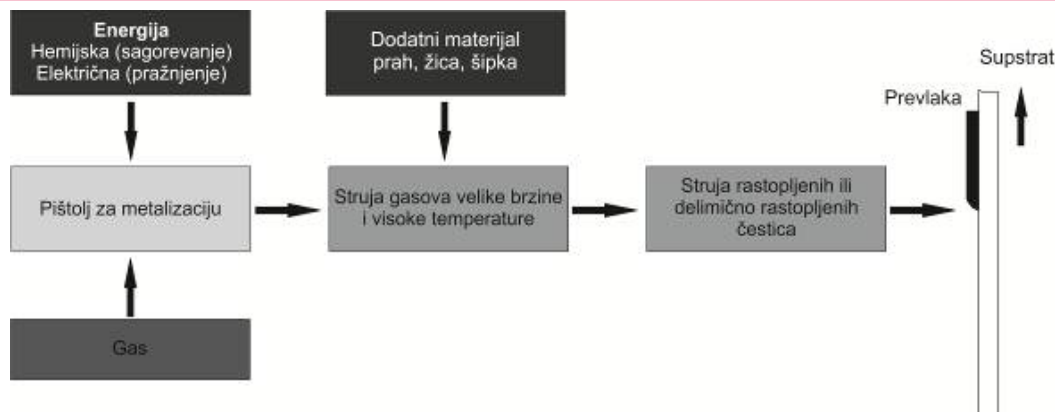
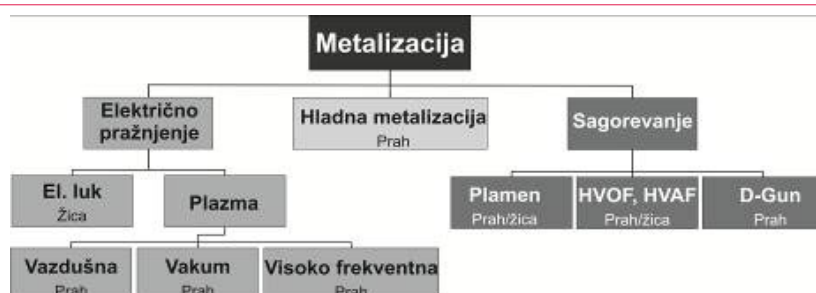
Metalizacija je sveobuhvatni naziv za grupu postupaka kojima se na pripremljenu površinu nanose metalni ili nemetalni materijali u tečnom, polutečnom ili čvrstom stanju (Pawlowski, 2008). Dodatni materijali mogu biti u praškastom stanju, u obliku žice, keramičke šipke ili u rastopljenom stanju (Fauchais, *et al.*, 2014; Hermanek, 2001). Centralni deo sistema za metalizaciju je pištolj, koji pretvara hemijsku, kinetičku i energiju električnog pražnjenja u toplotnu i/ili kinetičku energiju, i tako formira struju zagrejanih (vrelih) gasova, slika 1. U pištolj se takođe dovodi i dodatni materijal koji, usled delovanja stru-

je vrelih gasova, dobija određeno ubrzanje pri kome udara u pripremljenu površinu supstrata. Pri udaru u supstrat dodatni materijal, kapljica/čestica, se deformiše i formira oblik diska ili se rasprskava. Svaka naredna kapljica/čestica nošena strujom vrelih gasova će se deponovati po istom principu i na taj način formirati slojevit strukturu, odnosno prevlaku (Fauchais, *et al.*, 2014; Pawlowski, 2008; Houben, 1988.).

Osnovna prednost postupaka metalizacije je širok spektar dodatnih materijala koji se mogu koristiti za formiranje prevlaka. Kao dodatni materijal može da se upotrebi bilo koji materijal koji se ne razlaže u pocesu topljenja. Veoma je bitno istaći da većinu postupaka metalizacije karakteriše mali unos toplote, pa tako na primer materijal koji poseduje veoma visoku temperaturu topljenja (volfram) se može nanositi na obrađene površine mašinskih delova, na kojima je sprovedena termička obrada, bez naknadne promene stukture i bez značajnih deformacija koje bi se javile pri zagrevanju (Davis, 2004).

