

**SVEUČILIŠTE U SPLITU
FAKULTET ELEKTROTEHNIKE, STROJARSTVA I
BRODOGRADNJE**

DOKTORSKI STUDIJ

KVALIFIKACIJSKI DOKTORSKI ISPIT

***Nanošenje površinskih prevlaka
tehnologijom toplinskog naštrcavanja***

Damir Jurić

Split, lipnja 2025.

SADRŽAJ

1. Uvod	1
2. Metode nanošenja tankih slojeva	4
• 2.1. Fizikalno taloženje iz pare	4
• 2.1.1. Isparavanje elektronskim snopom	4
• 2.1.2. Katodni luk	6
• 2.1.3. Raspršivanje	7
• 2.2. Kemijsko taloženje iz pare	8
• 2.2.1. Kemijsko taloženje iz pare pri niskom tlaku	9
• 2.2.2. Kemijsko taloženje iz pare pri visokom vakuumu	9
• 2.2.3. Plazmom pojačano kemijsko taloženje iz pare	10
• 2.2.4. Taloženje atomski tankih slojeva	10
• 2.3. Rjeđe korištene metode nanošenja	12
• 2.3.1. Sol-Gel metoda	12
• 2.3.2. Elektroforetsko taloženje	12
• 2.3.3. Galvanske metode	12
• 2.3.4. Langmuir – Blodgett metoda	13
• 2.3.5. Epitaksija molekularnim snopom	13
3. Metode toplinskog naštrecavanja	14
• 3.1. Plameno naštrecavanje	16
• 3.2. Plazma naštrecavanje	20
• 3.3. HVOF naštrecavanje	22
• 3.4. Elektrolučno naštrecavanje	23
• 3.5. Hladno naštrecavanje	25
4. Parametri toplinskog naštrecavanja	27
• 4.1. Omjer kisika i goriva	27
• 4.2. Udaljenost naštrecavanja – Udaljenost od podloge	29
• 4.3. Doziranje praha	31
• 4.4. Brzina pomicanja i kut naštrecavanja	32
• 4.5. Temperatura supstrata i priprema površine	35
• 4.6. Veličina i morfologija praha	37
5. Pregled korištenih materijala	39
• 5.1. Metalne prevlake	39
• 5.2. Keramičke prevlake	41
• 5.3. Biokompatibilne prevlake	43
• 5.4. Polimerne i kompozitne prevlake	47
• 5.5. Visokoentropijske prevlake (HEA)	49

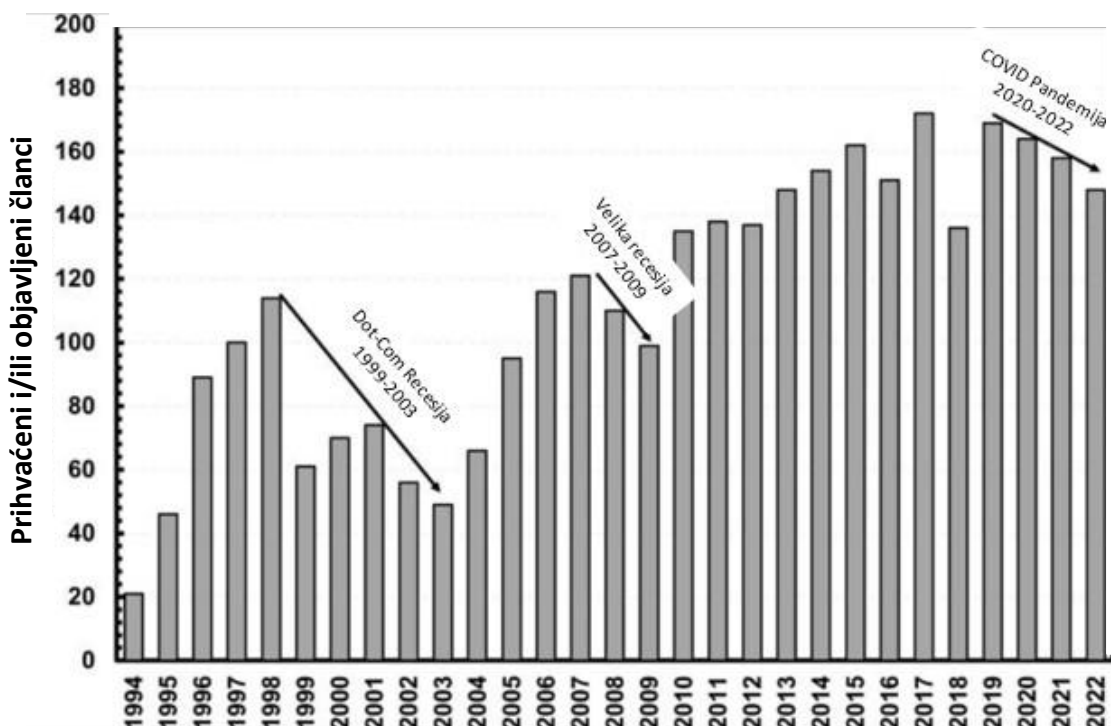
6. Zaključak.....	53
Literatura	54
Sažetak.....	75
Abstract	76
Popis oznaka i kratica.....	77

1. Uvod

Tehnologije nanošenja tankih slojeva predstavljaju ključni alat u suvremenom inženjerstvu materijala, s primjenom u industrijama poput zrakoplovne, automobilske, energetske i biomedicinske. S pomoću ove tehnologije omogućuje se modifikacija površinskih svojstava materijala – kao što su otpornost na trošenje, koroziju, visoke temperature ili biokompatibilnost – često bez narušavanja mehaničke stabilnosti osnovnog supstrata [1]. Unutar širokog spektra dostupnih metoda, posebnu važnost imaju tehnike koje se temelje na naštrecavanju materijala, odnosno njihovo nanošenje u obliku rastaljenih ili polurastaljenih čestica. Ove metode čine bazu mnogih inženjerskih rješenja te su predmet intenzivnog istraživanja i optimizacije procesnih parametara.

Toplinsko naštrecavanje (engl. *thermal spraying*) predstavlja jednu od najstarijih metoda površinskog inženjerstva, čiji začetci sežu u početak 20. stoljeća. Prvi funkcionalni uređaj razvio je Max Ulrich Schoop oko 1910. godine, koristeći plamen za naštrecavanje rastaljenih metala na podlogu. Inicijalni patentni opisi su postupak u kojem su se žice od olova i kositra uvodile u modificirani plamenik za oksidno-acetilensko zavarivanje [2]. Tijekom desetljeća metoda je doživjela značajnu evoluciju – od jednostavnih sustava temeljenih na mekom metalu do sofisticiranih plazma i HVOF (engl. High Velocity Oxy-Fuel) sustava, sposobnih za nanošenje tvrdih, keramičkih i visokoentropijskih slojeva. Ključne etape razvoja uključuju uvođenje plazma naštrecavanja 1950-ih i HVOF tehnike 1970-ih [3-4], a u novije vrijeme i razvoj niskoenergetskih metoda poput hladnog naštrecavanja (engl. *cold spraying*). Razvoj novih tehnologija bio je potaknut zahtjevima industrija visoke tehnologije, poput zrakoplovstva, energetike i biomedicine, tijekom i nakon velikih ratova u dvadesetom stoljeću. Uz to, pojavom nanomaterijala i inženjerski dizajniranih praškastih sustava proširene su mogućnosti kontrole mikrostrukture, adhezije i funkcionalnosti prevlaka što je imalo izrazit utjecaj na pouzdanost i otpornost materijala ključnih za dugotrajan rad u ekstremnim uvjetima.

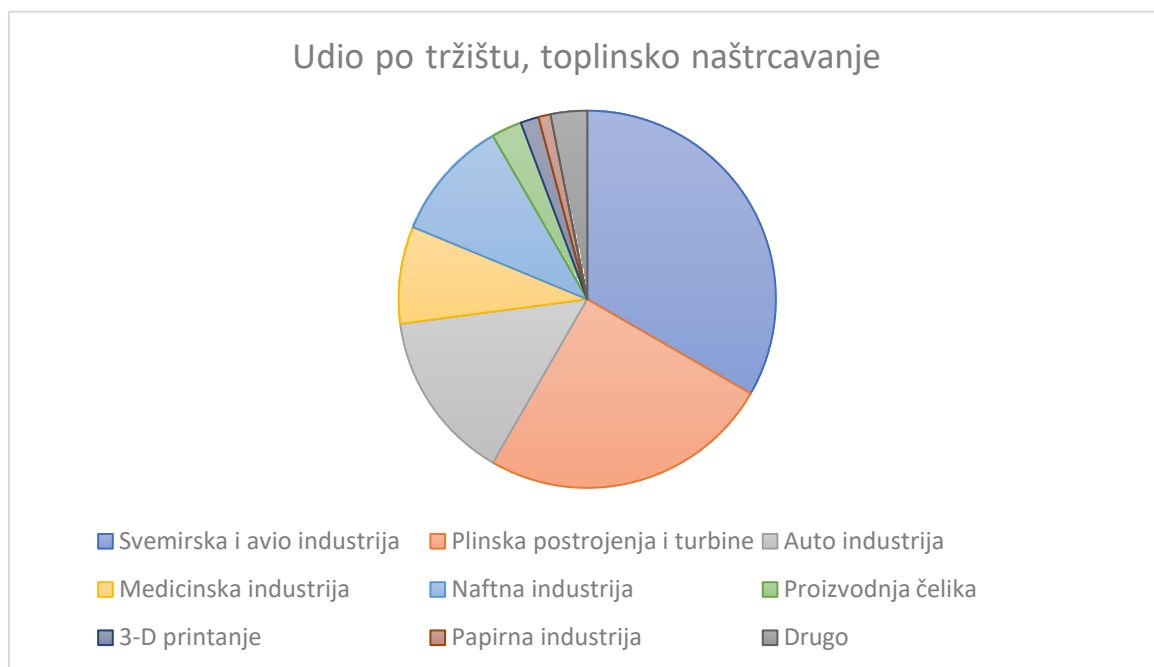
Metoda toplinskog naštrecavanja dobro je prihvaćena i široko primjenjivana u raznim granama industrije, a kontinuirani rast objavljenih znanstvenih radova jasno potvrđuje ovaj trend. Prema priloženom grafu, broj publikacija na temu toplinskog naštrecavanja kontinuirano raste tijekom godina, što jasno pokazuje sve veću relevantnost tehnologije. Iako se na Slici 1.1. jasno primjećuju razdoblja pada koja koreliraju s globalnim ekonomskim i društvenim krizama, poput Dot-com recesije (1998.–2003.), Velike recesije (2007.–2009.) te pandemije COVID-19 (od 2020.), dugoročni trend je nedvojbeno pozitivan. Bitno je naglasiti da graf ne prikazuje sve objavljene članke već samo one objavljene u *Journal of Thermal Spray Technology* što može poslužiti kao referenca za generalno tržište [5]. Prema analizi, čitavo tržište toplinskog naštrecavanja je u 2023. godini iznosilo 10.46 milijardi američkih dolara te se očekuje CAGR (engl. *Compound Annual Growth Rate*) od 4.8% do 2030. godine [6]. 2023. godine je preko 32% cijeloga tržišta otpadalo na sustave plazma naštrecavanja upravo zbog mogućnosti nanošenja i metalnih i keramičkih slojeva visoke kvalitete. Očekivano je da će plazma sustavi dominirati i u budućnosti ponajviše zbog svestranosti primjene i jednostavnosti rukovanja dok novo razvijene metode primjenu pronalaze prvenstveno u specifičnim i visoko tehnološkim procesima čiji standard trenutne metode ne zadovoljavaju.



Slika 1.1. Prihvaćeni i/ili objavljeni članci u časopisu *Journal of Thermal Spray Technology* od 1994. do 2022. godine [5]

Glavne prednosti toplinskog naštrcavanja uključuju fleksibilnost u izboru materijala (metali, keramike, karbidi, polimeri), mogućnost nanošenja slojeva različitih debljina, nisku toplinsku deformaciju supstrata (podloga tj. osnovni materijal na koji se prevlaka nanosi) te relativno niske troškove u usporedbi s vakuumskim tehnikama poput PVD (engl. *Physical Vapor Deposition*) i CVD (engl. *Chemical Vapor Deposition*) [7-9]. Značajna prednost ove metode je niska toplinska deformacija supstrata – zbog kratkog vremena kontakta i relativno hladne podloge, toplinsko naštrcavanje omogućuje obradu i temperaturno osjetljivih materijala bez narušavanja njihovih mehaničkih svojstava. Plameno naštrcavanje, kao jedna od najjednostavnijih i najisplativijih varijanti, posebno se ističe u primjenama gdje je potrebno brzo obraditi velike površine – primjerice u brodogradnji, energetske industriji ili teškoj mehanizaciji. Dobra adhezija sloja može se dodatno poboljšati mehaničkom pripremom površine poput pjeskarenja, predgrijavanja ili aktivacijom supstrata [10-12].

Toplinsko naštrcavanje se koristi u širokom rasponu industrija: zrakoplovnoj industriji (prevlake za turbine i lopatice) [13], energetici (prevlake otporne na toplinu i koroziju u kotlovima i izmjenjivačima topline) [14], automobilskoj industriji (cilindri motora, klipovi) [15], te u biomedicini (hidroksiapatitne prevlake na titanskim implantatima) [16]. U elektroničkoj i optičkoj industriji koristi se za nanošenje funkcionalnih slojeva otpornosti, vodljivosti ili refleksije [17]. Novije primjene uključuju razvoj funkcionalnih gradijentnih slojeva, višeslojnih struktura i nanostrukturiranih prevlaka s optimiziranim mehaničkim svojstvima [18]. Prema istraživanju (Slika 1.2.), svemirska industrija dominira u ovom području sa udjelom od 32% u sveukupnom prometu za 2023. godinu. To se može prepisati visokoj potražnji za proizvodima u zrakoplovnoj, ali i svemirskoj industriji, budući da su korišteni dijelovi skloni degradaciji uslijed erozije čestica, vruće korozije i trošenja metal-na-metal [6].



Slika 1.2. Globalni udio tržišta prevlaka dobivenih toplinskim naštrcavanjem prema primjeni u 2023. godini. [6]

U usporedbi s metodama koje zahtijevaju vakuum, toplinsko naštrcavanje je energetske efikasnije i logistički jednostavnije za primjenu na terenu. Sustavi poput plamenog ili elektrolučnog naštrcavanja troše znatno manje energije i omogućuju brzu obnovu dijelova bez potrebe za demontažom. Plinsko gorivo (npr. acetilen ili propan) u kombinaciji s kisikom osigurava dovoljnu temperaturu za taljenje širokog spektra materijala uz kontrolirane operativne troškove. Sustavi poput HVOF nude visoku iskoristivost materijala i minimalnu oksidaciju, čime se dodatno štedi energija potrebna za naknadnu obradu sloja [19].

Unatoč brojnim prednostima, toplinsko naštrcavanje ima i svoja ograničenja. Među glavnim su prisutnost pora u sloju, moguća oksidacija tijekom procesa, kao i ovisnost o pravilnoj pripremi podloge [19]. Kod plamenog naštrcavanja, ograničena brzina i temperatura čestica mogu rezultirati lošijom mikrostrukturom i nižom prionjivošću ako se ne kontroliraju parametri poput udaljenosti, temperature i omjera plinova [20]. Nadalje, metode nisu prikladne za izradu izrazito tankih slojeva s atomskom preciznošću, kao što je slučaj kod PVD/ALD tehnika.

Budućnost toplinskog naštrcavanja leži u razvoju hibridnih i visokopreciznih sustava, kombiniranju sa simulacijama toka čestica i topline, kao i integraciji s automatizacijom i robotikom. Istraživanja usmjerena na plazma sustave visoke energetske učinkovitosti, ekološki prihvatljive izvore energije i optimizaciju prahova (npr. HEA materijali) otvaraju nove mogućnosti za primjenu u industriji i medicini. Povijesni razvoj istraživanja pokazao je da toplinski naštrcane prevlake trebaju istovremeno ispunjavati više različitih zahtjeva. Npr. kod biomedicinskih implantata, prevlake trebaju posjedovati svojstva koja potiču oseointegraciju, ali istodobno moraju spriječiti razvoj bakterijskih infekcija u području implantata dok je kod prevlaka za detekciju plinova nužna visoka specifična površina, ali i selektivnost za određeni plin, kako bi se izbjegle neželjene reakcije s drugim plinovitim spojevima [21]. Zaključno, iako je riječ o ne toliko mladoj tehnologiji, toplinsko naštrcavanje zadržava svoj značaj zahvaljujući stalnoj prilagodbi zahtjevima suvremenog inženjerstva.

2. Metode nanošenja tankih slojeva

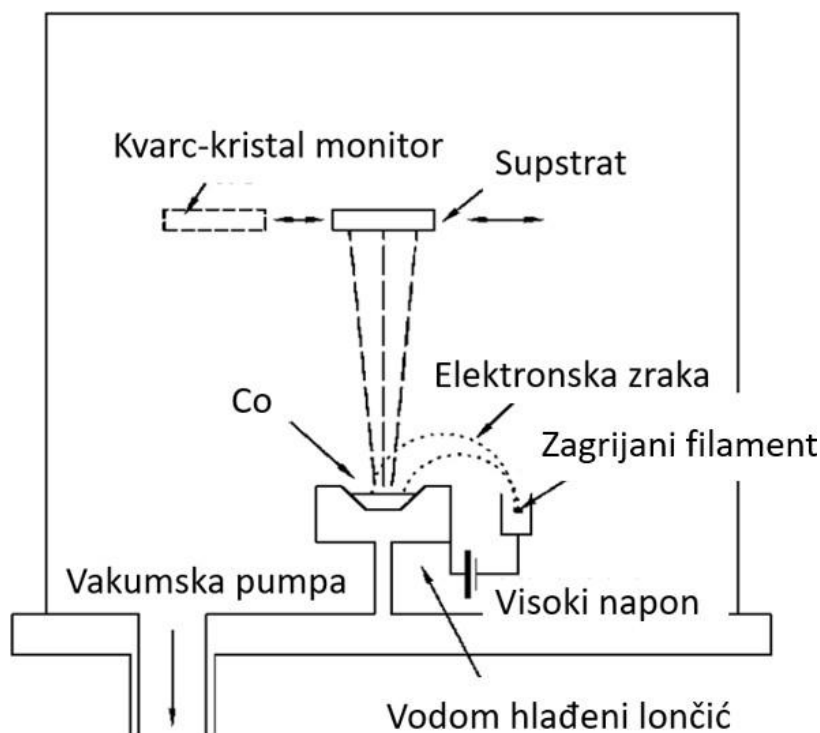
Nanošenje tankih slojeva predstavlja ključnu tehnologiju u modernoj znanosti o materijalima, posebno u tribologiji, mikroelektronici, biomedicinskim implantatima te zaštiti od korozije i habanja. Ove metode omogućuju kontrolirano oblikovanje funkcionalnih površina nanometarske ili mikrometarske debljine, čime se poboljšavaju svojstva osnovnog materijala bez značajne promjene volumena. S obzirom na spomenuto, razvijen je čitav niz tehnika za kontrolirano nanošenje slojeva, među kojima su najvažnije PVD (*engl. Physical Vapor Deposition*), CVD (*engl. Chemical Vapor Deposition*) i ALD (*engl. Atomic Layer Deposition*), metode. Posebna pozornost će se posvetiti toplinskom nastrcavanju (*engl. thermal spraying*) s obzirom da ih s planira koristiti kroz eksperimentalni dio doktorata.

2.1. Fizikalno taloženje iz pare

Fizikalno taloženje iz pare (PVD) obuhvaća skupinu vakuumskih tehnika gdje materijal u čvrstom agregatnom stanju najprije isparava ili sublimira, a zatim kondenzira na podlozi u obliku tankog sloja. Ključna prednost PVD metoda je izuzetno čista i kontrolirana atmosfera nanošenja, cijeli proces je ekološki prihvatljiv i ne-toksičan [22-23], te mogućnost oblikovanja slojeva visoke adhezije, tvrdoće i otpornosti. U određenim slučajevima, PVD metoda zaglađivanjem površine i smanjenjem hrapavosti značajno poboljšava kvalitete površine [24]. PVD uključuje niz podtehnika poput isparavanja elektronskim snopom, metoda katodnog luka (arc evaporation), sputtering i magnetronski sputtering, pri čemu svaka metoda ima svoje prednosti u pogledu kinetike taloženja, topografije površine i svojstava sloja.

2.1.1. Isparavanje elektronskim snopom

Isparavanje elektronskim snopom (*engl. Electron Beam – Physical Vapor Deposition EB-PVD*) je sofisticirana PVD tehnika koja omogućuje taloženje tankih filmova visoke čistoće i gustoće. U ovoj metodi, elektronski snop visoke energije (u nekim primjerima 90-100 Kv)[25-26] usmjerava se pomoću magnetskog polja prema ciljanom materijalu smještenom unutar vakuumske komore s tlakom $\leq 10^{-2} \text{ Pa}$ dok tlak u komori gdje se generira elektronski snop iznosi $\leq 10^{-4} \text{ Pa}$ [27]. U nekim sustavima vakuum može ići i do 10^{-10} Pa [28-29]. Elektroni se emitiraju iz zagrijane žice (najčešće izrađena od volfram ili volfram-renijeve legure) i ubrzavaju prema anodi pomoću visokog napona čime se postižu brzine elektrona i do $6 \cdot 10^4 \text{ m/s}$ pri naponu ubrzanja od 10 kV [27]. Energija snopa (pretvorba iz kinetičke energije u toplinu) uzrokuje lokalno zagrijavanje materijala do točke isparavanja, pri čemu se atomi materijala pretvaraju u paru koja kondenzira na podlozi, formirajući homogeni tanki sloj. Ova metoda zagrijava površinu materijala i do $6000 \text{ }^\circ\text{C}$ što je u stanju rastaliti većinu industrijski korištenih materijala. Snaga koju isporučuje elektronski snop jednaka je umnošku struje snopa i naponu ubrzanja, što omogućuje snagu vrlo visoke gustoće (od 10^4 do 10^9 W/cm^2), značajno veće u odnosu na metode grijanja otporom [27]. Slika 2.1. prikazuje izvorišni materijal koji se često smješta u vodeno hlađeni lončić, čime se održava toplinski gradijent koji omogućuje stvaranje rastaljenog površinskog sloja pogodnog za isparavanje, dok ostatak materijala ostaje u krutom stanju kako bi se smanjila kontaminacija i spriječilo legiranje s materijalom lončića.



Slika 2.1. Isparavanje elektronskim snopom [30]

Ova metoda omogućava preciznu kontrolu sastava, debljine i mikrostrukture slojeva, a primjenjuje se u različitim područjima tehnologije i industrije. S obzirom da je metoda univerzalna te primjenjiva na gotovo svim materijalima, za očekivati da je primjena raširena i raznolika.

Bakan i sur. [31] opisuju primjenu korištenje EB-PVD metode za nanošenje keramičkih zaštitnih slojeva (*engl. TBC – Thermal Barrier Coating*) na rotirajuće lopatice visokotlačnih turbinskih postrojenja, pri čemu se dobiva prevlaka s duguljastom (igličastom) strukturom. S obzirom da ta struktura raste okomito na površinu podloge ona nije čvrsto vezana kao kod nekih drugih metoda što omogućuje lakše kontrakcije materijalu pri promjenama temperature. Iako ove prevlake imaju nešto višu toplinsku vodljivost zbog izostanka slojeva normalnih na smjer toplinskog toka, idealne su za komponente koje zahtijevaju glatku površinu i otpornost na visoka termomehanička naprezanja [32].

Liang i sur. [33] u preglednom radu uspoređuju različite PVD metode u svrhu optimizacije gorivih ćelija na kruto gorivo (*engl. Solid Oxide Fuel Cells*). Magnetsko polje usmjerava elektronski snop prema ingotu, dok ga električno polje pomiče po površini. Za razliku od sporijih metoda poput PLD-a (*engl. Pulsed Layer Deposition*) i sputteringa, EB-PVD omogućuje visoke brzine taloženja, niske temperature podloge i visoku iskoristivost materijala, što ga čini pogodnim za industrijsku primjenu. Kabirian i Mozafari [34] objašnjavaju kako nanostrukturirane površine mogu spriječiti stvaranje krvnih ugrušaka smanjenjem adhezije trombocita i promicanjem adhezije među stanicama. Također opisuju različite metode za stvaranje nanostrukturiranih površina. Jedan od način stvaranja nanostrukturiranih površina je EB-PVD metoda gdje se isparavao titan kako bi ga se kontrolirano nanijelo na supstrat te dobilo željeni uzorak i hrapavost. Takav uzorak se kasnije testirao kao jedna od potencijalnih nanostrukturnih površina.[35]

2.1.2. Katodni luk

Katodni luk (*engl. Cathodic Arc Deposition - CAD*), je tehnika taloženja tankih slojeva koja se temelji na stvaranju električnog luka visoke gustoće struje između katode (ciljanog materijala) i anode u uvjetima visokog vakuuma [36].

Temeljni princip CAD-a uključuje stvaranje luka na površini katode, što dovodi do lokaliziranog isparavanja i ionizacije materijala. Luk stvara tzv. katodne točke, mikroskopski male regije visoke temperature koje proizvode visokoenergetske ionske oblake. Ti ioni zatim kondenziraju na supstratu i tvore gust, dobro prijanjajući tanki sloj. Prednost ove metode je visoka razina ionizacije isparene tvari, što poboljšava prijanjanje sloja i smanjuje poroznost, dok energetski udar kondenziranih atoma potiče difuziju površinskih atoma, čime se narušava tipičan stupičasti rast slojeva (slučaj u isparavanju elektronskim snopom) te se postiže veća mehanička gustoća i homogenost filma [36].

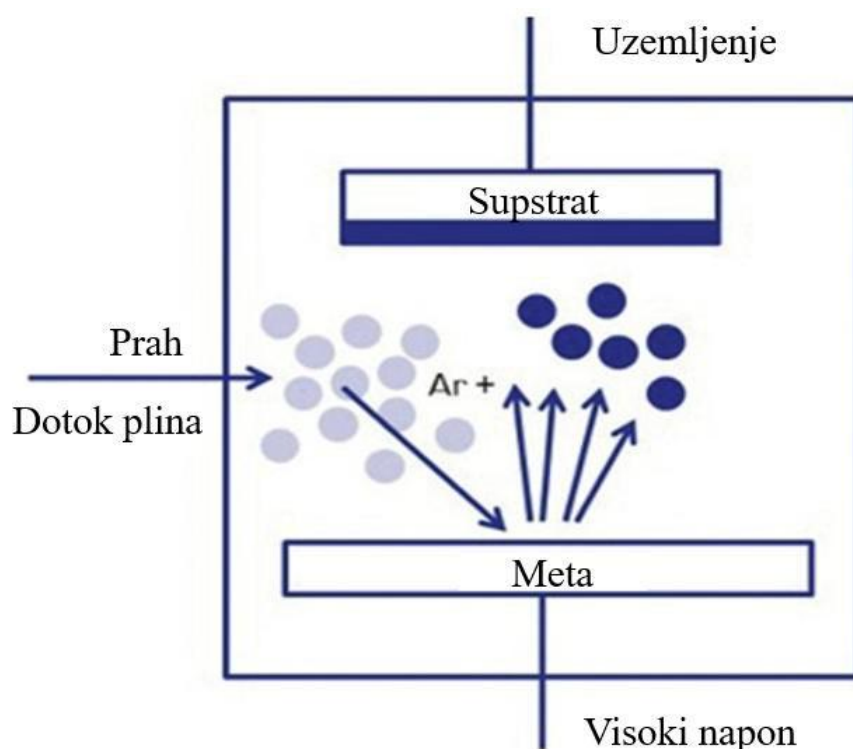
Značajan izazov u ovoj metodi predstavljaju makročestice (*engl. macroparticles*), krute kuglaste kapljice metala promjera od 0.1 do 10 mikrona koje nastaju tijekom formacije luka. Ove čestice povećavaju hrapavost površine, uzrokuju mikro-pukotine i narušavaju konzistentnost mikrostrukture [37]. Kako bi se to ublažilo, razvijeni su pulsni sustavi katodnog luka koji smanjuju broj makročestica i omogućuju precizniju kontrolu nad debljinom filma na nanoskali. Također, koristi se i filtriranje luka pomoću magnetskih polja (*engl. filtered cathodic arc*), koje uklanja većinu makročestica iz ionizirane plazme [38-39]. Nefiltrirani sistemi naštrcavanja se toleriraju isključivo za dekorativnu primjenu dok je za primjenu u izradi, npr. svemirskih komponenti ili radnih strojeva, nužno koristiti pulsne ili filtrirajuće sustave [38-39].

CAD omogućuje ko-taloženje iz više izvora luka, što se koristi za stvaranje višeslojnih i superrešetkastih (*engl. superlattice*) struktura koje nude poboljšana mehanička i tribološka svojstva. Na primjer, višeslojne TiN/NbN , ZrN/CrN i slične nanostrukture pokazuju visoku tvrdoću, otpornost na habanje i stabilnost na visokim temperaturama, što ih čini pogodnima za primjenu u alatima za obradu metala ili kao zaštitne barijere. Andrievsky i sur. [40] su pokazali da višeslojna struktura koja se sastoji od izmjeničnih TiN i NbN slojeva ima značajno veću tvrdoću (blizu 50 GPa) nego jednoslojne strukture.

Ova tehnologija koristi se u različitim sektorima, uključujući alatnu industriju, biomedicinu, optiku, elektroniku i energetiku. Tsai i sur. [41] su u studiji koristili (CAD-PVD) metodu za nanošenje $TiSiN$ i ZrN prevlaka na $CoCrMo$ leguru kako bi se poboljšala otpornost na fretting koroziju u implantatima kuka. Ova metoda značajno je smanjila gubitak materijala i ispuštanje Co iona, čime je povećana trajnost i biokompatibilnost implantata. Proudnik i sur. [42] su istraživali primjenu metode evaporacije katodnim lukom u tekstilnoj industriji tj. nanošenje bakra, titana i kroma na tekstilne podloge s ciljem poboljšanja zaštite od elektromagnetskog zračenja u frekvencijskom rasponu od 8–12 GHz. Prevlake su omogućile učinkovito prigušivanje i refleksiju zračenja, pri čemu su titanom obloženi uzorci postigli najveće slabljenje signala (do 10 dB), uz očuvanje visoke mehaničke čvrstoće materijala. Kao što je ranije napisano, CAD-PVD metode imaju značajnu primjenu u modernoj industriji ali je potrebno koristiti pomoćne pulsne i filtrirajuće sustave kako bi se minimizirala vjerojatnost gomilanja makročestica na površini. Boxman i sur. [44] su napisali pregledni rad koji opisuje razvoj filtrirajućih sustava te njihovu implementaciju u industriji kao što je nanošenje tankih filmove od ugljičnih nano cjevčica [45] ili kao korozijska zaštita boja u ekstremnom okolišu [46].

2.1.3. Raspršivanje

Sputtering, odnosno raspršivanje, je PVD metoda kojom se tanki slojevi materijala nanose na podlogu izravnim izbijanjem atoma s površine mete (*engl. target*) uslijed bombardiranja ionima plina [47-48]. Slika 2.2. prikazuje pojednostavljenu shemu. Proces se odvija u vakuumskoj komori s niskim tlakom, pri čemu se u atmosferu uvodi inertni plin (najčešće argon), koji se ionizira pomoću električnog polja. Pozitivno nabijeni ioni tada se ubrzavaju prema katodno polariziranoj meti, udaraju u njezinu površinu i izbijaju atome, koji difuzijom i kondenzacijom dopijevaju na površinu podloge, gdje formiraju tanak i kompaktan sloj. Ova metoda omogućuje visoku razinu preciznosti u kontroli debljine sloja i sastava, kao i formiranje prevlaka visoke čistoće [49-50].



Slika 2.2. Sputtering proces [51]

Učinkovitost sputtering procesa ovisi o nizu parametara, uključujući tlak plina, energiju iona, udaljenost između mete i podloge, temperaturu podloge te trajanje depozicije. Tlakovi u rasponu od 1 do 30 mTorr omogućuju dulji slobodni put atoma, čime se poboljšava usmjerenost i uniformnost sloja [48,52]. Energija iona, koja se obično kreće od stotina do nekoliko tisuća eV, određuje količinu i brzinu raspršivanja [48,53-54]. Prosječan broj atoma koji se izbace s površine mete pri udaru jednog iona naziva se učinkovitost raspršivanja (*engl. Sputter Yield*). Na taj proces utječe više faktora, uključujući kut pod kojim ioni udaraju o površinu, njihovu energiju i masu, kao i masu atoma u meti te energiju vezanja atoma na površini. Ukoliko je materijal kristalne strukture, tada i orijentacija kristalnih osi u odnosu na površinu igra važnu ulogu [55-57].

Postoji više varijanti sputtering tehnologije, uključujući istosmjerni (*DC*) sputtering za vodljive mete, visokofrekventni (*RF*) sputtering za izolacijske materijale, magnetronski sputtering koji koristi magnetsko polje za povećanje gustoće plazme te reaktivni sputtering gdje

se uz inertni plin uvodi i reaktivni plin (npr. O_2 , N_2) kako bi se istovremeno formirali spojevi (oksidi, nitridi i dr.) [58].

Za razliku od metoda toplinskog naštrcavanja (npr. plazma naštrcavanje, HVOF, plameno naštrcavanje), koje se temelje na taljenju i ubrizgavanju čestica u obliku praha, sputtering koristi fizički mehanizam izbijanja atoma bez taljenja materijala. Na taj način omogućuje se izrada nanometarski tankih slojeva s izrazito niskom hrapavošću, visokom gustoćom i oštrim međuslojnim granicama. Također, budući da se proces odvija u vakuumu i bez uporabe visokih temperatura ili kemijskih reakcija, sputtering je osobito pogodan za osjetljive podloge i primjene koje zahtijevaju iznimnu čistoću i preciznost.

Primjena sputtering tehnologije obuhvaća širok spektar industrija. U mikroelektronici, metoda se koristi za naštrcavanje metalnih spojeva (npr. Al, Cu), difuzijskih barijera (npr. TiN) te dielektričnih slojeva u izradi integriranih krugova i MEMS uređaja [59]. Fuller i Gate [60] su proučavali naštrcavanje aluminijskih slojeva na integrirane strujne krugove magnetronskim raspršivanjem te zaključili da su karakteristike ekvivalentne filmovima nanešenim drugim tehnikama uz mogućnost značajne kontrole i modifikacije rezultat u budućnosti. U optici, sputtering se koristi za izradu antirefleksnih slojeva, optičkih filtara i zrcala [61-62].

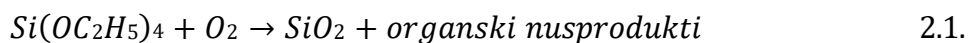
U biomedicinskim primjenama, sputtering omogućuje oblaganje implantata i kirurških instrumenata biokompatibilnim ili antibakterijskim materijalima poput titanijevog nitrida ili hidroksiapatita [63]. Safi i sur. [64] su istraživali utjecaj duljine trajanja proces magnetronskog raspršivanja hidroksiapatita na dentalne implantate izrađene od titana te došli do zaključka da produljeno raspršavanje rezultira jednoličnom prevlakom bez pukotina, povećanom tvrdoćom i svojstvima prikladnim za oseointegraciju. Pham i sur. [65] su istraživali metode nanošenja tankih filmova titanijevog nitrida na kobalt-krom supstrate koristeći rektivno DC raspršivanje. Također, prilagođavan je omjer protoka argona i dušika. TiN filmovi značajno poboljšavaju mehanička svojstva (tvrdoća i otpornost na ogrebotine) i biokompatibilnost (vezivanje i rast stanica) što čine Co-Cr legure pogodnijima za biomedicinske primjene.

2.2. Kemijsko taloženje iz pare

Kemijsko taloženje materijala iz pare (*engl. Chemical Vapor Deposition - CVD*) je proces u kojem se plinovita ili isparena tvar taloži na površini supstrata putem kemijske reakcije plinovitih prekursora te na taj način formira tanki film. Tijekom procesa, reaktivni plinovi se dovode u komoru gdje dolazi do kemijske reakcije u blizini ili na površini zagrijane podloge. Kao rezultat reakcije, nastaje čvrsti materijal koji se taloži u obliku tankog sloja, dok se nusprodukti uklanjaju u plinovitom stanju [66-67].

U nastavku je proces opisan na temelju konkretnog primjer CVD taloženja silicijevog dioksida (SiO_2) uz pomoć plazme [68].

TEOS - *tetraethyl orthosilicate* $Si(OC_2H_5)_4$ se u struji dušika ili helija (nosivi plinovi) zajedno s kisikom uvode u reaktorsku komoru. TEOS se u prisutnosti kisika toplinski razlaže na silicijev dioksid i organske nusprodukte.



Plinovi se ravnomjerno raspoređuju preko površine supstrata. TEOS molekule se adsorbiraju na zagrijanu površinu supstrata. Dolazi do kemijske reakcije pri kojoj nastaje SiO_2 film, dok se organski nusprodukti uklanjaju iz komore putem vakuuma ili nosivog plina.

Ovisno o parametrima i načinu provedbe postoji nekoliko podvrsta CVD procesa.

2.2.1. Kemijsko taloženje iz pare pri niskom tlaku

Kemijsko taloženje iz pare pri niskom tlaku (*engl. Low-pressure Chemical Vapor Deposition - LPCVD*) je termalni proces kemijske depozicije pri niskom tlaku (tipično 0,1-10 Torr) i temperaturnom intervalu $200^\circ - 800^\circ$ [69]. Tijekom procesa depozicije sloja moguće je kontrolirati rasta sloja variranjem parametara kao što su temperatura, tlak i protoci plinova. Rad pod niskim tlakom smanjuje neželjene reakcije u plinskoj fazi, omogućujući preciznu kontrolu sastava, debljine i uniformnosti filma. Gardeniers i sur. [70] su istraživali procesne parametre depozicije silicijevih nitrida te njihovu primjenu u mikromehanici tj. industriji senzora. Cilj istraživanja je bila identifikacija dominantnih procesnih parametara i uspostavljanje odnosa između tih parametara i svojstava filmova od silicijevog nitrida. Pokazano je da su, padajućim redoslijedom važnosti, omjer protoka plinova (R), temperatura i tlak najrelevantniji parametri. Za ključno svojstvo - unutarnje naprezanje (*engl. residual stress*) - utvrđeno je da je omjer protoka plinova (R) najvažniji faktor. Povećanje omjera R dovelo je do značajnog smanjenja vlačnog naprezanja. Temperatura također ima značajan utjecaj na naprezanje, dok je utjecaj tlaka manji.

Morin i sur. [71] su uspoređivali parametra taloženja silicijevog nitrida (Si_3N_4) između različitih metoda, LPCVD (*engl. Low Pressure Chemical Vapor Deposition*), RTCVD (*engl. Rapid Thermal CVD*), ALD (*engl. Atomic Layer Deposition*) i PECVD (*engl. Plasma Enhanced CVD*), i njihovu ulogu u zaštiti osjetljivih komponenti od vlage i ionske kontaminacije. Uspoređivali su mehanička svojstva (unutarnje naprezanje i Youngov modul) te utjecaj naknadne toplinske obrade (*engl. Annealing*). Iako nije izravno kontroliran kao parametar unutar svake tehnike u eksperimentima, rad je pokazao da omjer Si/N , mjeren preko indeksa loma, n , ima snažan utjecaj na unutarnje naprezanje za većinu tehnika.

2.2.2. Kemijsko taloženje iz pare pri visokom vakuumu

Kemijsko taloženje iz pare pri visokom vakuumu (*engl. Ultra High Vacuum Chemical Vapor Deposition - UHVCVD*) je metoda kemijske depozicije iz pare koja se odvija pod izuzetno niskim tlakom $\leq 10^{-3}$ Torr i povišenim temperaturama $400^\circ - 900^\circ$, ovisno o taložnim materijalima [69, 72-73]. Zahvaljujući izrazito visokom vakuumu, UHVCVD minimizira plinske reakcije i kontaminaciju, omogućujući taloženje visokopreciznih usmjerenih slojeva atomskom kontrolom sastava i naglim prijelazima između materijala ali je iznimno osjetljiva na promjene radnih parametara [72, 74]. Lu i Raj [75] su eksperimentirali s taloženjem titanovih oksida metodom visokog vakuma te je usavršili kao polazišnu točku u eksperimentiranju s raznim supstratima i navlakama ponajviše zbog mogućnosti kontroliranja uvjeta u visokom vakuumu. Dresscher [74] je u svom doktorskom radu razmatrao probleme kontrole i ponovljivosti kontroliranih procesa kemijskog taloženja iz parne faze pod ultra-visokim vakuumom (UHVCVD). Implementirao je i validirao mjerenje parcijalnog tlaka pomoću Atomske Apsorpcijske Spektroskopije (AAS). Pokazano je da ova metoda pruža visoku točnost i reproducibilnost mjerenja parcijalnih tlakova preteča u stvarnom vremenu, čak i pri vrlo niskim tlakovima. Implementirana su i eksperimentalno testirana dva jednostavna

regulatora parcijalnog tlaka, PI kontroler s feedforward komponentom (PIFF) i Model-Free PI kontroler (MFPI). Ovi regulatori zahtijevaju minimalnu identifikaciju modela na temelju ulazno-izlaznih podataka. Eksperimentalno je pokazana njihova efikasnost u upravljanju parcijalnim tlakom natrija, iako imaju ograničenja kod brzih promjena. MFPI se pokazao manje osjetljivim na podešavanje parametara regulatora.