Osnovna podela postupaka metalizacije izvršena je prema vrsti energije koja se obezbeđuje za topljenje ili omekšavanje dodatnog materijala u procesu formiranja prevlaka (Slika 2).

Brzina kretanja kapljice/čestice u struji gasova pri udaru u supstrat, kao i njena temperatura tokom procesa nanošenja, predstavljaju osnovne uticajne veličine na karakteristike dobijene prevlake. Ove osnovne uticajne veličine zavise pre svega

Slika 1. Opšti šematski prikaz koncepta metalizacije (Fauchais *et al.*, 2014)Slika 2. Pregled najznačajnijih postupaka metalizacije,
HVOF – High Velocity Oxygen Fuel, HVAF-High Velocity Air Fuel, D-gun-Detonation Gun

od brzine i temperature struje gasa (Fauchais *et al.*, 2014). Na slici 3 je prikazan dijagram karakterističnih opsega temperatura i brzina gasova, za različite postupke metalizacije. Ovde je važno istaći da se sa povećanjem brzine kretanja, kapljica/čestica, odnosno njihove kinetičke energije, povećava gustina prevlake i sila adhezije za supstrat, a pri tome se smanjuje nivo poroznosti. Visoka temperatura dodatnog materijala pre udara u površinu supstrata predstavlja bitan, ali ne i dovoljan uslov za postizanje velikih adhezivnih sila. Takođe, pri visokim temperaturama ubrzava se proces oksidacije kapljica/čestica, pa često prevlake koje su nanešene visokotemperaturnim postupcima metalizacije poseduju veći sadržaj oksida.

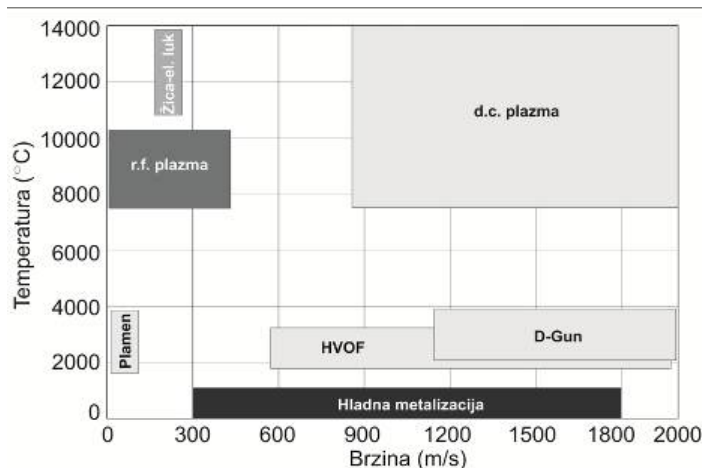
Prevlaka poseduje određeni nivo zaostalih napona koji direktno utiču na silu adhezije prevlake. Ukupni zaostali napon u prevlaci se dobija sumiranjem tri tipa zaostalih napona:

- ♦ zatezni naponi, koji se generišu brzim hlađenjem pri udaru pojedinačnih kapljica/čestica o mnogo hladniji supstrat,

- ♦ pritisni naponi, koji nastaju usled plastične deformacije površinskog sloja supstrata pri udaru kapljica/čestica koje se kreću velikom brzinom i
- ♦ termički naponi koji nastaju pri hlađenju, a izazvani su različitim koeficijentom termičkog širenja prevlake i supstrata (Totemeier *et al.*, 2004).

2. RAZVOJ I PODELA HVOF POSTUPAKA

Prošlo je više od jednog veka od kada je *M.U. Schoop* (1882-1889, Cirihi, Švajcarska) patentirao prve postupke metalizacije. Prvi postupak metalizacije, koji je Schoop razvio, se sastojao iz dovođenja tanke žice u modifikovani gorionik za gasno zavarivanje, zatim je počeo da koristi prah kao dodatni materijal, da bi oko 1908. godine patentirao metalizaciju žicom u električnom luku (Davis, 2004). *Schoop* je pored razvoja prvih postupaka, predvideo i dao smernice za budući razvoj metalizacije, pa je