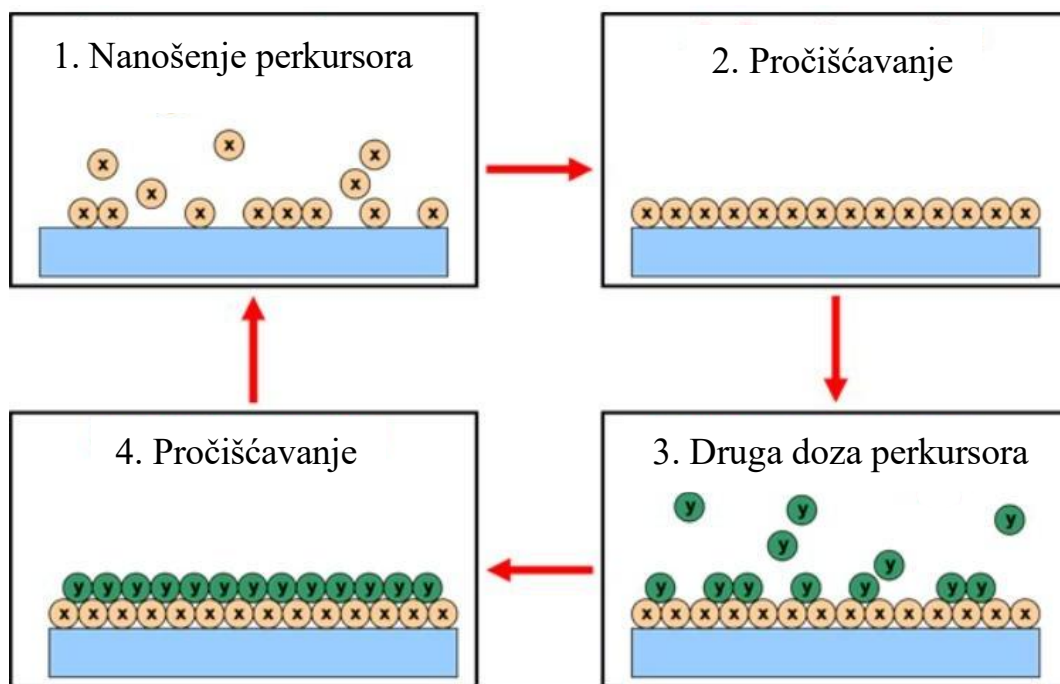
2.2.3. Plazmom pojačano kemijsko taloženje iz pare

Plazmom pojačano kemijsko taloženje iz pare (*engl. Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition - PECVD*) je varijanta klasične CVD metode koja koristi plazmu za aktivaciju kemijskih reakcija taloženja. Plazma omogućuje depoziciju tankih slojeva pri znatno nižim temperaturama nego što je to potrebno u klasičnom CVD procesu, često i ispod 300 °C do sobne temperature, što je ključno za osjetljive podloge poput stakla, polimera ili integriranih sklopova [76]. Plazma se obično generira uz pomoć visokofrekventnog napona (najčešće RF – radiofrekventna plazma), koji ionizira plinove poput silana (SiH_4), amonijaka (NH_3), metana (CH_4) ili kisika (O_2), stvarajući reaktivne ione i radikale koji sudjeluju u reakciji taloženja [77-78]. PECVD, kao i ostale metode, ima široku primjenu u mikroelektronici, optici, zaštitnim prevlakama itd. S obzirom da PECVD može funkcionirati na značajno nižim temperaturama od drugih metoda često se koristi u MEMS sustavima (*engl. Microelectromechanical System*) gdje supstrati kao npr. poliamid ne podnose visoke temperature taloženja [79]. Kim i sur. [80] su uspješno eksperimentirali i primijenili ovu metodu taloženjem na bio-materijale (kolagen, hidrogelovi) upravo zbog niske temperature depozicije te jednostavnosti cijelog procesa na laboratorijskoj razini.

CVD metode omogućuju visoku uniformnost i čvrstu vezu sa supstratom, no zahtijevaju visoke temperature i strogu kontrolu procesa. Visoka radna temperatura, osim u PECVD metodi, (često iznad 600°C) značajno ograničava izbor radnih podloge te može značajno utjecati na mikrostrukturu samog materijala. U kontekstu HEA legura, te generalno metala s višom točkom tališta, njegova primjena je ograničena zbog kompleksnosti reaktanata potrebnih za više metala. CVD zahtijeva hlapljive prekursore za svaki metal u leguri. Primjerice, taloženje HEA s pet metala (npr. Cu-Pd-Fe-Co-Ni) zahtijeva kompatibilne prekursore. Nepodudarnost tlaka pare ili temperatura razgradnje može uzrokovat neujednačenu stehiometriju u taloženom sloju i međureakcije između prekursora, što dovodi do stvaranja nečistoća [81-82]. Također, održavanje konstantnog napona i protoka plinova tijekom ko-taloženja ključno je za kontrolu brzine razgradnje prekursora. Nestabilnosti mogu dovesti do nehomogenog rasta slojeva i koncentracije naprezanja u slojevima (pojavljivanje krhke faze) [83].

2.2.4. Talozjenje atomski tankih slojeva

Taloženje atomski tankih slojeva (*engl. Atomic Layer Deposition - ALD*) je podvrsta CVD-a koji koristi sekvencijalno unošenje reaktanata, omogućujući atomsku kontrolu nad debljinom sloja. S obzirom da je metoda znatno sporija od standardnih CVD tehnika koristi je se samo za kompleksne obratke gdje je potrebna iznimna preciznost.



Slika 2.3. Taloženje atomski tankih slojeva [84]

Slika 2.3. prikazuje kružni proces kroz četiri koraka. U prvom koraku, prvi prekursor reagira s podlogom i formira monomolekulski sloj te se u drugom koraku višak ispire inertnim plinom. U trećem koraku, drugi prekursor reagira s formiranim slojem, čime se završava jedan atomski sloj, a ciklus se ponavlja do željene debljine.

Zhao i sur.[85] su dokazali da ALD taloženje gustih slojeva bez pora pozitivno utječe na kvalitetu titanskih implantanata, konkretno na površinsku hrapavost, korozijsku otpornost i oslobađanje čestice. Glavni varirani parametar bio je broj ALD ciklusa korištenih za taloženje TiO_2 filma. Uspoređivani su filmovi deponirani s 100, 300 i 500 ciklusa, kao i neprevučeni titan (kontrolna grupa). Film deponiran s 500 ALD ciklusa pokazao je najbolje performanse po svim parametrima jer deblje prevlake pružaju robusniju i učinkovitiju zaštitnu barijeru osnovnom titanovom supstratu.

Vogl i sur. [86] su dokazali da Al_2O_3 slojevi nanošeni ALD tehnikom značajno usporavaju difuziju između bakra i zlata. Interdifuzija metala, poput bakra i zlata, ključan je mehanizam degradacije koji može dovesti do otkazivanja materijala, posebno u miniaturiziranim elektroničkim komponentama gdje se bakar koristi za međuspojeve (*engl. interconnects*). Razvoj učinkovitih, ultratankih difuzijskih barijera je stoga od iznimne važnosti za poboljšanje dugotrajnosti takvih uređaja.

2.3. Rjeđe korištene metode nanošenja

Izvan standardnih PVD i CVD metoda postoji značajan broj alternativnih metoda koje imaju specifičnu primjenu te nisu toliko raširene.

2.3.1. Sol-Gel metoda

Sol-Gel metoda se temelji na hidrolizi i kondenzaciji metalnih alkoksida ili metalnih soli koje se rastvaraju u organskim otapalima i vodi [87]. Proces se odvija na niskoj temperaturi ($<100^{\circ}$) te se koristi za sintezu keramičkih i staklastih materijala u obliku prašaka, filmova ili vlakana [88]. Prednosti su niska temperatura sinteze i mogućnost dopiranja (precizna kontrola sastava), no slojevi mogu biti skloni pucanja tijekom sušenja te je teža kontrola debljine kod višestrukih slojeva.

2.3.2. Elektroforetsko taloženje

Elektroforetsko taloženje (*engl. Electrophoretic Deposition - EPD*) je metoda nanošenja tankih slojeva i prevlaka koja se temelji na kretanju nabijene čestice u koloidnoj suspenziji pod djelovanjem električnog polja prema suprotno nabijenoj elektrodi, gdje se talože i formiraju homogeni slojevi. Proces se odvija na vodljivim podlogama (npr. metalima), a koristi se za taloženje nanočestica, keramike, kompozita, pa čak i biomaterijala [89-91]. Proces se odvija u dvije ključne faze. Nanočestice u suspenziji (najčešće vodenoj ili alkoholnoj) posjeduju površinski naboj (pozitivan ili negativan), prilikom primjene električnog polja, čestice migriraju prema elektrodi suprotnog naboja. Nakon toga, čestice se akumuliraju na površini podloge i formiraju kompaktni film [92]. Nakon taloženja, često se provodi sušenje i toplinska obrada radi poboljšanja mehaničkih svojstava i adhezije. Bocaccini i sur. [91] su istraživali korištenju EPD-a za izradu bioaktivnih prevlaka na implantatima (poput hidroksiapatita ili bioaktivnog stakla) te za oblikovanje biomedicinskih nanostrukture, uključujući kompozite.

Također, Rehman i sur. [93] razvili i optimizirali kompozitne prevlake od hitozana, želatine i bioaktivnog stakla dopiranog bakrom (Cu-BG) na podlogama od nehrđajućeg čelika 316L, materijalu koji se koristi za ortopedске implantate. Koristili su tehniku elektroforetskog taloženja (EPD). Najbolje prevlake dobiveni su pri naponu od 30 V, vremenu taloženja od 5 minuta i s omjerom koncentracije hitozana i želatine od 50:50. Ova kombinacija parametara je rezultirala relativno visokim prinosom taloženja, niskom standardnom devijacijom (što ukazuje na dobru ponovljivost procesa) i prikladnom, homogenom morfologijom površine, gdje su Cu-BG čestice bile dobro disperzirane u polimernoj matrici. Optimizirane prevlake pokazale su zadovoljavajuću adheziju na podlogu od nehrđajućeg čelika (ocijenjeno kao 4B, odlična adhezija prema standardu ASTM D3359) [94] te su imali kontaktni kut od 66° , što je u rasponu (35° - 80°) koji se smatra prikladnim za inicijalno vezivanje proteina i posljedično, za prijanjanje i proliferaciju osteoblastnih stanica ključnih za oseointegraciju implantata.

2.3.3. Galvanske metode

Galvanske metode oblaganja obuhvaćaju postupke taloženja metalnih slojeva na podlogu pomoću elektrokemijskih procesa. Najčešće korištene metode su elektroplatanje (*engl. Electroplating*) gdje se koristi vanjski izvor struje za redukciju metalnih iona iz elektrolita i njihovo taloženje na vodljivoj podlozi te autokatalitičko taloženje (*engl. Electroless Plating*),

proces koji koristi kemijsku redukciju bez primjene struje, gdje se redukcijsko sredstvo u otopini koristi za taloženje metala na površinu [95]. Galvanske metode našle su primjenu u zaštiti od korozije (npr. Zn ili Ni slojevi na čeliku) [96], industriji mikrosustava i elektronike (Au, Ag prevlake na vodljivim kontaktima), te medicinskim implantatima (npr. Ni-P prevlake na titanskim komponentama) [97].

2.3.4. Langmuir – Blodgett metoda

Langmuir-Blodgett metoda je tehnika taloženja tankih filmova koja omogućuje nanošenje monomolekularnih slojeva s preciznom kontrolom nad orijentacijom i organizacijom molekula [98]. Temelji se na sposobnosti određenih molekula (najčešće amfifilnih, svojstvo spojeva da djeluju hidrofilno i hidrofobno) da formiraju organizirane monoslojeve na površini tekućine — najčešće vode [99]. Nakon formiranja stabilnog sloja na površini, taj se sloj prenosi na čvrstu podlogu pomoću pažljivo kontroliranog uranjanja ili izvlačenja podloge kroz površinu [100].

U prvoj fazi, molekule se nanose na površinu vode u Langmuirovom koritu, gdje se pomoću pokretnih barijera kontrolira gustoća i organizacija molekula. Kompresijom sloja postiže se željena gustoća, što omogućuje prijelaz između različitih faza (plinovita, tekuća i čvrsta faza monosloja). Nakon stabilizacije sloja, podloga (obično staklo, silicij, titan, ili metalna površina) se polako uranja i/ili izvlači kroz površinu, pri čemu se sloj prenosi na čvrstu fazu — što čini Blodgettov dio metode [101-102].

Prednost LB metode je mogućnost precizne kontrole debljine i orijentacije slojeva [101-102], kao i sposobnost taloženja bioaktivnih, osjetljivih i organskih materijala na razne podloge. Međutim, LB metoda ima značajna ograničenja kada je riječ o industrijskoj primjeni. Prije svega, proces je vremenski zahtjevan, ograničen na specifične molekule koje mogu formirati stabilne monoslojeve, te osjetljiv na vanjske uvjete poput temperature i čistoće površina [103-104]. Povrh toga, reproduktivnost slojeva i mehanička stabilnost nakon taloženja predstavljaju izazov za širu komercijalnu uporabu. Ipak, unutar znanstvenih istraživanja ova metoda ima veliku vrijednost, osobito za površinsku funkcionalizaciju materijala [105], u istraživanjima interakcija bioaktivnih molekula s različitim podlogama te izradu nanostrukturiranih senzora. Sukhananazerin i sur. [106] su koristili ovu metodu pri nanošenju ultra tankih filmova koji su nanošeni na senzore od ugljične mikro cjevčice koje služe za detekciju amonijaka.

2.3.5. Epitaksija molekularnim snopom

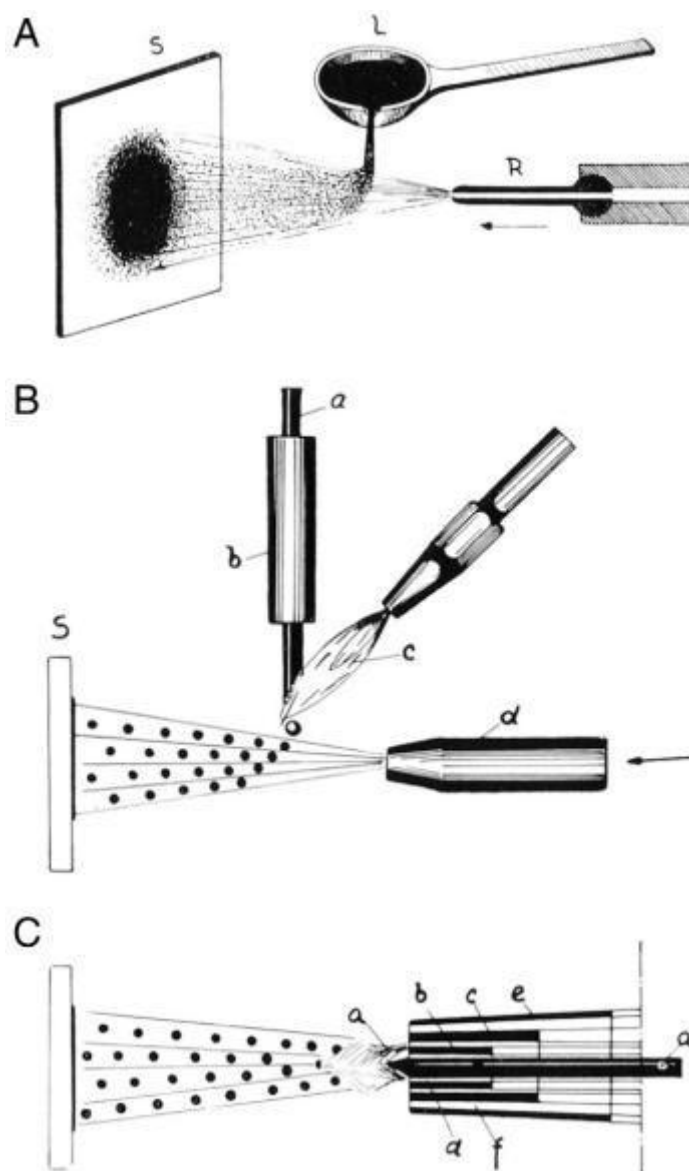
Epitaksija molekularnim snopom (*engl. Molecular Beam Epitaxy - MBE*) je visoko precizna PVD tehnika za taloženje kristalnih tankih filmova, koja se primjenjuje u uvjetima ultravisokog vakuuma (UHV), tipično ispod 10^{-7} Pa [107]. Napredni sustavi koriste kombinaciju turbomolekularnih i ionskih pumpi za postizanje tlakova i do $5 \cdot 10^{-11}$ mbar [108]. Osnovni princip metode temelji se na usmjerenom toku atoma ili molekula iz izvora (tzv. molekularnih snopova) prema grijanoj podlozi, gdje dolazi do usmjerenog rasta filma, tj. atomi taloženog sloja preuzimaju kristalnu orijentaciju podloge. Tijekom procesa, izvorni materijali nalaze se u zasebnim grijačima (tzv. effusion cells), iz kojih isparavaju i stvaraju snopove koji se slobodno kreću kroz vakuum i dolaze do podloge bez međusobnih sudara — zbog iznimno niskog tlaka [109]. Reakcije i taloženje odvijaju se isključivo na površini podloge, što omogućuje atomsku kontrolu debljine i sastava sloja.

MBE je posebno pogodna za izradu složenih višeslojnih i višekomponentnih sustava važnih u optoelektronici i mikroelektronici [110]. Tehnika omogućuje stvaranje precizno uređenih

slojeva debljine čak jednog atomskog sloja, s minimalnim defektima i velikom reproduktivnosti [111]. Jedna od ključnih prednosti MBE-a je mogućnost *in-situ* praćenja rasta sloja u realnom vremenu pomoću reflektirajuće visoke energije elektronske difrakcije (RHEED), što omogućuje kontrolu procesa na atomskoj razini [112]. Dodatno, zbog niskih temperatura rasta u usporedbi s drugim metodama (npr. CVD), MBE omogućuje ugradnju dopanata i stvaranje slojeva s oštro definiranim granicama [113]. Međutim, glavne nedostatke metode predstavljaju visoki troškovi opreme [114] i održavanja, mala brzina taloženja (u rasponu od 0,01 do 1 $\mu\text{m/h}$) [113], te ograničena skalabilnost za industrijsku proizvodnju. Stoga se MBE primarno koristi u istraživačkim laboratorijima i razvoju napredne kvantne tehnologije.

3. Metode toplinskog naštrecavanja

Toplinsko naštrecavanje (*engl. thermal spraying*) predstavlja skup industrijskih tehnika koje se koriste za nanošenje zaštitnih i funkcionalnih prevlaka na različite vrste podloga tj. supstrata. Početak razvoja ove tehnologije pripisuje se švicarskom inženjeru dr. Maxu Ulrichu Schoopu [2], koji je 1910. godine razvio prvi funkcionalni uređaj za plameno naštrecavanje. Uređaj je koristio plamenik za naštrecavanje rastaljenog metala na čvrstu podlogu, čime je postavljen temelj za daljnji razvoj procesa toplinskog naštrecavanja metalnih prevlaka. Slika 3.1. predstavlja grafiku iz izvorne patentne prijave. U početnoj fazi razvoja, procesi toplinskog naštrecavanja primjenjivali su se za nanošenje mekih metala, poput cinka i olova, prvenstveno u svrhu zaštite od korozije. Značajan napredak ostvaren je 1950-ih godina razvojem plazma naštrecavanja, pri čemu se koristi električni luk za stvaranje plazma mlaza dovoljne temperature za naštrecavanje visokotemperaturnih materijala poput keramike i vatrostalnih metala [4]. Ova tehnologija omogućila je primjenu toplinskih prevlaka u zahtjevnijim uvjetima, uključujući komponente turbomlaznih motora i energetske sustave [3,115]. Daljnji razvoj slijedi tijekom 1960-ih i 1970-ih godina uvođenjem HVOF (*engl. High Velocity Oxy-Fuel*) procesa, koji koristi visokotlačnu mješavinu goriva i oksidansa za postizanje visokih brzina čestica te niske poroznosti i visoke adhezije prevlaka. Ova tehnika pogodna je za naštrecavanje tvrdih i abrazivno otpornih slojeva [3]. U novije vrijeme razvijene su metode poput hladnog naštrecavanja (*engl. cold spraying*), plazma naštrecavanja suspenzijom (*engl. Suspension Plasma Spraying - SPS*) i naštrecavanja iz otopine (*engl. Solution Precursor Plasma Spraying - SPPS*), koje omogućuju fino podešavanje mikrostrukture slojeva, uključujući dobivanje nanostrukturiranih i funkcionalnih prevlaka [19].



Slika 3.2. Inicijalni patent A); Razvoj pištolja za naštrecavanje (B i C) [116]

Sami proces toplinskog naštrecavanja se temelji na taloženju rastaljenog ili polurastaljenog materijala, koji se ubrzava plinskim mlazom i usmjerava prema površini koju treba prekriti [3]. Materijal koji se koristi za naštrecavanje može biti u obliku praha, žice ili štapa, a zagrijava se pomoću izvora topline kao što su plamen, plazma, električni luk ili eksplozivni plinovi. U dodiru s podlogom pri visokoj brzini, čestice se spljošte i formiraju male spljoštene diskove materijala koji se međusobno preklapaju i postupno grade deblji sloj, rezultirajući prevlakom debljine od nekoliko desetaka mikrometara do više milimetara [117]. Prije naštrecavanja, supstrat tj. podlogu je potrebno pravilno pripremiti. Površina podloge se čisti, često i hrapavi (npr. pjeskarenjem), kako bi se povećala adhezija prevlake te je nakon toga, u većini slučajeva potrebno obaviti predgrijavanje. Pjeskarenjem ili brušenjem se postiže povećanje međupovršinske reakcije što rezultira u povećanom adhezijom [118]. Predgrijavanje prvenstveno služi kako bi se smanjila temperaturna razlika između naštrecanih čestica i podloge te omogućilo bolje prianjanje nanesenog materijala. Variranjem parametara procesa kao što su razina hrapavosti, temperatura predgrijavanja, temperatura tj. brzina naštrecavanja, broj prijelaza tj. debljina sloja značajno se utječe na karakteristike same prevlake [19].

Paredes i sur. [119] su istraživali vezu između hrapavosti, predgrijavanja i razine adhezije naštrcanih čestica za različite sustave naštrcavanja. Autori su nanosili aluminijske prevlake na testne uzrok. U tu svrhu, korištena je aluminijska žica promjera 3,2 mm (Metco MAL-12, 99% čistoće) i aluminijski prah granulometrije -90+45 μm (Metco 54-NS, 99% čistoće) za same prevlake. Naštrcavanje aluminijske prevlake provedeno je na uzorcima od mekog čelika (1020), koji su služili kao podloga, koristeći tri različita procesa toplinskog naštrcavanja: naštrcavanje plamenom (FS), visokobrzinsko kisik-gorivo naštrcavanje (HVOF) i elektrolučno naštrcavanje. Hrapavost podloge postignuta je abrazivnim pjeskarenjem pod kutom od 90 stupnjeva te je za pjeskarenje korišten bijeli aluminijev oksida 38A Alundun. Pjeskarenje je izvedeno na udaljenostima od 100, 140 ili 180 mm i pri tlaku od 100 psi (otprilike 689,5 kPa) u trajanju od 60–80 sekundi te je za svako eksperimentalno stanje hrapavosti provedeno pet mjerenja hrapavosti. Hrapavost podloge mjerena je prvenstveno parametrom R_y (najveća visina od vrha do doline nepravilnosti). U eksperimentu su korištene podloge s hrapavošću u rasponima R_y 70/80 μm i R_y 50/60 μm te je mjerenje hrapavosti provedeno prijenosnim mehaničkim uređajem za mjerenje hrapavosti, model Mitutoyo Model Soft 211. Također je određeno je da površina zadovoljava Sa3 stupnju čistoće po NACE standardu (najviši stupanj čistoće, uklonjena sve korozija, ljuskice, ulja i nečistoće) [120]. Adhezija nanesenih slojeva (debljine 260 – 380 μm) evaluirana je vlačnim testiranjem prema ASTM C633/79 standardiziranom testu [121] te je korišteno pet cilindričnih uzoraka za svaki eksperiment. Došli su do zaključka da su prevlake dobivene procesima elektrolučnog i HVOF naštrcavanja na površinama veće hrapavosti i bez predgrijavanja zadovoljili zahtjeve za adheziju postavljene standardom dok se za naštrcavanje plamenom standardne vrijednosti adhezije mogu postići samo ukoliko je podloga predgrijana. Uzrok tome može biti znatno niža temperatura rada u plamenom naštrcavanju te je stoga potrebno dodatno zagrijavanje površine kako bi se postigla homogenija faza s manje pora i nehomogenih kapljica u sloju. Bitno je za naglasiti da je predgrijavanje podloge dovelo do značajnog povećanja adhezije za sve proučavane procese. Također smanjenje hrapavosti površine s 70/80 μm na 50/60 μm ne uzrokuje značajan gubitak adhezije kod niti jednog proučavanog procesa. Čak je za HVOF i elektrolučni proces smanjenje hrapavosti uzrokovalo povećanje adhezije. Smanjenje hrapavosti podloge smanjuje ujedno i hrapavost nanesenog sloja što je bitno ukoliko će se taj sloj kasnije dodatno obrađivati.

3.1. Plameno naštrcavanje

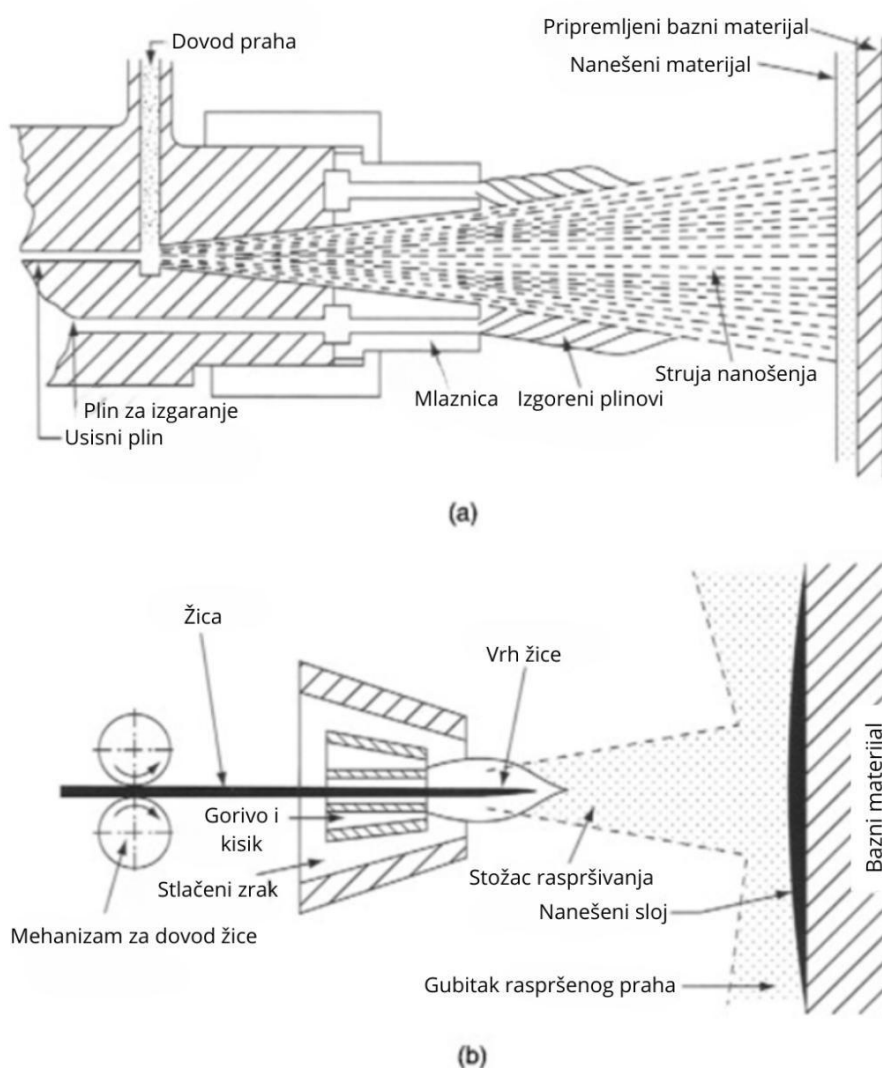
Sustav toplinskog naštrcavanja je relativno jednostavan u usporedu s PVD i CVD tehnikama. Glavna razlika među metodama toplinskog naštrcavanja je primarno izvor energije te način kako se ta energija prenosi na materijal. U ovom dijelu će se opisati osnovna metoda plamenog naštrcavanja koja će se koristiti i u eksperimentalnom radu.

Temeljni element sustava je plamenik (pištolj za naštrcavanje), koji je konstruiran na način da omogućuje istodobni dovod gorivih plinova i materijala za prevlaku te generiranje stabilnog, usmjerenog plamena visoke temperature. Plamen služi kao izvor toplinske energije koja inducira taljenje materijala, omogućujući mu da se u obliku rastaljenih ili djelomično rastaljenih čestica naštrcava na podlozi [2].

Opskrba energijom u obliku plamena ostvaruje se preko sustava za dovod i regulaciju tehničkih plinova. Tipično se koristi kombinacija gorivog plina, poput acetilena, propana ili vodika, i oksidansa, najčešće kisika. Plinovi se skladište pod tlakom u cilindrima te se njihov protok i omjer precizno reguliraju pomoću regulatora tlaka i elektromehaničkih ventila. Prije

ulaska u plamenik, plinovi se homogeno miješaju u komori za miješanje, čime se postiže stabilan plamen visoke energetske gustoće, nužan za učinkovito taljenje materijala[122].

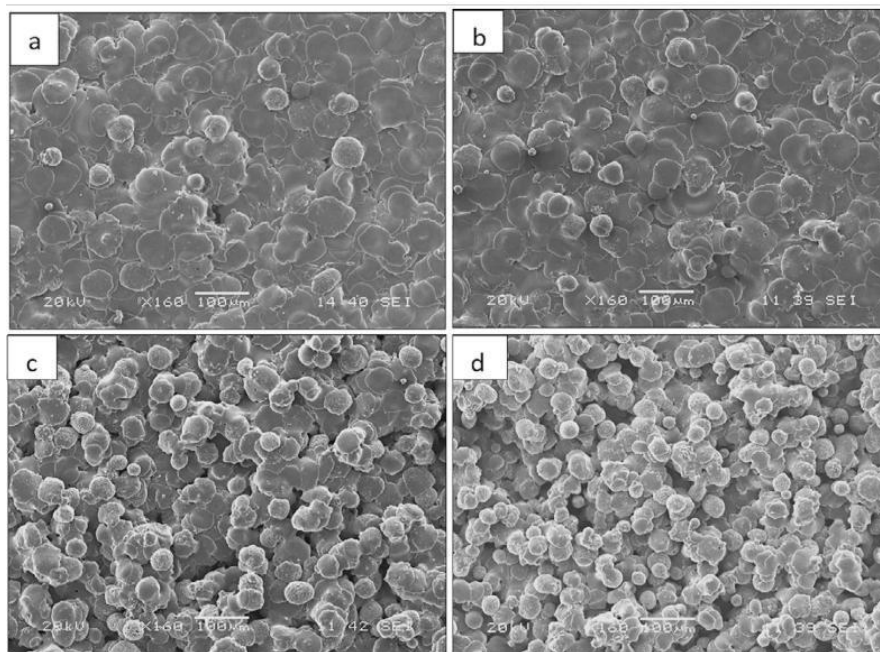
Materijal za prevlaku može se dovoditi u obliku žice, praha ili štapa. Slika 3.2. pokazuje oba slučaja. U slučaju uporabe žice, ona se kontinuirano uvodi u plamen pomoću pogonskog mehanizma s regulacijom brzine. Kraj žice izlaže se izravno zoni visokotemperaturnog plamena, gdje dolazi do njegovog lokaliziranog taljenja. Nastale kapljice se potom ubrzavaju pomoću pomoćnog plina, koji djeluje kao transportni medij, te se usmjeravaju prema površini podloge. U usporedbi s plazma ili Oxy-fuel sustavima, brzina tj. temperatura deponiranih čestica je znatno niža, oko 150 m/s tj. oko 2000-3000K [123-124]. Površina podloge na koju se materijal nanosi može biti statična ili pokretna, ovisno o konfiguraciji sustava. U naprednijim postavkama koristi se sustav za automatiziranu manipulaciju podlogom ili samim plamenikom, kako bi se osigurala konstantna udaljenost, kut udara i ravnomjerno nanošenje prevlake [125]. Na kontaktu rastaljenih čestica s podlogom dolazi do njihovog bržeg hlađenja, spljoštenja i vezivanja, čime nastaje slojevita struktura prevlake.



Slika 3.2. Mehanizam naštrecavanja s prahom (a); Mehanizam naštrecavanja sa žicom (b) [126]

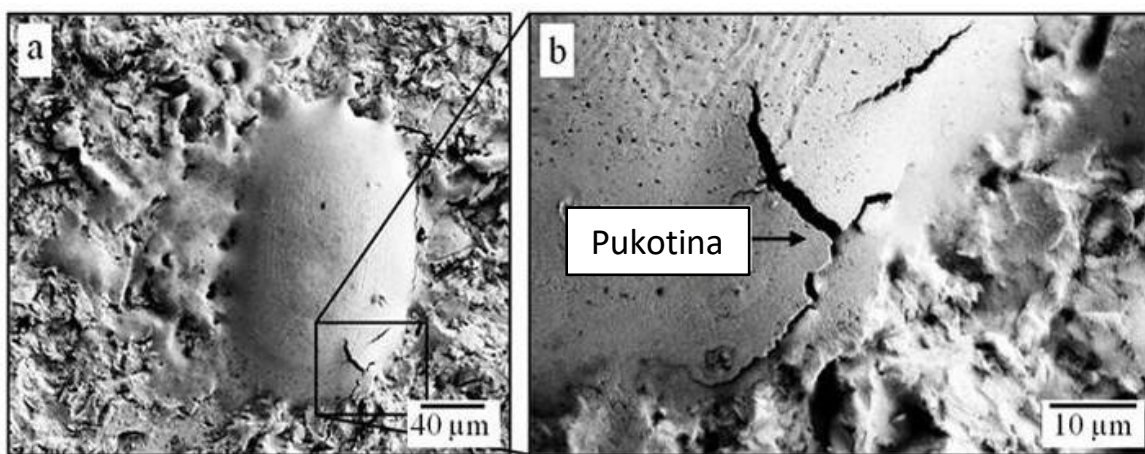
Uspješnost procesa u velikoj mjeri ovisi o kontroliranju ključnih parametara kao što su temperatura plazme ili plamena, brzina i tlak plina, udaljenost pištolja od podloge, veličina i vrsta čestica, te brzina naštrcavanja i kretanja mlaza. Pravilno podešavanje ovih parametara omogućuje postizanje optimalne prionjivosti, gustoće i mikrostrukture prevlake.

Arboleda i sur.[127] su istraživali utjecaj udaljenosti naštrcavanja i volumetrijskog omjera acetilena i kisika ($C_2H_2 : O_2$) na mikrostrukturu i hrapavost $Al_2O_3 - 13\% TiO_2$ prevlaka nanesenih na podlogu od aluminijske legure 7075. Prije naštrcavanja $Al_2O_3 - 13\%TiO_2$ sloja potrebno je nanijeti temeljni sloj, u ovom slučaju korišten je prah $NiCrAlY$. Početna hrapavost podloge je postignuta abrazivnim pjeskarenjem korundom te je sama hrapavost gornje plohe i temeljnog sloja mjerena prijenosnim uređajem za mjerenje hrapavosti (Mitutoyo Surfest SV-3000). Za potrebe ispitivanja su varirani volumetrijski omjeri acetilena i kisika (1:1,7, 1:2,1 i 1:2,5) te udaljenosti naštrcavanja (*engl. Standoff Distance*) na tri različite duljine (110 mm, 125 mm i 140 mm). Rezultati su pokazali da udaljenost naštrcavanja ima značajan utjecaj na debljinu prevlaka te su najdeblje prevlake dobivene pri većoj udaljenosti naštrcavanja (140 mm). To se može pripisati većem usporavanju i hlađenju čestice što posljedično dovodi do manje deformacije pri udaru i formiranju debljih lamela. Na slici 3.3. se može primijetiti razlika u morfologiji koja podržava taj komentar. Kod volumetrijskih omjera omjer 1:2,5 je rezultirao najnižom poroznošću, gušćom mikrostrukturom i ravnijim lamelama. To se može pripisati samom obliku i formiranju toplinskih zona u plamenu, ovisno o omjer acetilena i kisika. Usprkos tome što je pri omjeru 1:2,5 maksimalna temperatura niža nego pri omjeru 1:1,7, čestice se zbog samih temperaturnih zona u plamenu duže zadržavaju u najtoplijoj zoni te na taj način postižu višu temperaturu, potpunije taljenje te posljedično i bolju formaciju sloja na površini supstrata. Potencijalno bi bilo korisno ponoviti ovaj eksperiment te dodati hrapavost kao dodatnu varijablu te vidjeti vrijede li iste veze kao što su pokazanu u Parades i sur. radu. Također, bili potencijalno zbog više temperatura praha sami prah izgubio na sposobnosti prijanjanja i stvaranja uniformnog sloja ukoliko se naštrcavanje događa na hrapavijoj površini.



Slika 3.3. Površinska morfologija a) 1:2,5 - 110 mm, b) 1:2,5 - 140 mm, c) 1:1,7 - 110 mm, d) 1:1,7 - 140 mm [127]

Al Amara [128] je napravio slično istraživanje ali s fokusom na optimizaciju formiranja pojedinačnih kapljica rastaljenog materijala (*engl. splats*) tijekom toplinskog naštrcavanja polipropilena (PP). Autor je sustavno mijenjao i proučavao utjecaj udaljenosti naštrcavanja, hrapavosti i temperature površine te vrste površine na formiranje kapljica. Manje povoljni rezultati su obično povezani s krajnjim vrijednostima udaljenost naštrcavanja, niskim temperaturama podloge, te uvjetima koji dovode do visoke razine naštrcavanja ili nedovoljnog topljenja. Kod vrlo kratkih udaljenosti naštrcavanja (npr. 100 mm) dobivene su neotopljene ili djelomično otopljene kapljice. Problem s djelomično otopljenim česticama je taj što se na prvi pogled mogu formirati kapljice koji imaju poželjan oblik (oblik diska), ali zbog neotopljen jezgre imaju tanak rub koji vodi do nejednolike adhezije i mehaničkih svojstava površine. S obzirom na rezultate preporučeni raspon udaljenosti je 150 – 200 mm. Temperatura podloge je dominantni faktor u formiranju i oblikovanju kapljica. Podloge su prskane na sobnoj temperaturi te na povišenim temperaturama 70°C, 120°C i 170°C. Više temperature su rezultirale većim promjerom, boljim kontaktom kapljica sa površinom, smanjenjem naštrcavanja i poboljšanom adhezijom. S obzirom da je točka taljenja PP-a na oko 170°C bilo bi korisno istražiti ponašanje podloge na višim temperaturama te pronaći granicu pri kojoj visoka temperatura počinje negativno djelovati na svojstva sloja. Varirana je topologija površine te je hrapava površina ($Ra = 3.2 \mu m$) dobivena pjeskarenjem dok su glatke površine polirane na hrapavost $Ra = 0.036 \mu m$. Utvrđeno je da hrapavost površine znatno utječe na udarac kapljice i sami proces skrućivanja, kao i na prijenos topline na samu podlogu. Izrazito hrapava podloga može dovesti do zaobljavanja zraka ili drugih plinova u udubljenjima, potencijalno rezultirajući pukotinama ili rupama u naštrcanom sloju. Slika 3.4. prikazuje izgled sloja s zarobljenim plinom ispod površine.