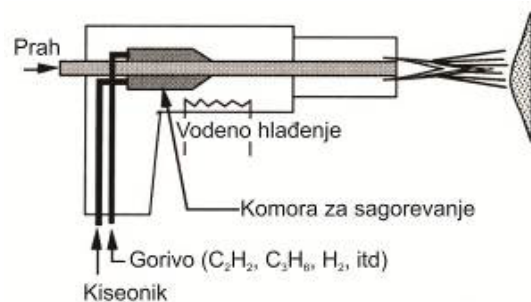
Slika 3. Brzine i temperature gasova za različite postupke metalizacije (Davis, 2004)

tako prepoznao važnost brzine kretanja kapljice kao i njene temperature, odnosno predvideo je postupke kao što su HVOF i hladna metalizacija (Schoop, 1910). Od tada do danas razvijeno je mnogo postupaka metalizacije različitih karakteristika i namena. Da bi se dobila prevlaka koja je dobro vezana za supstrat, potrebno je određenu količinu energije preneti na dodatni materijal. U zavistnosti od vrste dodatnog materijala i željenih (potrebnih) karakteristika prevlake potrebno je izabrati da li je potrebna velika toplotna ili velika kinetička energija, pa sa tog aspekta postupke metalizacije možemo podeliti u tri grupe:

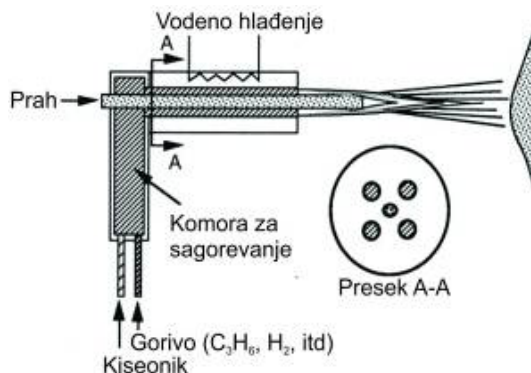
- ♦ Metalizacija plazmom: karakteriše je veoma visoka temperatura gasa i relativno mala kinetička energija kapljice/čestice, pa se zbog visokog unosa topline ovi postupci metalizacije najčešće koriste za metalizaciju oksidnih keramika.
- ♦ Hladna metalizacija: relativno nov postupak koga karakteriše niska temperatura inertnih gasova i veoma velika kinetička energija čestica. Ovim postupkom se izbegava oksidacija čestica, tako da se karakteristike metalnih dodatnih materijala mogu zadržati nakon nanošenja na supstrat.
- ♦ HVOF metalizacija: postupak metalizacije koji pokriva širok opseg toplotne i kinetičke energije, korišćenjem raznovrsnih dodatnih materijala (Gartner *et al.*, 2007). Prevlake nanešene HVOF postupkom karakteriše odlična veza sa supstratom, nizak sadržaj oksida i mali udeo poroznosti, a zbog odličnih svojstava dobijenih prevlaka ovaj postupak ima široku primenu u oblasti zaštite površina.

Prvi HVOF postupak korporacije *Union Carbide* iz 1958. godine (slika 4a) nije uspešno komercijalizovan sve do ranih 80-ih godina prošlog veka sve do pojave "*Jet Kote*" sistema (slika 4b). Ova dva sistema predstavljaju HVOF sisteme prve generacije (Thorpe & Richter, 1992). Kod "*Jet Kote*" sistema komora za sagorevanje se sastoji iz dve celine: u prvu celinu se dovode gorivi gas i kiseonik koji prave gorivu smešu (tu počinje sagorevanje); a druga celina je upravna na prvu i u njoj se meša plamen i dodatni materijal (prah), koji se doprema do pištolja aksijalno u odnosu na pravac kretanja plamena (pri tome je plamen već dobrim delom ohlađen). Kretanje i ubrzavanje čestica se sprovodi kroz cilindričnu mlaznicu, a supersonične brzine pogonskog gasa se postižu na izlasku iz pištolja. Radni pritisak "*Jet Kote*" sistema u komori za sagorevanje je od 3 do 5 bara a procesom sagorevanja se oslobađa oko 80KW toplotne energije (Browning, 1983). U slučaju da je dodatni materijal velike gustine, npr. WC-Co prah, može se postići brzina čestica do 450 m/s pri čemu je količina deponovanog materijala 2-3 kg/h (Gartner *et al.*, 2007).

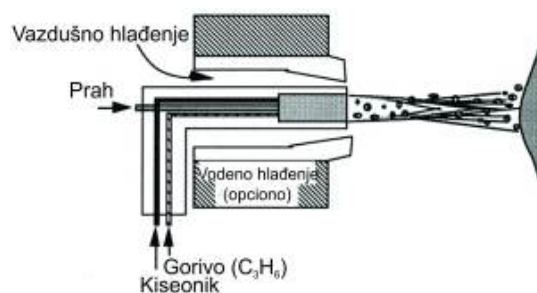
HVOF sistemi druge generacije, iz 1989. godine, imaju "*Diamond Jet*" kao reprezentativni primer (slika 4c). Glavna razlika ovog pištolja u odnosu na pištolje HVOF sistema prve generacije je u tome što se osa komore za sagorevanje poklapa sa linijom po kojoj se dovodi prah (aksijalno u odnosu na pravac kretanja plamena) i na taj način se smanjuju gubici pritiska i brzine koji su bili prisutni kod sistema prve generacije. "*Diamond Jet*" sistemi kao pogonsko gorivo koriste smešu gorivog gasa i kiseonika, pri čemu se dodatni materijal (prah) dovodi direktno u komoru za sagorevanje (zajedno sa gorivom smešom) i to u delu komore koji je bliži izlazu iz pištolja. Dodatnim ubrizgavanjem vazduha ili azota može se uticati na temperaturu zidova komore za sagorevanje, a na taj način se ograničava i zagrevanje praha. U poređenju sa "*Jet Kote*" sistemom, HVOF sistemi druge generacije rade pri sličnim pritiscima i energijama, kao i sa približno istim količinama deponovanja, ali se zato postižu veće brzine čestica i nešto niže temperature čestica tokom procesa nanošenja prevlaka "*Diamond Jet*" (Gartner *et al.*, 2007).



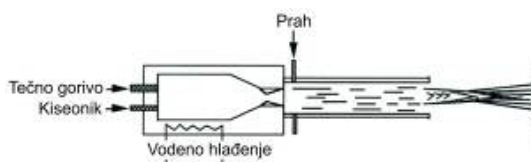
a) HV – 2000



b) Jet Kote



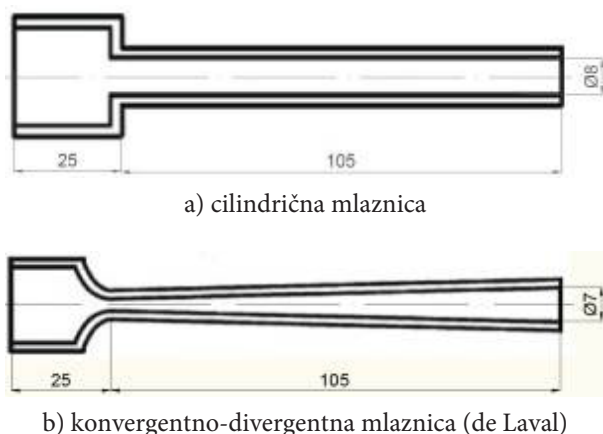
c) Diamond Jet



d) JP 5000

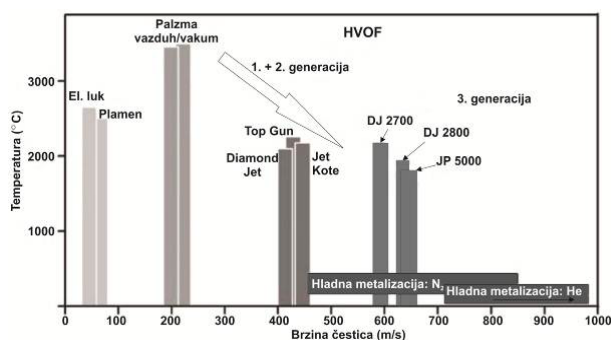
Slika 4. Prikaz evolucije HVOF pištolja (Davis, 2004)