Slika 3.4. Plin zarobljen u nanešenom sloju [128]

Mihoob i sur. [129] su se fokusirali na optimizaciju parametara termalnog naštrcavanja (udaljenost, broj prolaza i tlak plina) pri naštrcavanju Mo/ZrB_2 metalno-matričnih kompozitnih prevlaka. Primarni cilj je bio postizanje što većeg Youngovog modula i tvrdoće, kao i dobre formacije površine bez pukotina i sa što manje pora. Korištena je Taguchi metoda te je svaka varijabla varirana na tri razine. Udaljenost naštrcavanja (20 cm, 25 cm, 30 cm), broj prolaza (12, 18, 24) i tlak (2 bar, 4 bar, 6 bar). Najmanja udaljenost od 20 cm se pokazala kao optimalna za tvrdoću što se slaže sa ranije donesenim zaključcima. Čestice provode manje vremena u zraku prije udara, zadržavaju relativno visoku temperaturu i brzinu što rezultira boljim prijanjanjem kapljica te nižoj poroznosti. Dok najviša udaljenost (30 cm) rezultira najnižim tvrdoćom i iznosom Youngovog modula, srednja udaljenost od 25 cm je

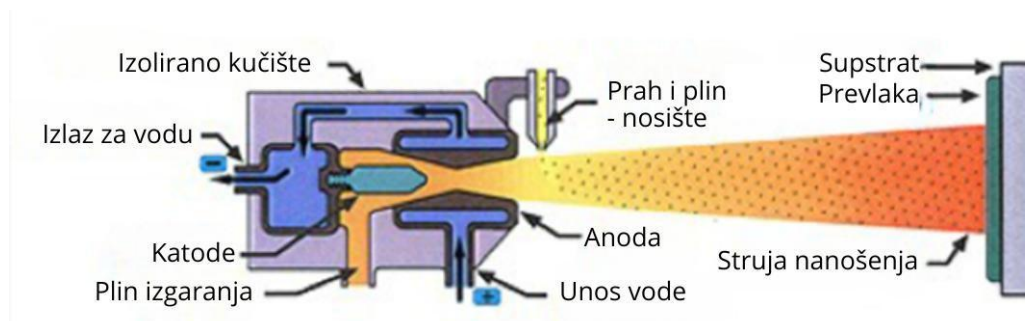
optimalna za Youngov modul elastičnosti. Veći broj prolaza (npr. 24) rezultira debljom prevlakom. Debljina sama po sebi može utjecati na neka mjerenja, ali s mikrostrukturnog stajališta, svaki novi sloj se taloži na prethodno ohlađene slojeve tako da nije primijećena konkretna razlika. Iako bi povećani broj prolaza trebao pozitivno utjecati na koheziju i poroznost, preveliki broj slojeva može dovesti do akumulacije unutarnjih naprezanja, slabijeg vezivanja između slojeva ili povećane vjerojatnosti defekata unutar debljeg sloja. U studiji, 24 prolaza su bila lošija opcija za tvrdoću i Youngov modul. To sugerira da pretjerana debljina dobivena s 24 prolaza nije poboljšala mehanička svojstva već ih je potencijalno i pogoršala zbog ranije navedenih problema (akumulacija naprezanja, povećanja vjerojatnost defekta unutar sloja).

U kontekstu materijala koji se koriste za naštrcavanje, paleta je vrlo široka i uključuje metale, legure, keramike, karbide, a sve češće i visokoprocenane legure (*engl. High-Entropy Alloys - HEA*). One pokazuju iznimnu otpornost na habanje, visoku tvrdoću, stabilnost na povišenim temperaturama te vrlo dobru otpornost na koroziju i oksidaciju. Prahovi i njihova sadašnja i potencijalna primjena su opisani u zasebnom poglavlju.

3.2. Plazma naštrcavanje

Plazma naštrcavanje (*engl. Plasma Spraying*) je visokoenergetski proces toplinskog nanošenja prevlaka koji koristi plazma-luk kao izvor snage [130]. Ovu metodu karakterizira iznimno visoka temperatura plazme (iznad 20 000 °C) [131-132] što omogućuje obradu i taljenje materijala s najvišim točkama tališta, uključujući keramičke prahove, okside, karbide i visokoentropijske legure (HEA).

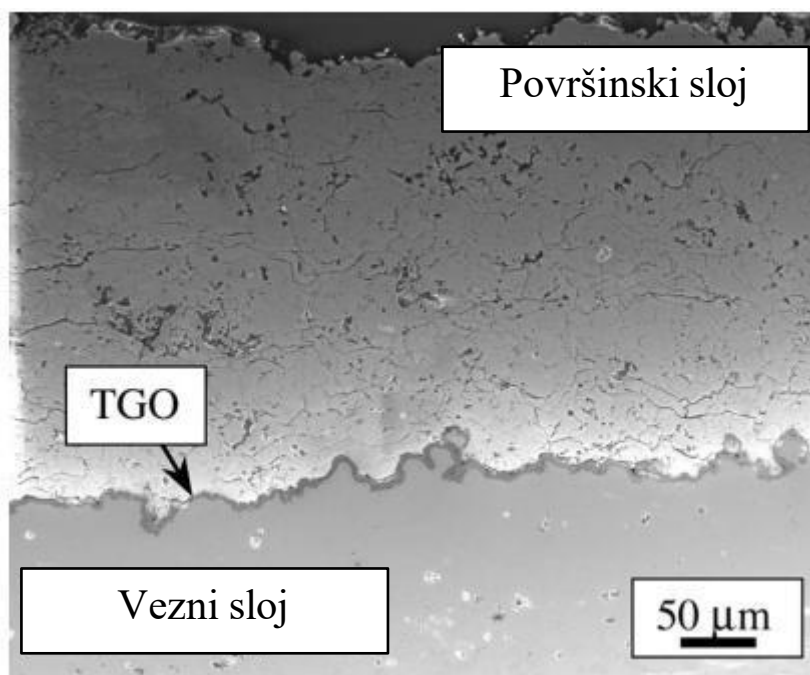
Slika 3.5. prikazuje najvažnije dijelove samog sustava. Središnji dio sustava za plazma naštrcavanje je plazma pištolj, u kojem se između dviju elektroda generira električni luk visoke snage. Ovaj luk ionizira radni plin (najčešće argon, helij, dušik ili njihove smjese), čime nastaje plazmeni mlaz [133]. Plin u stanju plazme dobiva visoku toplinsku i kinetičku energiju te izlazi iz mlaznice velikom brzinom (300 – 600 m/s) [133-134]. Kroz taj mlaz se ubrizgava materijal za prevlaku u obliku sitnog praha. Čestice se taljenjem pretvaraju u kapljice koje zatim velikom kinetičkom energijom udaraju o podlogu, gdje dolazi do spljoštenja, brzog očvršćivanja i stvaranja kontinuirane slojevite prevlake. Cjelokupan proces zahtijeva preciznu kontrolu parametara: električna snaga luka (npr. napon i struja), vrsta i protok plina, brzina ubrizgavanja praha, veličina čestica, udaljenost pištolja od podloge (tzv. *stand-off distance*), kao i brzina skeniranja pištolja po površini. Svaki od ovih parametara izravno utječe na mikrostrukturu prevlake, stupanj oksidacije, poroznost, adheziju i zaostala naprezanja u prevlaci.



Slika 3.5. Sustav plazma naštrcavanja [135]

Podloga na koju se prevlaka nanosi mora biti prikladno pripremljena, što uključuje mehaničko pjeskarenje radi postizanja hrapavosti, kao i eventualno prethodno zagrijavanje. Prethodno zagrijavanje podloge pomaže u smanjenju toplinskog šoka, poboljšanju prionjivosti i smanjenju gradijenta naprezanja između prevlake i podloge. Pang i sur. [136] su istraživali učinak temperature predgrijavanja podloge na zaostalo radijalno i aksijalno naprezanje funkcionalno gradijentnih toplinskih barijernih prevlaka *Mo / 8YSZ* pripremljenih plazma naštrcavanjem te došli do zaključka da bi temperatura predgrijavanja podloge trebala biti kontrolirana na 150°C . Simulacija je provedena na različitim temperaturama (od 25°C do 300°C). Pri 150°C , raspodjela vlačnog i tlačnog naprezanja na sučelju podloge i prevlake je uravnoteženija, a nagla promjena naprezanja na sučelju je relativno mala u usporedbi s drugim uvjetima predgrijavanja. Bitno je za naglasiti da su ovi rezultati dobiveni numeričkom simulacijom u softveru ANSYS te bi bilo korisno testirati poklapaju li se simulacije sa stvarnim procesom.

Plazma naštrcavanje se najčešće koristi za izradu zaštitnih slojeva otpornih na habanje, toplinu, koroziju i oksidaciju, posebice u zrakoplovstvu, energetici, kemijskoj industriji i biomedicini (npr. prevlake od hidroksiapatita na titaniju za dentalne i ortopedске implantate). Padture i sur. [137] su istraživali i uspoređivali plazma naštrcavanje termalno barijernih prevlaka - TBC (kombinacija metalnih i keramičkih međuslojeva) s drugim metodama u svrhu toplinske izolacije u plinskim turbinama. TBC prevlake omogućuju rad motora na temperaturama znatno iznad točke taljenja podložnog superlegiranog metala ($\sim 1300^{\circ}\text{C}$), čime se poboljšavaju učinkovitost i performanse radnog sloja. Također mogu produljiti životni vijek komponenti smanjenjem temperature metala pri nižim radnim temperaturama. Glavni problemi ove metode su oksidacija metala (*engl. Thermally Grown Oxide - TGO*), prikazano na slici 3.6., što za posljedicu ima naprezanja prilikom hlađenja podloge te na posljétku i ljuštenje.



Slika 3.6. SEM prikaz APS prevlaka nakon 120 ciklusa [137]

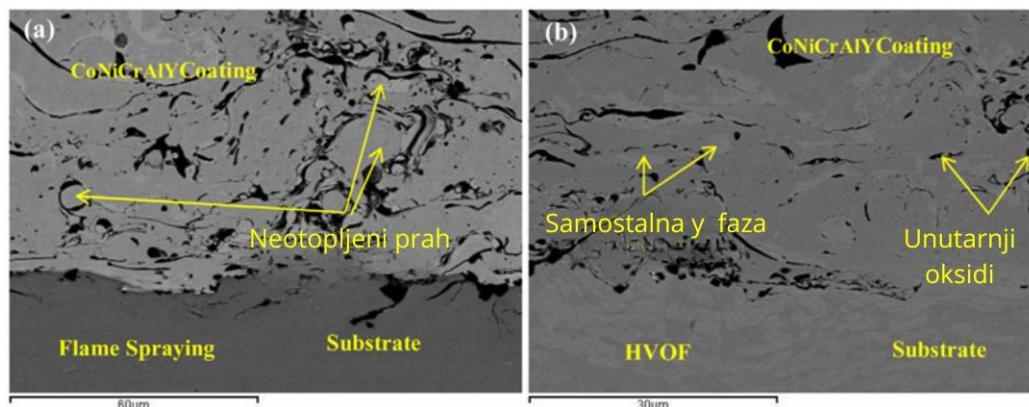
Tsui i sur. [138] su testirali plazma naštrcavanje hidroksiapatita (HAp) prevlaka na titanske implantate te njihov pozitivni utjecaj na regeneraciju i osteigenaciju kostiju s implantatima. Plazma metoda se koristi upravo zbog visokih brzina i temperatura zagrijavanja (u ovom slučaju oko 30 000 K) što je ključno za uspješno povezivanje HAp sloja s metalnim supstratom.

Zbog izrazito visokih temperatura i kinetičkih uvjeta, ova tehnologija omogućuje taljenje materijala s točkama tališta iznad 2000 °C, uključujući keramičke materijale poput Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 . Također, istražuje se i plazma naštrcavanje visokoentropijskih legura (HEA) na podloge od titanija i drugih metala, s ciljem poboljšanja otpornosti na koroziju, oksidaciju i mehaničko trošenje. Lu i sur. [139] su pratili oksidacijske procese na površini tijekom plazma naštrcavanja AlCoCrFeNiY HEA prevlaka bez zaštitne atmosfere. Prevlaka je pokazala stabilnu oksidacijsku stopu zbog formiranja zaštitnog sloja Al_2O_3 i Cr_2O_3 .

3.3. HVOF naštrcavanje

HVOF (*engl. High Velocity Oxy-Fuel*) naštrcavanje je podmetoda toplinskog nanošenja prevlaka koja se temelji na izgaranju gorivog plina s oksidansom (najčešće kisikom) unutar posebno konstruirane komore, pri čemu se generira visokotlačni, visokotemperaturni plinoviti mlaz, sposoban ubrzati čestice materijala do brzina (do 2000 m/s) [140-141]. Glavna prednost HVOF procesa u odnosu na klasične metode plamenog i plazma naštrcavanja je iznimno visoka kinetička energija čestica uz relativno nisku temperaturu plamena, čime se minimizira oksidacija i toplinska razgradnja [19,142]. Elshalakany i sur. [143] su nanosili MCrAlY (NiCoCrAlY i CoNiCrAlY) sloj te direktno uspoređivali HVOF i FS metodu kroz analizu

poroznosti, koncentracije oksida i mikrotvdroće. HVOF metoda općenito je rezultirala kvalitetnijim prevlakama u usporedbi s FS, s manjom poroznošću i manjom prisutnošću neotopljenih čestica za oba korištena praha. FS prevlake također su pokazale višu poroznost i veći sadržaj oksida, kao i značajno veći broj neotopljenih čestica nego HVOF prevlake. To se primarno može pripisati nižoj temperaturi koja rezultira nepotpuno otopljenim prahom. Također, značajno viša kinetička energija u HVOF metodi rezultira boljem prianjanju na supstrat. Na priloženoj slici 3.7. se jasno vide neotopljene čestice pri plamenom naštrcavanju.



Slika 3.7. Izgled sloja uslijed plamenog naštrcavanja a); Izgled sloja za HVOF metodu b) [143]

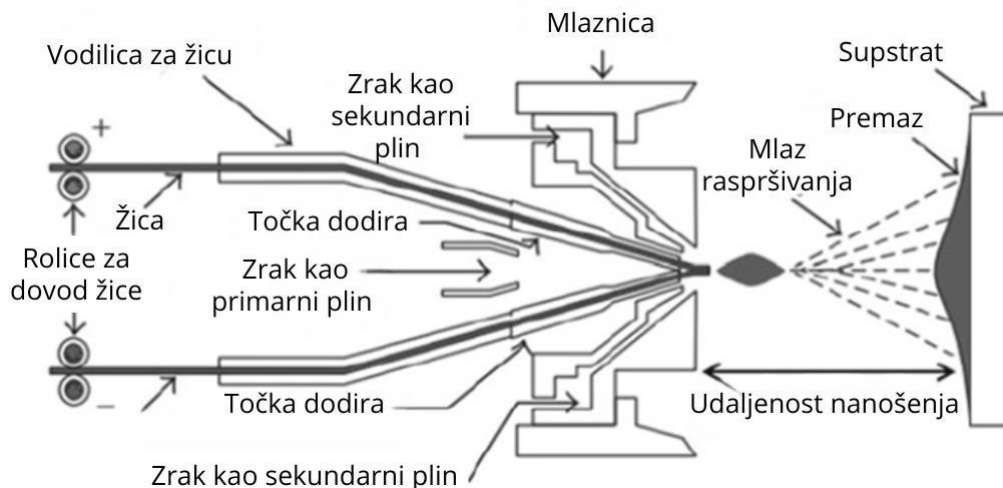
HVOF sustav se sastoji od mlaznice (ili "pištolja") s unutarnjom komorom za izgaranje, sustava za dovod goriva (poput vodika, propana, propilena ili kerozina) i oksidansa (obično kisik) [140], te sustava za precizno ubrizgavanje materijala za prevlaku, najčešće u obliku fino granuliranog praha. U komori za sagorijevanje dolazi do egzotermne reakcije, pri čemu se plinovi šire i izbacuju kroz Lavalovu mlaznicu [3,19]. Prah se ubrizgava aksijalno ili radijalno u mlaz, gdje se čestice djelomično ili potpuno tale te dobivaju visoku kinetičku energiju. Na udaru s podlogom dolazi do brzog spljoštenja, hlađenja i stvaranja gustog sloja prevlake.

HVOF naštrcavanje je posebno korisno u aplikacijama koje zahtijevaju visoku otpornost na habanje, koroziju i oksidaciju, a gdje je očuvanje integriteta materijala presudno. Zbog niske temperature u odnosu na plazma metode, proces je pogodan za nanošenje metalnih i metal-keračkih materijala bez gubitka legiranih elemenata i bez značajne promjene faznog sastava [2]. Uobičajene HVOF prevlake uključuju karbide (npr. WC-Co, WC-CoCr), različite legure na bazi nikla (npr. Inconel, Hastelloy), kromosome i molibdenske sustave, te novije kompleksne legure poput visokoentropijskih legura (HEA) [144-147].

3.4. Elektrolučno naštrcavanje

Elektrolučno naštrcavanje (engl. *Arc Spraying*) je proces toplinskog nanošenja koji se temelji na generiranju električnog luka između dviju potrošnih metalnih žica [148]. U ovoj metodi, dvije žice, izrađene od materijala koji se želi nanijeti na podlogu, dovedene su u kontakt unutar pištolja za naštrcavanje, gdje uspostavljeni električni luk (~3000–5000 °C) [148-150] lokalno tali krajeve žica. Rastaljeni materijal se potom raspršuje i transportira prema površini pomoću struje komprimiranog plina, najčešće zraka [151]. Također je eksperimentirano strujanje s pomoću argona, dušika i drugih plinova što rezultira s poboljšanim svojstvima

(primano niža oksidacija površine i poroznost), ali s obzirom da se elektrolučno naštrcavanje smatra „jeftinijom“ opcijom, u većini slučajeva se koristi kisik te se koriste alternativne metode ukoliko je potreban kvalitetniji i kompleksniji sloj [152-153]. Za razliku od plazma naštrcavanju ili HVOF metode, u elektrolučnom naštrcavanju taljenje je isključivo rezultat električnog luka, bez dodatnog izgaranja plina.



Slika 3.8. Shematski prikaz postupka naštrcavanja s dvostrukom žicom u električnom luku [151]

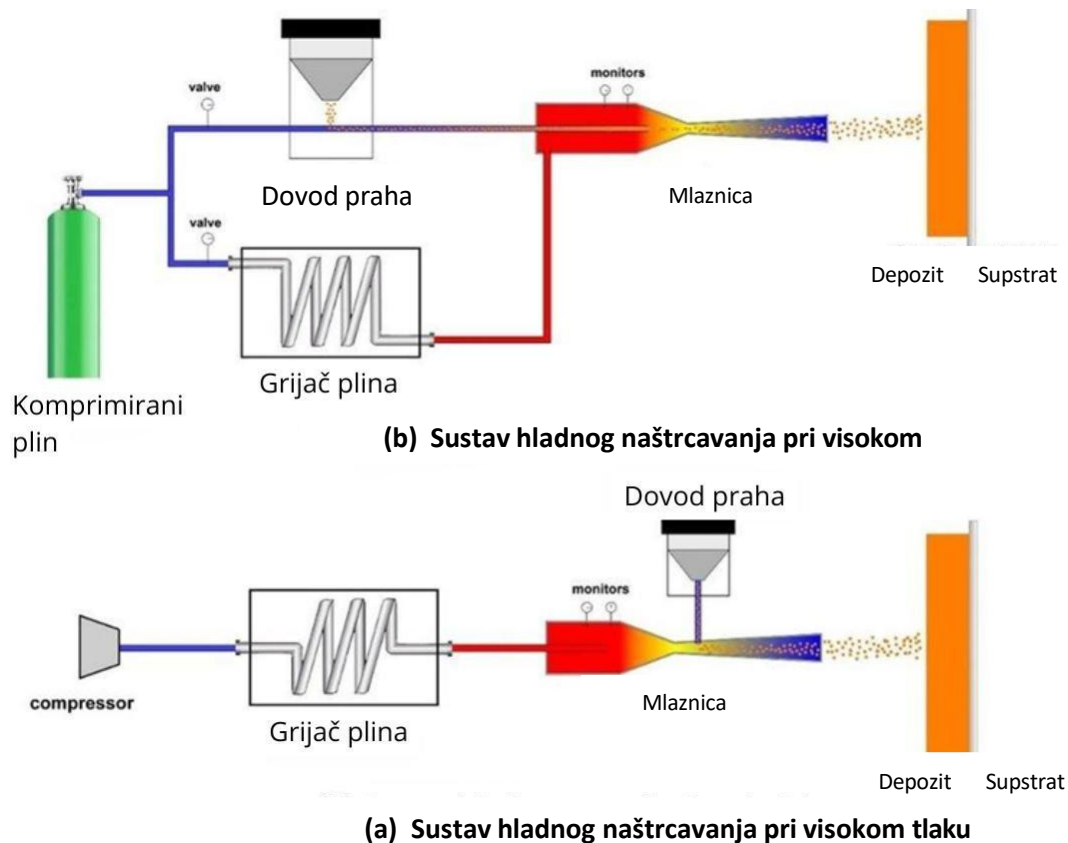
Ključni parametri koji definiraju kvalitetu prevlake u elektrolučnom naštrcavanju uključuju: struju i napon električnog luka, brzinu izvlačenja žice, tip i tlak plina za naštrcavanje, te udaljenost mlaznice od podloge [148]. Tipični radni napon iznosi 25–40 V [153-154], dok struje variraju između 100 i 500 A, ovisno o debljini i vrsti žice [152,154]. Brzina izvlačenja žice izravno utječe na količinu taljenog materijala, dok tlak plina utječe na veličinu kapljica i brzinu taloženja.

Elektrolučno naštrcavanje koristi niže temperature i brzine čestica (100 – 300 m/s) [148-149][156]. Zbog relativno niže kinetičke energije čestica (u odnosu na HVOF i plazma metode), prevlake dobivene elektrolučnim naštrcavanjem obično pokazuju veću poroznost (5–15%) [157] i nižu adheziju, ali su istovremeno vrlo konkurentne u pogledu cijene, jednostavnosti i brzine naštrcavanja, osobito na velikim površinama.

Unatoč tome što se smatra jednostavnijom u odnosu na sofisticiranije metode poput HVOF i SPS (*engl. Suspension Plasma Spraying*), elektrolučno naštrcavanje otvara niz mogućnosti za znanstveno istraživanje. Zanimljivo područje uključuje razvoj kompozitnih žica s unutarnjim punjenjem, koje omogućuju nanošenje složenih ili reaktivnih materijala bez potrebe za plazma okruženjem [158]. Wielage i sur. [159] su istraživali korištenja žica na bazi željeza sa jezgrom praha, konkretno FeCr6B3Al14 u procesu elektrolučnoga naštrcavanja. Rezultat su prevlake sa značajno poboljšanom otpornošću na vruću plinsku abraziju. Postignuta je bolja heterogenost prevlake te manja naprezanja tijekom izlaganja visokim temperaturama.

3.5. Hladno naštrcavanje

Hladno naštrcavanje (*engl. Cold Spray*) je tehnika toplinskog nanošenja koja se bitno razlikuje od klasičnih metoda po tome što se čestice ne tope tijekom procesa naštrcavanja. Umjesto toplinske energije, ova metoda koristi kinetičku energiju čestica koje se ubrzavaju do visokih brzina pomoću komprimiranih plinova pri temperaturama ispod točke taljenja materijala [160]. Kada ubrzane čestice udare o podlogu velikom brzinom ($300 - 1200 \text{ m/s}$) [161-162], dolazi do plastične deformacije i adhezije između čestica i podloge, čime nastaje kompaktna prevlaka. Slika 3.9. prikazuje obe verzije sustava, pri visokom i niskom tlaku.



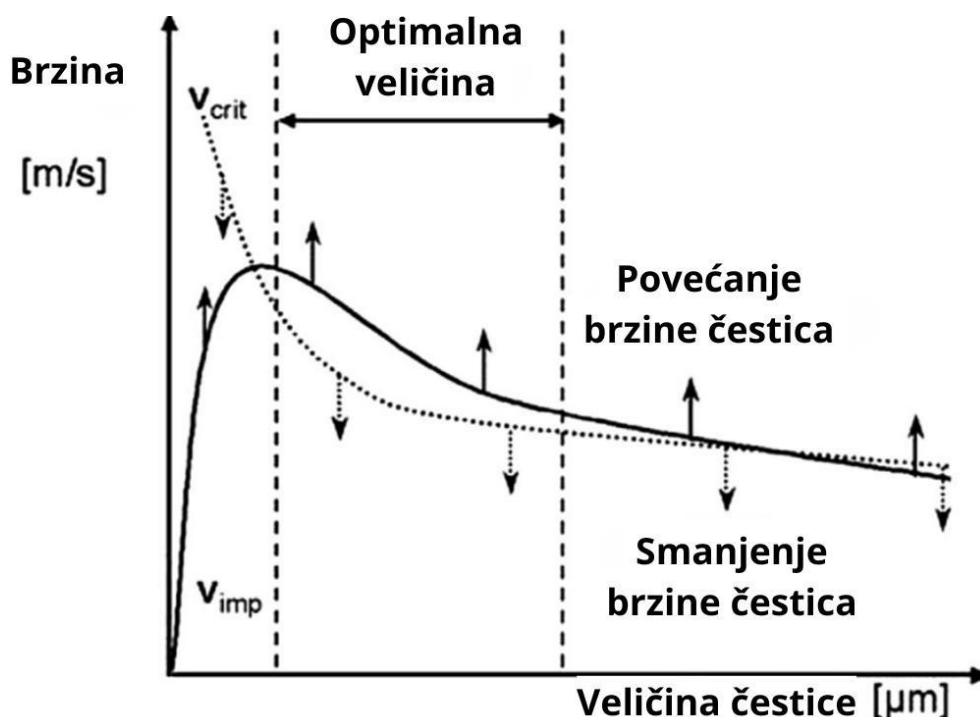
Slika 3.9. Sustav hladnog naštrcavanja pri visokom tlaku a); Sustav hladnog naštrcavanja pri niskom tlaku b) [163]

Budući da ne dolazi do taljenja, metoda eliminira tipične negativne pojave prisutne kod toplinskog raspršivanja poput oksidacije, faznih transformacija, gubitka hlapljivih elemenata i poroznosti uslijed stvrdnjavanja iz taline [164-165]. Time se omogućuje nanošenje prevlaka s minimalnim promjenama mikrostrukture, visokom gustoćom i odličnom metalurškom ili mehaničkom vezom s podlogom.

Glavni parametri koji definiraju učinkovitost i kvalitetu uključuju: tlak, temperaturu i vrstu plina, promjer mlaznice, brzinu ubrizgavanja praha, te udaljenost mlaznice od podloge. Tipične temperature plina kreću se između $300-1000 \text{ °C}$ [162, 166], ovisno o materijalu koji se raspršuje, dok tlak može biti u rasponu $2-5 \text{ MPa}$ [162, 166]. Odabir plina (helij, dušik, zrak) značajno utječe na brzinu čestica zbog razlika u gustoći i toplinskoj provodljivosti [167]. Yin i sur. [168] su uspoređivali brzine različitih plinova i čestica s molekularnom masom i samom cijenom procesa. Korištenje helija kao glavnog plina rezultira većom brzinom zbog manje

molekularne mase u usporedbi s zrakom i dušikom. Generalno, veća brzina plina dovodi do boljeg ubrzanja čestice i posljedično veće temperature. Iako se helij pokazao kao idealna opcija s ekonomske strane, korištenje istoga značajno poskupljuje cijeli proces.

Kritični faktor za uspješno taloženje je kritična brzina čestica (minimalna brzina pri kojoj čestica može ostvariti trajnu adheziju na podlogu). Ta brzina ovisi o svojstvima materijala: meki metali (poput Cu, Al) imaju nižu kritičnu brzinu, dok tvrdi materijali (npr. Ti, Ni, čelici) zahtijevaju više energije [168-169]. Za razliku od HVOF ili plazma naštrecavanje, u hladnom naštrecavanju nije prisutna toplinska zona taljenja, čime se značajno smanjuju zaostala naprezanja i toplinska oštećenja podloge [164]. Međutim, hladno naštrecavanje ima ograničenja u naštrecavanju keramika i supertvrdih materijala, budući da oni ne podnose plastičnu deformaciju potrebnu za adheziju. U tim slučajevima primjena se često ograničava na metale, legure i određene metalne kompozite [169]. Osim toga, zbog potrebe za visokim tlakom i protokom plina oprema je često skuplja i kompleksnija, te zahtijeva preciznu kontrolu parametara kako bi se postigli optimalni rezultati [170]. Slika 3.10. prikazuje utjecaj brzine i veličine čestica na njihovu depoziciju na supstrat.



Slika 3.10. Omjer brzine i veličine čestice te njihov utjecaj na depoziciju [162]

4. Parametri toplinskog naštrcavanja

Svojstva i kvaliteta dobivenih prevlaka uvelike ovise o parametrima procesa, koji se mogu podešavati kako bi se utjecalo na prionjivost, mikrostrukturu, poroznost i funkcionalne karakteristike prevlaka. U ovom se dijelu rada analiziraju ključni promjenjivi parametri toplinskog naštrcavanja i njihov utjecaj na konačna svojstva prevlake.

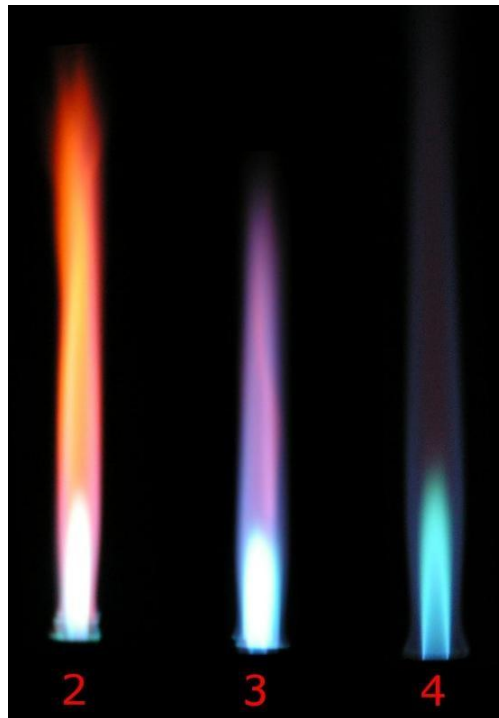
4.1. Omjer kisika i goriva

Jedan od ključnih procesnih parametara u plamenskom naštrcavanju je omjer goriva i kisika, koji izravno utječe na temperaturu plamena, karakteristike izgaranja i kemijsko okruženje u kojem se talina stvara. Uobičajeni sustav za plamensko naštrcavanje koristi zapaljivi plin (najčešće acetilen, propan ili prirodni plin) u kombinaciji s kisikom ili nekim drugim oksidansom, a upravo njihov međusobni omjer određuje hoće li plamen biti oksidirajući, neutralan ili reducirajući [19]. Svaka od tih konfiguracija ima značajan utjecaj na kvalitetu prevlake. Slika 4.1. prikazuje boje plamena za tri stanja, neutralno, oksidirajuće i reducirajuće.

Neutralni plamen, koji se postiže kada su gorivo i kisik prisutni u stehiometrijskom omjeru, pruža uravnoteženo izgaranje s minimalnim viškom kisika ili goriva. Ova konfiguracija najčešće se preferira jer omogućuje stabilno taljenje bez neželjenih kemijskih reakcija. Neutralni plamen se može prepoznati po poluprozirnoj ljubičastoj ili plavoj boji u unutrašnjem dijelu te vanjskom konusu koji je tamno plave boje [171].

Nasuprot tome, oksidirajući plamen (višak kisika) može dodatno povišati temperaturu plamena, ali istovremeno potiče oksidaciju čestica tijekom leta prema podlozi što potencijalno vodi do gubitaka aktivnih legiranih elemenata (npr. Cr, Al, Ti) uslijed selektivne oksidacije [172]. Također, u nekim slučajevima ukoliko je plamen siromašan gorivom (oksidirajući), nepotpuno izgaranje može sniziti stvarnu temperaturu zbog viška hladnog kisika i stvaranja oksida (npr. CuO, Fe₂O₃) koji apsorbiraju toplinu. To sve može dovesti do formiranja oksida unutar prevlake, smanjene prionjivosti, te povećane krhkosti i poroznosti. Oksidirajući plamen se može prepoznati po prozirnoj plavom boji te popratnim zvukovima sličnim siktanju [173].

Reducirajući plamen (višak goriva) stvara kemijski okoliš s manjkom kisika, što može biti korisno za smanjenje oksidacije materijala osjetljivih na visoke temperature. Na taj se način može očuvati kemijska stabilnost i metalna veza unutar prevlake. Međutim, pretjerani višak goriva može sniziti temperaturu plamena što vodi do neizgaranja ugljikovodika. Sve to rezultira nedovoljnim taljenjem čestica, slabijom međusobnom povezanošću u sloju te mogućim stvaranjem čađe i onečišćenja. Reducirajući plamen ima središte bijele boje dok je vanjski konus žute ili narančaste boje uslijed neizgorenih karbida [174].



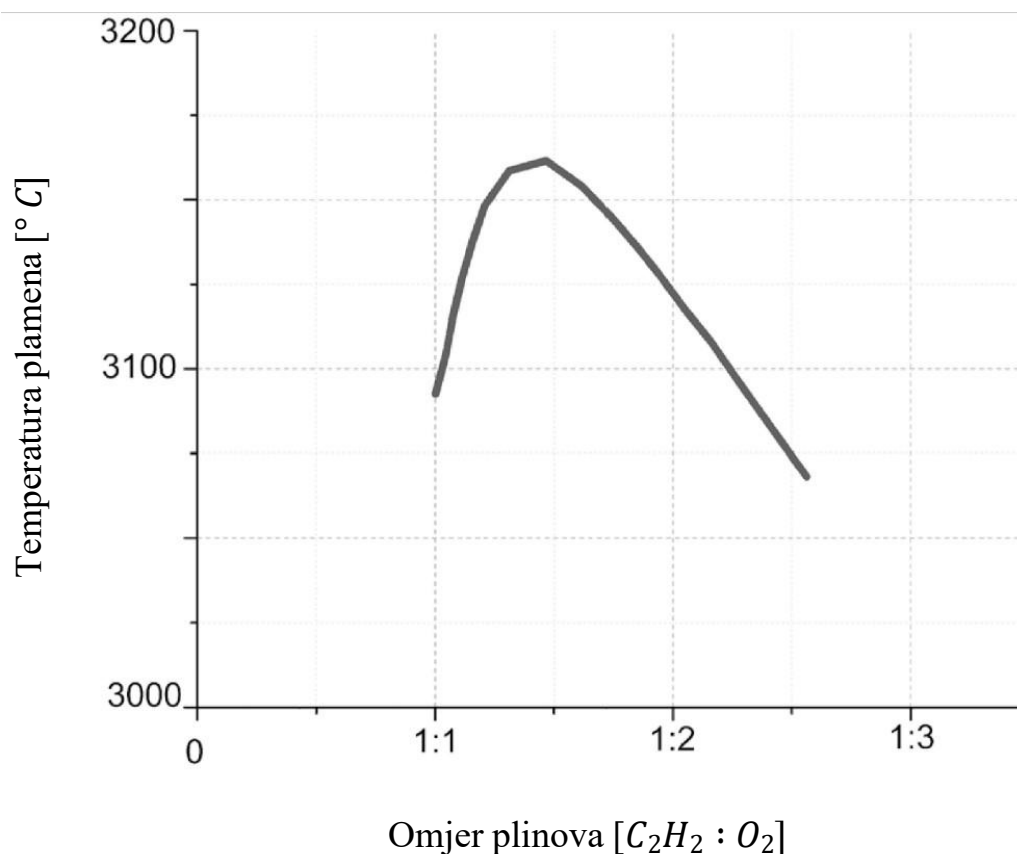
Slika 4.1. Reducirajući plamen (2), plamen bogat gorivom (3) i neutralni plamen (4)[175]

Iako se ne radi direktno o svojstvu nanošenog sloja, nepravilni omjeri goriva i kisika (posebice smjese s prevelikim udjelom goriva) mogu dovesti do stvaranja čađe, koja kontaminira i nanešeni sloj i opremu. Također, dolazi do pojačanog začepjenja mlaznice te se povećava rizik od povratnog plamena (*engl. flashback*) ili nestabilnog plamena, što može ugroziti sigurnost i stabilnost procesa [176].

Raza i sur. [177] su napravili pregled literature kako bi analizirali utjecaj protoka kisika i udaljenosti rapršavanja na poroznost i otpornost na koroziju prevlaka dobivenih HVOF tehnikom. Primarna razlika između HVOF metode (High Velocity Oxide Ful) i klasičnog plamenog naštrcavanja je primarno u temperaturi plamena i brzini nanošenja. Došli su do zaključka da na otpornost na koroziju prvenstveno utječe poroznost prevlaka dok je poroznost primarno pod utjecajem omjera kisika i goriva. Također je zaključeno da se poroznost smanjuje na kratkim i umjerenim udaljenostima naštrcavanja tj. s manje toplinske energije i visokom kinetičkom energijom. To se može prepisati rasipanju i hlađenju praha pri velikim udaljenostima što rezultira lošijom uniformnosti sloja.

Ogabi i sur. [178] su istraživali utjecaj omjera kerozina i zraka na karakteristike plamena te došli do zaključka da porastom omjera ekvivalentnosti omjera goriva i zraka od stehiometrijske točke ($\phi = 1$) maksimalna temperatura plamena opada. Bitno je za naglasiti da je maskimalna temperatura ostvarena pri omjer 1.03 što znači da savršena stehiometrija nije nužno idealna te da su potrebne određene varijacije.

Na priloženoj slici 4.2. se vide slični rezultati do kojih su Arboleda i sur.[127] došli svojim istraživanjem koje je ranije opisano u poglavlju 2.1.



Slika 4.2. Omjer temperature plamena i omjera plinova izgaranja [127]

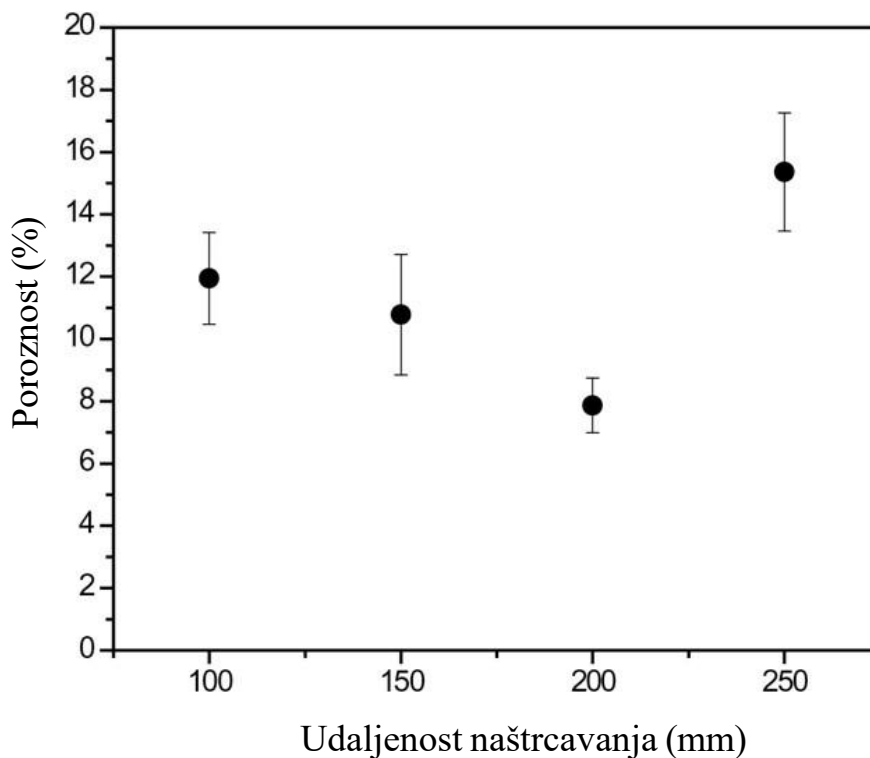
Zbog svega navedenog, optimizacija omjera goriva i kisika predstavlja važan korak u postavljanju procesa plemenskog naštrcavanja. Potrebno je osigurati dovoljnu količinu toplinske energije za taljenje, a istovremeno izbjeći neželjene kemijske reakcije koje mogu kompromitirati strukturu i funkcionalnost prevlake. Idealni omjer ovisi o vrsti materijala koji se prska, zahtjevima aplikacije i ciljanom svojstvu prevlake.