HVOF sistemi treće generacije tipa *JP 5000*, od 1992. godine, kao pogonsko gorivo koriste smešu kerozina i kiseonika (slika 4d). U poređenju sa prethodnim HVOF sistemima, "*JP 5000*" poseduje veću komoru za sagorevanje, konvergentno-divergentnu (*De Laval*) mlaznicu na koju se nadovezuje cilindrični nastavak, a prah se dodaje upravno na osu kretanja plamena i to u cilindričnom delu mlaznice. Zbog navedenih konstrukcionih izmena, a pre svega zbog primene konvergentno-divergentne mlaznice postiže se znatno veća brzina kretanja gasa. Korpiola i ostali (1997) su pokazali da se za iste radne parametre postiže 300 m/s veća brzina gasa sa konvergentno-divergentnom mlaznicom u poređenju sa cilindričnom mlaznicom iste dužine (Slika 5). Komora za sagorevanje i mlaznica se hlade vodom tokom procesa metalizacije. Dodavanjem praha u cilindričnom delu mlaznice u struju produkata sagorevanja sprečava se preveliko zagrevanje čestica, jer čestice provode kraće vreme na visokim temperaturama.



Slika 5. Vrste mlaznica za HVOF pištolje treće generacije (Korpiola 1997)

U okviru treće generacije, počele su da se koriste konvergentno-divergentne mlaznice sa gorivim gasom, tj. modifikovana verzija "Diamond Jet"-a pod nazivom "DJ 2700" (*Diamond Jet Hybride*), što je bitno uticalo na povećanje brzine čestica. Pri radnim pritiscima u komori za sagorevanja koji su približno 10 bara i količini oslobođene toplotne energije koja je reda veličine od 100 kW ("DJ 2700") do 200 kW ("JP 5000"), moguće je postići brzinu čestica do 650 m/s (Fauchais *et al.*, 2014), a količina deponovanog materijala se pri tome kreće u opsegu 8-18 kg/h (Gartner *et al.*, 2007). Razvoj HVOF sistema u zadnje dve decenije sprovodi se u pravcu redukovanja temperature čestica ali i povećanjem njihove brzine, slika 6 (Gartner *et al.*, 2006).



Slika 6. Temperature i brzine kretanja čestica za različite postupke metalizacije, na osnovu merenja za čestice velikih gustina. Stelica predstavlja trend razvoja metalizacije (Gartner, 2006)

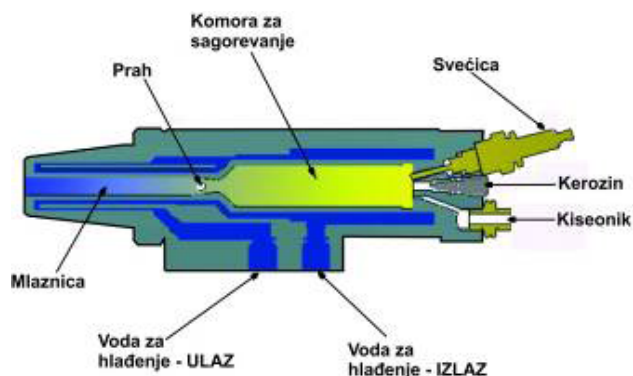
3. SAVREMENI HVOF SISTEMI

Jedan od novijih HVOF sistema je "CJK5" (*CastoJet Kerosene 5*) i predstavlja modifikovanu verziju sistema "JP 5000". "CJK5" iz 2009. godine, takođe spada u treću generaciju HVOF sistema i pogonsko gorivo mu je smeša kerozina i kiseonika. Ovaj HVOF sistem omogućuje da se čestice kreću brzinama koje dostižu čak 800 m/s, sa brzinom produkata sagorevanja na izlazu iz mlaznice većom od 1000 m/s (Castolin Eutectic, 2015). Na slici 7 je prikazan presek pištolja CJK 5 sistema.