4.2. Udaljenost naštrcavanja – Udaljenost od podloge

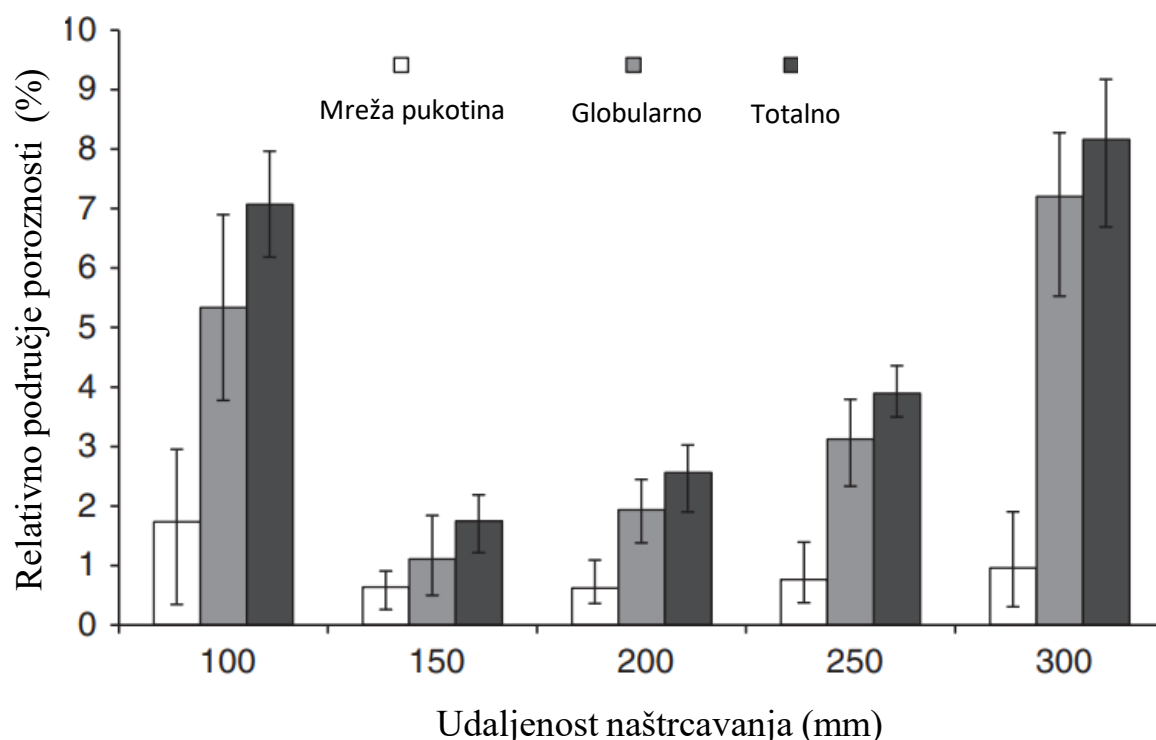
Udaljenost naštrcavanja (*engl. Stand-off Distance*) definira se kao razmak između vrha mlaznice pištolja za naštrcavanje (gdje se čestice zagrijavaju i ubrzavaju) i površine supstrata koji se tretira. Ovaj parametar ima ključnu ulogu u određivanju količine toplinske i kinetičke energije koju čestice prenose pri udaru u podlogu, te time izravno utječe na svojstva prevlake poput prionjivosti, poroznosti, stupnja oksidacije i mikrostrukture [179].

Ukoliko je udaljenost naštrcavanja prekratka, čestice često nemaju dovoljno vremena u plamenu da se u potpunosti otope, osobito kod materijala s visokom točkom taljenja. Dodatno, mogu pogoditi površinu još uvijek djelomično krute, što rezultira nedovoljnom deformacijom čestica, lošim vezivanjem među slojevima i stvaranjem hrapave i porozne prevlake [180]. Također, zbog blizine izvora topline, supstrat može biti prekomjerno zagrijan, što dovodi do toplinskih oštećenja, oksidacije ili promjena mikrostrukture osnovnog materijala [180].

Ukoliko je udaljenost naštrcavanja prevelika, čestice tijekom leta mogu izgubiti toplinu i prijevremeno se učvrstiti prije dolaska do supstrata. Osim toga, dolazi do smanjenja njihove brzine, što je ključno za učinkovito deformiranje i vezivanje pri udaru [181]. Rezultat su često poroznije prevlake, niža mehanička čvrstoća i slabija adhezija. Povećana udaljenost također produžuje izloženost čestica kisiku iz zraka, čime se povećava rizik od oksidacije tijekom leta, što je posebno nepovoljno kod materijala osjetljivih na oksidaciju [182-183]. Slike 4.3. i 4.4. potvrđuju ranije spomenute ovisnosti.



Slika 4.3. Poroznost u ovisnosti o udaljenosti naštrcavanja [184]



Slika 4.4. Varijacija poroznosti u ovisnosti o udaljenosti naštrecavanja [185]

Optimalna udaljenost naštrecavanja ovisi o više čimbenika, uključujući vrstu materijala koji se prska, veličinu čestica, vrstu goriva te temperaturu plamena. U većini sustava za plameno naštrecavanje, tipične udaljenosti kreću se između 100 i 250 mm, no i male prilagodbe unutar tog raspona mogu značajno utjecati na svojstva konačne prevlake [184-185]. Pravilnim podešavanjem postiže se stanje u kojem su čestice potpuno otopljene, visokoenergetski i kemijski stabilne pri udaru, što rezultira gustim i homogenim prevlakama.

4.3. Doziranje praha

Doziranje praha (*engl. Powder Feed Rate*) odnosno količina praha koja se dovodi u plamen po jedinici vremena, jedan je od ključnih parametara u plemenskom naštrecavanju koji značajno utječe na kvalitetu, debljinu i mikrostrukturu prevlake.

Ukoliko je doziranje praha prenisko, broj čestica koje ulaze u plamen je ograničen, što rezultira sporim rastom prevlake i niskom produktivnošću. Osim toga, manji broj čestica može dovesti do neujednačenog pokrivanja površine, naročito kod složenih geometrija [186]. Iako manji protok može povećati stupanj taljenja pojedinih čestica zbog dulje izloženosti plamenu, može se negativno odraziti na ekonomičnost procesa i konačnu debljinu sloja [187-188].

S druge strane, pretjerano doziranje praha može imati više štetnih učinaka. Kada se u plamen ubaci prevelika količina praha, vrijeme boravka čestica u zoni najviše temperature se smanjuje, što znači da se mnoge čestice ne stignu potpuno otopiti. Rezultat toga su neotopljene ili djelomično otopljene čestice koje pri udaru na površinu ne formiraju pravilan sloj, što dovodi do povećane poroznosti, smanjene mehaničke čvrstoće i slabije adhezije [189-190]. Također, višak praha može destabilizirati plamen, uzrokovati nestabilnosti u radu mlaznice te povećati rizik od začepljenja sustava.

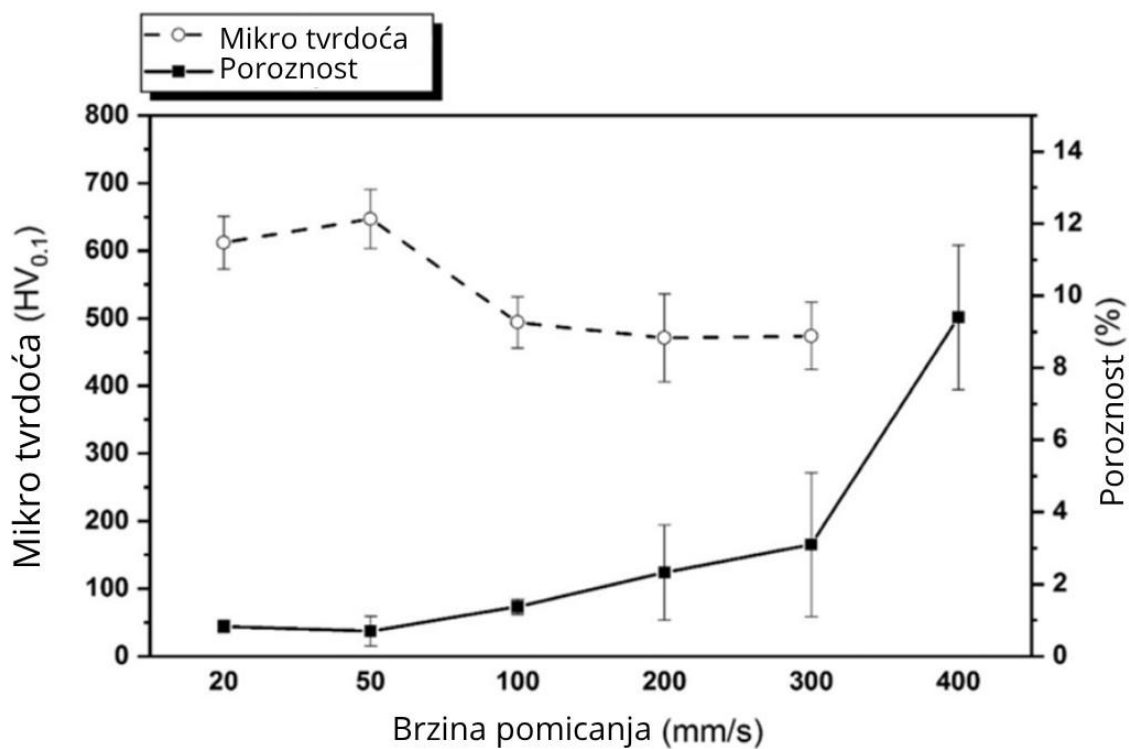
Idealno doziranje praha ovisi o više faktora: veličini i vrsti čestica, vrsti plamena, temperaturi i brzini plina te udaljenosti naštrcavanja. Cilj je postići ravnotežu pri kojoj se čestice u dovoljnoj mjeri otope, ali da pritom ne dođe do gubitaka praha (npr. odbacivanje od podloge ili taloženje neotopljenih čestica).

4.4. Brzina pomicanja i kut naštrcavanja

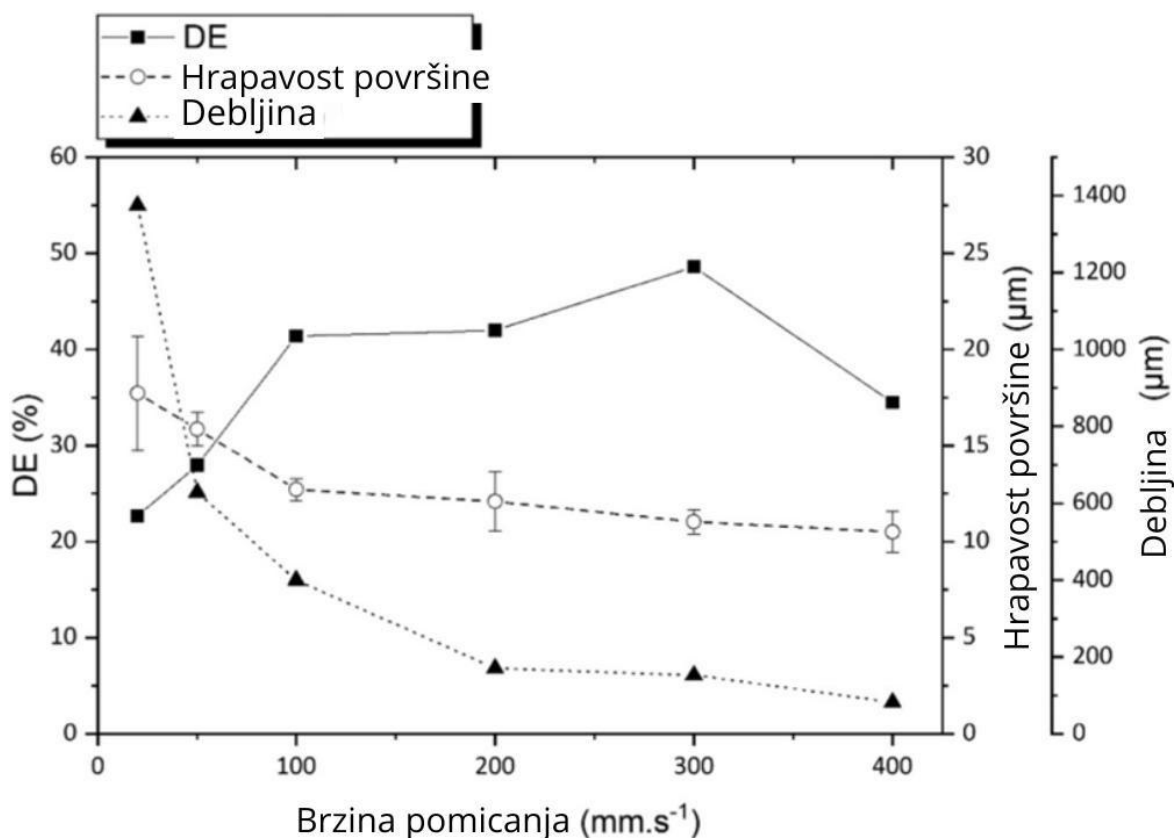
Brzina pomicanja (*engl. traverse speed*) odnosi se na brzinu kojom se mlaznica pištolja pomiče preko površine supstrata tijekom nanošenja sloja. Ovaj parametar izravno utječe na debljinu sloja po prolazu, ravnomjernost nanošenja i toplinsko opterećenje podloge. Kut naštrcavanja (*engl. spray angle*) označava kut između osi mlaza i površine supstrata, pri čemu se idealan nanos obično postiže kada je kut naštrcavanja što bliži 90° [191-192].

Ako je brzina pomicanja preniska, mlaz pištolja se dulje zadržava na jednom mjestu, što dovodi do veće akumulacije topline na površini. To može izazvati pregrijavanje supstrata, pogoršanje adhezije zbog mikrostrukturnih promjena, te čak i termalno oštećenje materijala. Također, dolazi do neravnomjernog nakupljanja materijala, što povećava rizik od stvaranja napuklina i grubih, neujednačenih slojeva te delaminacije samog sloja [193]. Suprotno tome, prevelika brzina pomicanja rezultira pretanko nanesenim slojevima, gdje čestice nemaju dovoljno vremena da se kvalitetno zalijepe i spljošte, što može uzrokovati povećanu poroznost i lošiju prionjivost [193].

Ali Seraj i sur. [189] su istraživali utjecaj brzine kretanja mlaznice na učinkovitost taloženja i karakteristike prevlake tj. poroznost i mikro-tvrdoću u hladnom naštrcavanju Satellite 21 praha na niskouglični čelik. Satellite 21 je vrsta Co-Cr legure s visokotemperaturnom otpornošću, korozijskom otpornosti te niskom duktilnosti [194]. Kao što je očekivano, pokazano je da kretanje mlaznice direktno utječe na depozicijski tok (*engl. deposition flux*). Depozicijski tok predstavlja omjer nanošenja čestica na površinu u određenoj jedinici vremena. Veća brzina kretanja smanjuje depozicijski tok na površini supstrata. Sukladno tome, veća brzina kretanja rezultira manjom debljinom sloja. Manja brzina kretanja (npr. 20 mm/s) korištena je za postizanje gustih i debelih prevlaka u jednom prolazu. Utjecaj na učinkovitost nanošenja (*engl. Deposition efficiency – DE*) se značajno mijenja s brzinom kretanja. DE je bila niža pri nižim brzinama kretanja (npr. 20 mm/s), što autor povezuje s erozijom prethodno vezanih čestica uslijed udara novih čestica. Povećanjem brzine kretanja (od 20 do 300 mm/s) DE se značajno povećala (više od dvostruko) dok se pri dodatnom ubrzanju (400 mm/s) smanjila što se može pripisati nedovoljnoj pripremi površine supstrata (indukcijsko vrijeme) te nižoj temperaturi površine. Slike 4.5. i 4.6. prikazuju ovisnosti opisane u tekstu.

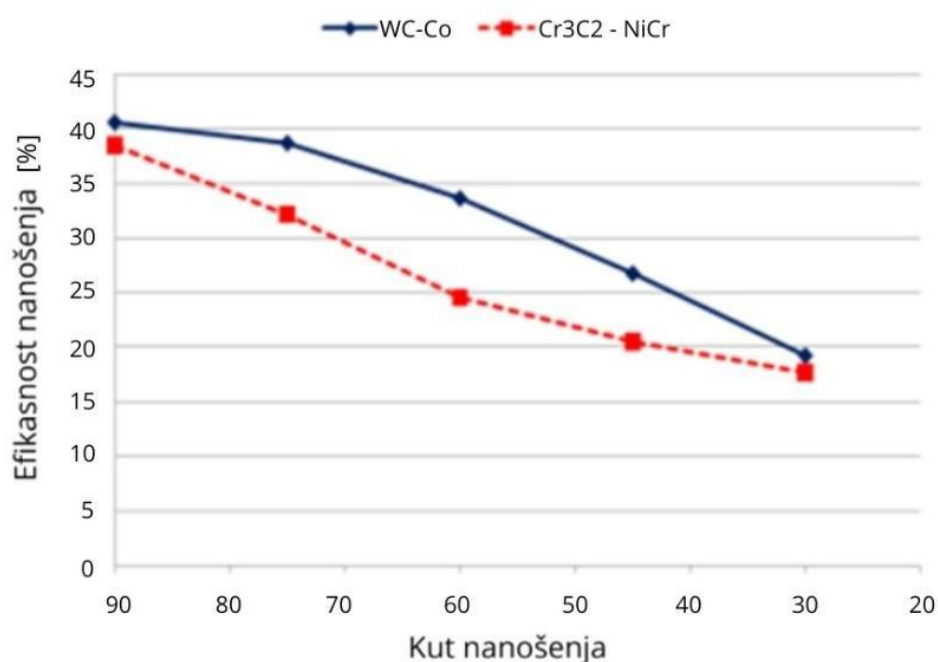


Slika 4.5. Ovisnost mikro-tvrdoće i brzine pomicanja [189]

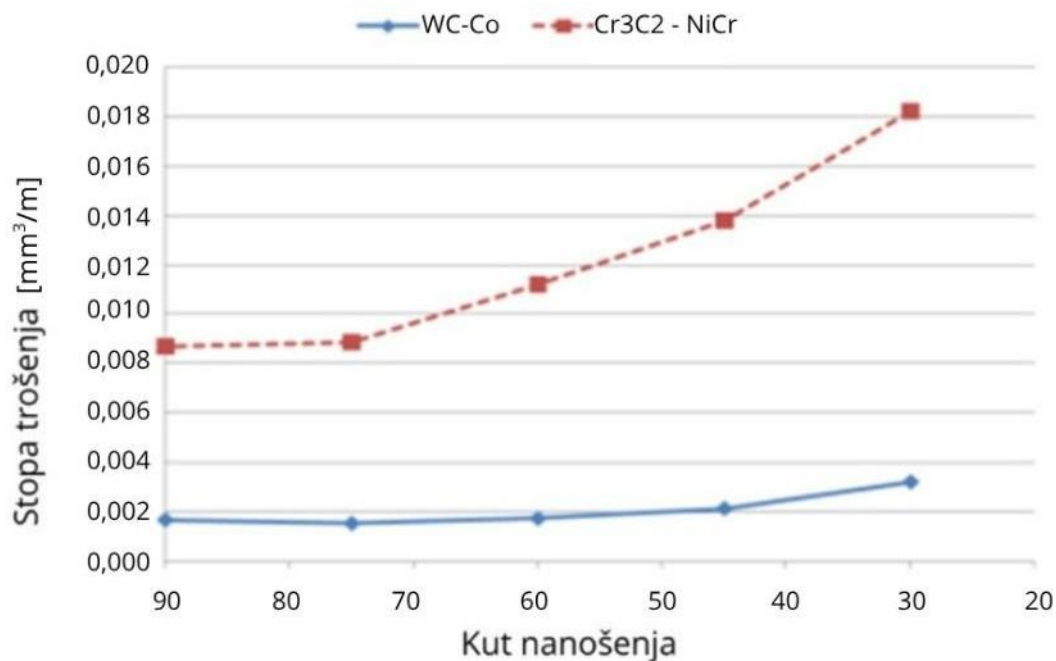


Slika 4.6. Ovisnost brzine pomicanja o efikasnosti nanošenja, hrapavosti i debljini sloja [189]

Kut naštrcavanja ima velik utjecaj na smjer udarca čestica u površinu. Kada se naštrcavanje izvodi pod kutom manjim od 90° , smanjuje se učinkovitost prijenosa kinetičke energije čestica, što dovodi do slabije deformacije čestica praha, lošijeg vezivanja te veće vjerojatnosti odbacivanja čestica s površine. Montovan i sur. [195] su došli do zaključka da je jasno izduženje kapljica glavna promjena u morfologiji sloja kada se nanosi sloj pri manjim kutovima što ukazuje na distorziju oblika u smjeru udarca. Međutim, rad napominje da ekvivalentni promjer (mjera spljoštenosti) kapljica nije značajno pogođen kutom naštrcavanja. Dakle, radi se o izduženju, a ne nužno općem "slabijem" spljoštavanju. Dalje se navodi da pri niskim kutovima naštrcavanja, najveće čestice mogu biti djelomično ili potpuno neistopljene pri udaru i stoga se odbiti od površine supstrata. Prilikom naštrcavanja pod nižim kutom moguće je pokriti veću površinu česticama ali se onda pojavljuje problem oksidacije i hlađenja samih čestica kao u slučaju naštrcavanja, s prevelike udaljenosti, oksidacija i hlađenje samih čestica [196]. Također se može pojaviti neujednačena debljina sloja, osobito na zakrivljenim ili teško dostupnim površinama. Idealno, naštrcavanje bi se trebalo provoditi što okomitije na površinu kako bi se postigla maksimalna gustoća i prionjivost prevlaka [191]. Slike 4. 7. i 4.8. prikazuju ovisnost efikasnosti nanošenja o kutu naštrcavanja i stopi trošenja za različite materijale.