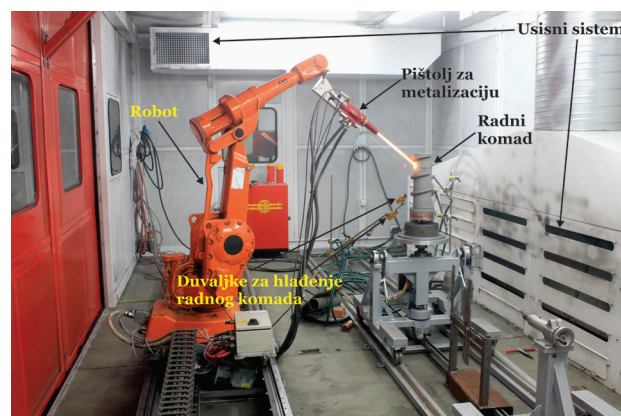
Izuzetno velike brzine kretanja stuje gasa imaju za posledicu generisanje buke i koja dostiže 133 dB. To je posebno izraženo kod HVOF sistema čiji su radni pritisci u komori za sagorevanje visoki (oko 10 bara) i koji kao gorivo koriste smešu kerozina i

kiseonika (Davis, 2004). Zbog ovako visokog nivoa buke, proces HVOF metalizacije se sprovodi u specijalnoj komori koja snižava nivo buke na ~90 dB. U takvoj komori mora da bude ugrađen usisni sistem velikog kapaciteta koji ima dva osnovna zadatka:

- da usisava većinu produkata sagorevanja u toku procesa metalizacije;
- da pritisak vazduha u komori održava jednak približno atmosferskom pritisku (slika 8).



Slika 7. Pištolj CJK5 sistema (Castolin Eutectic, 2015)



Slika 8. Komora za HVOF metalizaciju

Sa "CJK5" sistemom mogu da se nanose metalne i kompozitne prevlake, kao i kermeti. Veoma je široka primena prevlaka koje sadrže WC u CoCr osnovi i prevlaka tipa NiCrSiB, pre svega zbog odlične otpornosti na koroziju i različite tipove habanja. Ove prevlake ostvaruju odličnu vezu sa supstratom i poseduju izuzetno nizak sadržaj oksida (<1%) i veoma mali udeo poroznosti (<0.1%) (Huot, 2014). Zbog navedenih, izuzetnih, karakteristika ove vrste prevlaka nalaze sve širu primenu u industriji. Jedna od mogućih primena prevlaka tipa NiCrSiB je zaštita transportnih valjaka u metaloprerađivačkoj industriji, slike 9a i 9b. Ovi transportni valjci su izloženi velikim opterećenjima i visokim radnim temperaturama (400 °C - 600 °C), kao i termičkim šokovima. U prevlaci je prisutan veoma mali procentualni udeo oksida i poroznosti, slika 9b. Prevlake na bazi WC karbida u CoCr osnovi se najčešće primenjuju za zaštitu površina koje su izložene abraziji i eroziji, a jedan od primera upotrebe ovih prevlaka je zaštita transportnog vretena koji se koristi u industriji stočne hrane i koji je izložen abrazionom delovanju soje (slika 9c i 9d). I ovaj tip prevlaka ima izuzetno nizak sadržaj oksida i poroznosti (slika 9d).

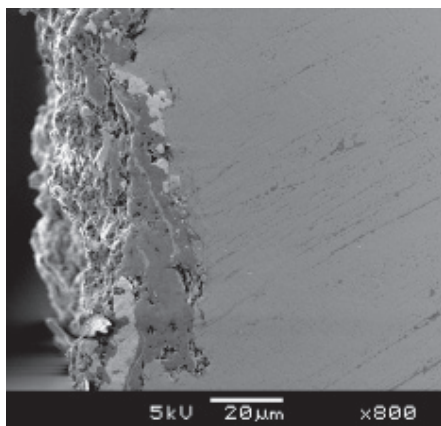


a) Nanošenje NiCrSiB prevlake HVOF postupkom,
b) Mikrostruktura NiCrSiB prevlake (Huot, 2014),
c) Nanošenje WC/CoCr prevlake HVOF postupkom,
d) Mikrostruktura WC/CoCr prevlake (Huot, 2014)

Slika 9. Primeri primene HVOF u industriji



a) Nanošenje MAX faze na toplotno postojani čelik



b) SEM fotografija formirane prevlake i supstrata

Slika 10. MAX faza u formi prevlake

“CJK5” sistemom postoji mogućnost nanošenja određenih ternarnih karbida i nitriranih, tzv. MAX faza na čelike. Istraživanja o mogućoj primeni MAX faza kao prevlaka su tek u začetku, ali očekuje se njihova šira primena imajući u vidu njihove izuzetne karakteristike, kao što su otpornost na termičke šokove (Tzenov & Barsoum, 2000), otpornost na oksidaciju i mehanička oštećenja (Wang & Zhou, 2002; Barsoum & El-Raghy, 1996), dobre toplotne i elektroprovodljivosti (Barsoum & Yoo, 2000;

Hettinger, 2005) i ogromne specifične krutosti koja je, konkretno za Ti_3SiC_2 , tri puta veća od specifične krutosti Ti (Barsoum, 2013). Neke od potencijalnih aplikacija za prevlake ovog tipa su: komponente koje rade na visokim temperaturama, kao što su izmenjivači toplote, mlaznice, senzori i elektro kontakti, lopatice, itd. (Eklund, 2010). Na slici 10a prikazan je izgled prvih pokušaja nanošenja MAX faze tipa Ti_2AlC kao prevlake na komercijalni martenzitni toplotno postojani čelik novije generacije u domaćim uslovima. Optimizacijom parametara metalizacije planira se smanjenje poroznosti prevlake, s tim što je postignuto zadovoljavajuće vezivanje za supstrat, čak i u prvim pokušajima nanošenja.

4. ZAKLJUČAK

Od trenutka kada je osmišljen prvi koncept za metalizaciju velikim brzinama u struji produkata sagorevanja pa do danas razvijen je veći broj različitih HVOF sistema. Osnovni cilj u razvoju HVOF sistema bio je da se česticama dodatnog materijala poveća brzina i snizi temperatura pri udaru u supstrat, čime je obezbeđen bolji kvalitet prevlake sa manjim udelom poroznosti i oksida. Razvoj HVOF sistema možemo hronološki prikazati kroz etape koje se odnose na:

- ♦ modifikacije u konstrukcionim rešenjima pištolja – osnovne promene su se odnosile na promene pravca dovođenja praha i konstrukciona rešenja komore za sagorevanje,
- ♦ promenu pogonskog goriva i
- ♦ primenu konvergentno-divergentne mlaznice umesto cilindrične, u cilju povećanja brzine čestica.

Danas, HVOF postupak metalizacije karakteriše širok opseg ostvarene toplotne i kinetičke energije u procesu, što za posledicu ima mogućnost primene raznovrsnih dodatnih materijala. S obzirom na vrlo čvrsto vezivanje osnove i prevlake nanešene HVOF postupkom, dodatnu prednost ovih prevlaka predstavlja mali udeo poroznosti i oksida, što ih svrstava u grupu najkvalitetnijih. Zbog svojih izuzetnih osobina ove prevlake nalaze sve širu upotrebu u industriji.

Jedan od najnovijih HVOF sistema je CJK5 sistem koji omogućuje i nanošenje metalnih i kompozitnih prevlaka, kao i kermet. Najnovija istraživanja koja se uspešno sprovode u svetu i na Mašinskom fakultetu u Beogradu, usmerena su na nanošenje pojedinih keramičkih materijala, kao što su ternarni karbidi i nitrirani, odnosno MAX faze, koje su sa uspehom nanesene na toplotno postojane čelike.

LITERATURA

- Barsoum, M.W. (2013). *MAX phases: Properties of machinable ternary carbides and nitrides*. Weinheim: Wiley-VCH.
- Barsoum, M.W., & El-Raghy, T. (1996). Synthesis and Characterization of a Remarkable Ceramic: Ti_3SiC_2 . *Journal of American Ceramic Society*, 79(7), 1953-1956. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1996.tb08018.x.
- Barsoum, M.W., Yoo, H.-I., Polishina, I.K., Rud', V.Yu., Rud', Yu.V., & El-Raghy, T. (2000). Electrical conductivity, thermopower, and Hall effect of Ti_3AlC_2 , Ti_4AlN_3 , and Ti_3SiC_2 . *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 62(15), 10194-10198. DOI: 10.1103/PhysRevB.62.10194.
- Browning, J.A. (1983). *Highly concentrated supersonic liquefied material flame spray method and apparatus*. US patent US4416421 A.
- Castolin Eutectic (2015). *Castolin Eutectic Global Coating Technology*. Preuzeto 23. Februara 2015. sa <http://www.castolin.com/product/hvof-castojet-cjk5>



- Davis, J.R. (2004). *Handbook of Thermal Spray Technology*. Materials Park, Ohio: ASM International.
- Eklund, P., Beckers, M., Jansson, U., Hogberg, H., & Hultman, L. (2010). The $M_{n+1}AX_n$ phases: Materials science and thin-film processing. *Thin Solid Films*. 518, 1851-1878, DOI: 10.1016/j.tsf.2009.07.184.
- Fauchais, P., Heberlein, J.V.R., & Boulos, M.I. (2014). *Thermal spray fundamentals: From powder to part*. Boston, MA: Springer.
- Gartner, F., Kreye, H., & Richter H.J. (2007). *HVOF – Spraying – Introduction*. *Preuzeto* 22. Februara 2015. sa http://www.hsu-hh.de/werkstoffkunde/index_1oG4fvQU2wkizpAf.html
- Gartner, F., Kreye, H., & Richter H.J. (2007). *HVOF – Spraying – HVOF spray systems*. *Preuzeto* 22. Februara 2015. sa http://www.hsu-hh.de/werkstoffkunde/index_8BBNpQHOpSQm5Ply.html
- Gartner, F., Stoltenhoff, T., Schmidt, T., & Kreye, H. (2006). The Cold Spray Process and Its Potential for Industrial Applications. *Journal of Thermal Spray Technology*, 15(2), 223-232. DOI: 10.1361/105996306X108110.
- Hermanek, F.J. (2001). *Thermal spray terminology and company origins*. Materials Park, OH: ASM International.
- Hettinger, J.D., Lofland, S.E., Finkel, P., Meehan, T., Palma, J., Harrell, K., Gupta, S., Ganguly, A., El-Raghy, T., & Barsoum, M.W. (2005). Electrical transport, thermal transport, and elastic properties of M_2AlC ($M=Ti, Cr, Nb$, and V). *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*. 72(11), 115120-115125. DOI: 10.1103/PhysRevB.72.115120.
- Houben, J.M. (1988). *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.
- Huot, G. (2014). *Test report of 55396C – CJK5*. Switzerland: Castolin Eutectic.
- Huot, G. (2014). *Test report of 55586C – CJK5*. Switzerland: Castolin Eutectic.
- Korpiola, K., Hirvonen, J.P., Laas, L., & Rossi, F. (1997). The Influence of Nozzle Design on HVOF Exit Gas Velocity and Coating Microstructure. *Journal of Thermal Spray Technology*. 6(4), 469-474. DOI: 10.1007/s11666-997-0033-5.
- Pawlowski, L. (2008). *The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings: Second Edition*. Chichester: John Wiley & Sons.
- Schoop, M.U. (1910). *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.
- Thrope, M.L., & Richter, H.J. (1992). A pragmatic analysis and comparison of HVOF processes. *Journal of Thermal Spray Technology*. 1(2), 161-170. DOI:10.1007/BF02659017.
- Totemeier, T.C., Wright, R.N., & Swank, W.D. (2004). Residual Stresses in High-Velocity Oxy-Fuel Metallic Coatings. *Metallurgical and Materials Transactions A*. 35(6), 1807-1814. DOI: 10.1007/s11661-004-0089-5.
- Tzenov, N.V., & Barsoum, M.W. (2000). Synthesis and Characterization of Ti_3AlC_2 . *Journal of American Ceramic Society*, 83(4), 825-832. DOI: 10.1111/j.1151-2916.2000.tb01281.x
- Wang, X.H., & Zhou, Y.C. (2002). Intermediate-temperature oxidation behavior of Ti_2AlC in air. *Journal of Materials Research*. 83(11), 2974-2981. DOI: <http://dx.doi.org/10.1557/JMR.2002.0431>.