Slika 4.7. Ovisnost efikasnosti nanošenja o kutu nanošenja [191]

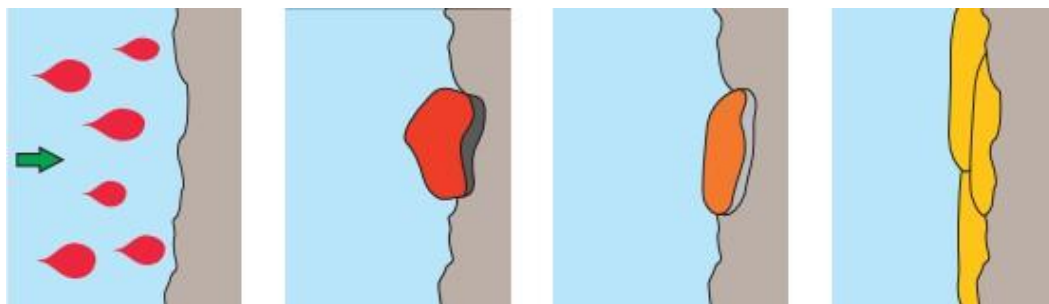


Slika 4.8. Ovisnost trošenja o kutu nanošenja [195]

U praksi, ovi parametri često djeluju zajedno, pa se moraju usklađivati s ostalim uvjetima procesa – poput udaljenosti nastrcavanja, doziranja praha i vrste materijala. Na primjer, kod brže brzine pomicanja može biti potrebno povećati broj prolaza kako bi se postigla željena debljina ili obrnuto. Također, kod kompleksnih geometrija, ponekad je neizbježno odstupiti od idealnog kuta, pa se to može kompenzirati promjenom udaljenosti ili jačinom plamena [197].

4.5. Temperatura supstrata i priprema površine

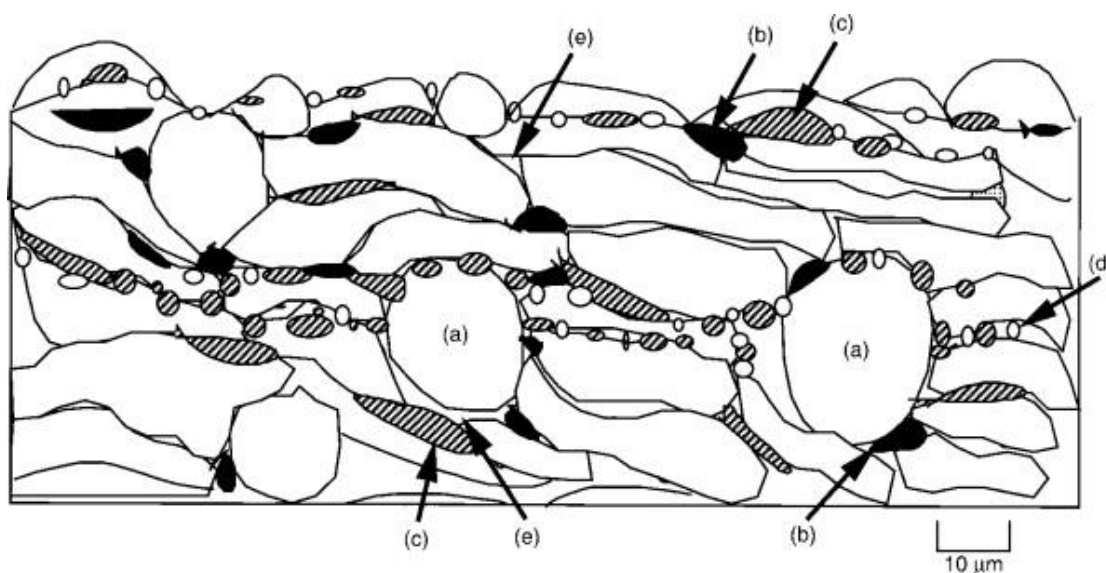
Temperatura podloge tijekom procesa plamenog nastrcavanja značajno utječe na kvalitetu veze između prevlake i supstrata, kao i na mikrostrukturna svojstva taloženog sloja. Iako se u plamenskom nastrcavanju prevlake formiraju pretežno mehaničkim sidrenjem [11,198], toplinski uvjeti na površini podloge imaju važnu ulogu u ponašanju čestica pri sudaru, deformaciji i očvršćivanju. Slika 4.9. prikazuje pojednostavljeni proces formiranja sloja.



Slika 4.9. Proces formiranja sloja [199]

Primjenjuje se predgrijavanje podloge, u rasponu od 100 do 250 °C [11,200], čime se smanjuje temperaturna razlika između toplih čestica i hladnog supstrata. Temperaturna homogenizacija pridonosi boljoj deformaciji kapljica i povećava stupanj adhezije te se ujedno smanjuje rizik od stvaranja toplinski induciranih pukotina, jer toplinski šok između podloge i taloženih čestica postaje manje izražen [201]. Također, predgrijavanje smanjuje rizik od stvaranja kondenzirane vlage na površini, što bi u protivnom moglo rezultirati stvaranjem nepoželjnih oksida ili poremećajem međusloja [202].

Značajna temperaturna razlika često dovodi do pucanja prevlake. Metali visoke toplinske vodljivosti kao npr. bakar ($\lambda = 413 \text{ W/mk}$) ili aluminij ($\lambda = 237 \text{ W/mk}$) [203] brzo odvođuju toplinu, pa je predgrijavanje korisno za sprječavanje stvaranja termalnih naprezanja. Dok titan ($\lambda = 24.5 \text{ W/mk}$), kao podloga, ima relativno nisku toplinsku vodljivost i visoku reaktivnost na povišenim temperaturama pa se predgrijavanje koristi prvenstveno kako bi se izbjegla oksidacija te poboljšala prionjivost [200]. To dolazi do većeg izražaja u metodama kao što je plazma naštrcavanje koje postižu značajno više temperature te će uzročno-posljedične veze biti detaljnije opisane u nastavku.



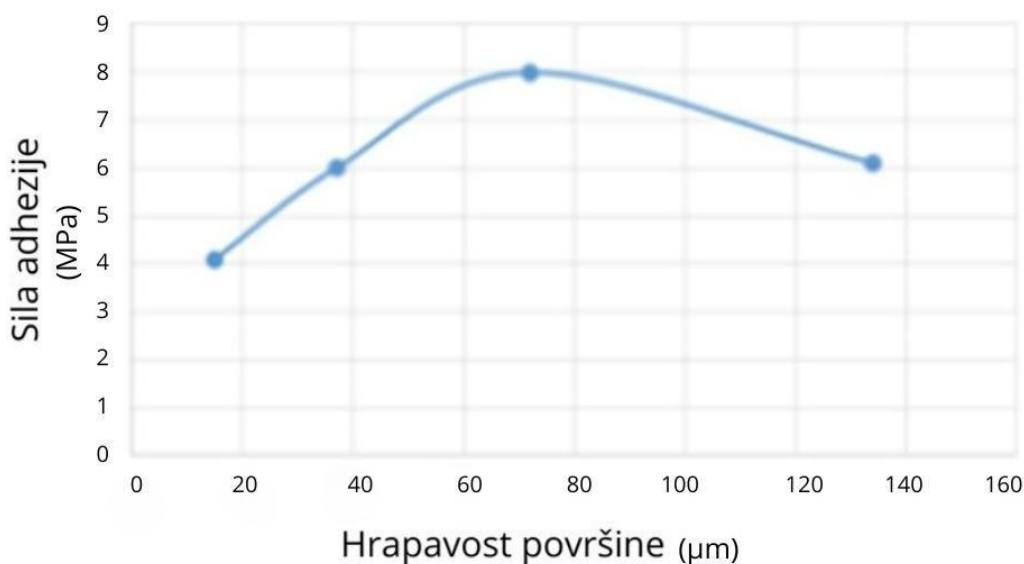
Slika 4.10. Tipična mikrostruktura sloja. a) Neotopljene čestice. b) Oksidi. c) Nečistoće. d) Fine čestice. e) Poroznosti [200]

Cilj pripreme površine je uklanjanje onečišćenja (ulja, masti, korozijskih produkata), uklanjanje pasivnih slojeva (oksida) te stvaranje odgovarajuće hrapavosti koja omogućava mehaničko sidrenje čestica [204]. Mehaničke metode poput pjeskarenja (najčešće s Al_2O_3 ili SiC abrazivima) koriste se za postizanje željene hrapavosti (R_a), pri čemu optimalna vrijednost ovisi o veličini čestica praha, vrsti podloge i očekivanim opterećenjima prevlake. Slika 4.10. predstavlja tipičnu mikrostrukutru sloja koja je često, unatoč pripremi te ciljanom odabiru parametara i materijala, sadrži okside, nečistoće, poroznosti i druge nesavršenosti.

Učinkovitost prijanjanja značajno opada ukoliko površina nije adekvatno pripremljena. Glatke, oksidirane ili kontaminirane površine rezultiraju slabom adhezijom, povećanom poroznošću i smanjenom dugoročnom stabilnošću prevlake [10,205-207]. Osim pjeskarenja,

završno odmašćivanje otapalima poput acetona ili izopropanola standardna je praksa neposredno prije naštrcavanja [192,208].

Setyawan i sur. [209] su istraživali idealnu hrapavost za nanošenje aluminijskih slojeva metodom eletrolučnog naštrcavanja. Slika 4.11. prikazuje odnos između hrapavosti površine supstrata i čvrstoće prijanjanja (adhesion strength) aluminijske prevlake. Graf jasno pokazuje da se čvrstoća prijanjanja povećava s porastom hrapavosti površine do određene točke, nakon čega počinje opadati pri prekomjerno visokoj hrapavosti. To se može prepisati tome što je dominantni mehanizam vezivanja između prevlake i supstrata mehaničko preklapanje (*engl. mechanical interlocking*). To rezultira time da veća hrapavost stvara više "udubljenja" za infiltraciju i mehaničko sidrenje, ali prevelika hrapavost može smanjiti čvrstoću veze jer preduboka udubljenja mogu dovesti do nedovoljno dobrog kontakta između površine i čestica te infiltracije nečistoća i oksida u praznine između supstrata i sloja.



Slika 4.11. Ovisnost sile adhezije o hrapavosti površine [209]

4.6. Veličina i morfologija praha

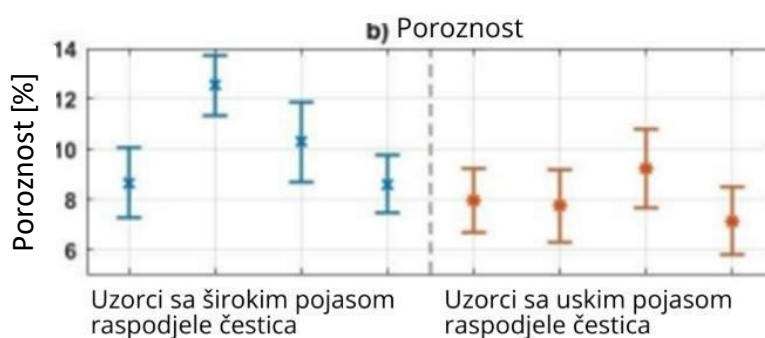
Veličina i morfologija praha koji se koristi u plamenskom naštrcavanju izravno utječu na efikasnost taloženja, kvalitetu prevlake te njezina mehanička i funkcionalna svojstva. U kontekstu veličine čestica, optimalni raspon za plamensko naštrcavanje obično se kreće između 20 i 70 μm [210-211]. Čestice manje od približno 20 μm često se prekomjerno zagrijavaju, što može dovesti do njihovog potpunog isparavanja ili stvaranja oksida tijekom leta [211]. Osim toga, vrlo fine čestice sklone su raspršivanju izvan glavnog mlaza, što rezultira nižim stupnjem iskorištenja materijala i povećanom poroznošću prevlake. Suprotno tome, veće čestice (iznad 100 μm) teže se u potpunosti rastaljuju tijekom prolaska kroz plamen [210]. Nedovoljno rastaljene čestice pri udaru na podlogu formiraju kapljice s lošom adhezijom i slabom kohezivnom vezom s okolnim materijalom, što rezultira heterogenom mikrostrukturom prevlake.

Osim same veličine, morfologija čestica ima značajan utjecaj na ponašanje praha u mlazu i konačnu strukturu prevlake. Sferične čestice, koje se najčešće dobivaju plinskom atomizacijom, karakteriziraju dobra protočnost i predvidiva distribucija brzine u plamenu. Njihov oblik omogućava ujednačeno taljenje i bolju kontrolu nad taloženjem [210]. Nasuprot tome, nepravilno oblikovane ili porozne čestice imaju neravnomjernu raspodjelu mase i površinske energije, što može uzrokovati varijacije u zagrijavanju, taljenju i ponašanju pri udaru u podlogu. Takve čestice mogu povećati hrapavost i poroznost prevlake te doprinijeti lokalnim mehaničkim slabostima.

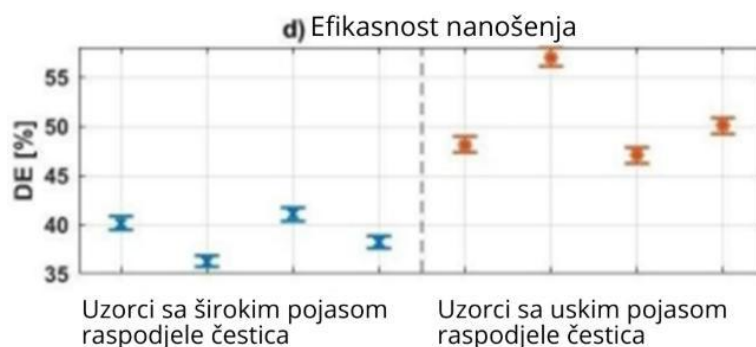
Distribucija veličine čestica (*engl. Particle Size Distribution – PSD*) također je važan parametar. Preširoka distribucija dovodi do neujednačenog taljenja i različitih faza kapljica unutar istog sloja, dok usko distribuirane čestice omogućuju veću kontrolu procesa i homogenost strukture. Odabir optimalne distribucije ovisi o željenim svojstvima prevlake, vrsti podloge te konfiguraciji korištene opreme [212].

Hudomalj i sur. [212] su istraživali problem slabe ponovljivosti karakteristika prevlaka dobivenih postupkom atmosferskog plamenog naštrecavanja, unatoč korištenju istih procesnih parametara. Kako bi se poboljšala ponovljivost, autori su se fokusirali na utjecaj širine raspodjele veličine čestica (PSD) praha. Koristili su prah cirkonijevog oksida stabiliziranog itrijem (YSZ) te usporedili prevlake dobivene originalnim prahom sa širokim PSD-om i istim prahom s užim PSD-om, pri čemu je srednja veličina čestica ostala ista. Mjerili su debljinu, poroznost, mikrotvrdoću i učinkovitost taloženja (DE) prevlaka

Rezultati su pokazali da korištenje praha s užim PSD-om značajno poboljšava prosječne karakteristike prevlake i ponovljivost. Prevlake su imale manju poroznost, veću mikrotvrdoću, veću učinkovitost taloženja (DE) i posljedično veću debljinu u usporedbi s prevlakama dobivenim širokim PSD-om. Uz to, varijabilnost (neponovljivost) karakteristika (debljine, mikrotvrdoće i poroznosti) između serija naštrecavanja bila je manja kod korištenja užeg PSD-a. Poboljšanje se objašnjava dosljednijom distribucijom brzina i temperatura čestica pri udaru, te manjom sklonošću praha segregaciji, što rezultira dosljednijim doziranjem praha. Slike 4.12. i 4.13. prikazuju gore spomenute rezultate.



Slika 4.12. Ovisnost raspodjele čestica i poroznosti [212]



Slika 4.13. Ovisnost raspodjele čestica i efikasnosti nanošenja [212]

Zaključno, izbor čestica s prikladnom veličinom i morfologijom od presudne je važnosti za optimizaciju procesa plamenskog naštrecavanja. Ovi parametri ne utječu samo na efikasnost procesa i iskorištenje materijala, već i na strukturu, mehaničku čvrstoću, gustoću, hrapavost i dugoročnu stabilnost prevlake.

5. Pregled korištenih materijala

5.1. Metalne prevlake

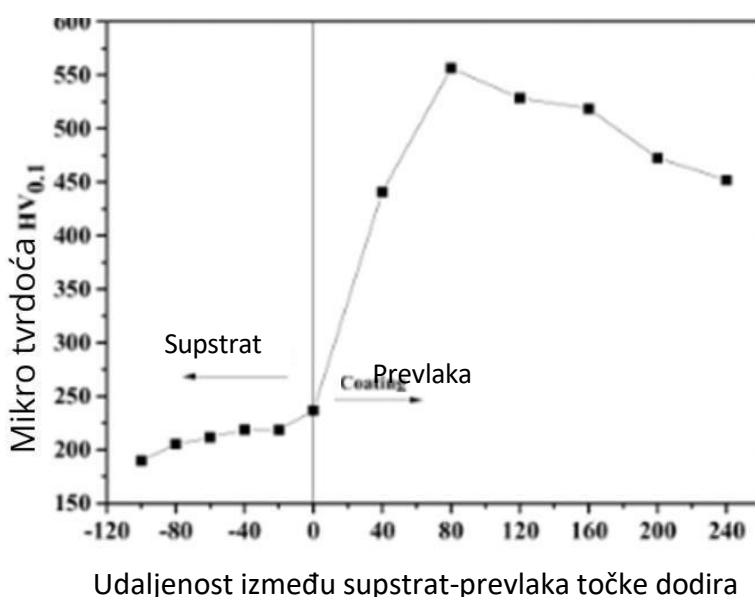
Metalne prevlake u postupcima toplinskog naštrecavanja imaju ključnu ulogu u poboljšanju površinskih svojstava kao što su otpornost na koroziju, habanje, električna vodljivost i toplinska zaštita. Najčešće korišteni metali i legure uključuju čiste metale (npr. aluminij, cink, molibden) i metalne legure (npr. *NiCr*, *CoCr*, *FeCrAl*). Iako metalne prevlake predstavljaju standard u tehnologiji nanošenja potrebno je pažljivo odrediti parametre kako bi se izbjegla oksidacija tokom naštrecavanja te niska poroznost i adhezija.

Yung i sur. [213] su proučavali sposobnosti tri različit toplinski nanosenih prevlaka – čistog aluminija (*Al*), legure cinka i aluminija (*ZnAl*) i legure Inconel 625 u zaštiti podloge nehrđajućeg čelika 304L (SS304L) od korozije u slanim okruženjima. Prevlake od *Al* i *ZnAl* legure nanoseni su metodom Twin Wire Arc Thermal Spray (TWAS), dok je prevlaka od legure Inconel 625 nanosen metodom HVOF metodom. Prije naštrecavanja, SS304L podloga je pjeskarena u svrhu uklanjanja hrđe i poboljšanja adhezije. Provedene su dvije vrste korozijskih testova: uranjanje u 3.5 mas. % vodenu otopinu *NaCl*-a na sobnoj temperaturi i test s depozicijom 0.025 g/cm^2 *NaCl*-a u kontroliranom okruženju pri 80 °C i 80% relativne vlažnosti, oba u trajanju od 1000 sati. Osim korozijskih testova, prevlake su karakterizirane prije i poslije korozije koristeći mjerenje adhezije, tvrdoće, poroznosti, analiziranjem površine i presjeka (SEM / EDS) te analizom kristalnih struktura (XRD).

Na temelju rezultata Inconel 625 je tehnički najprikladnije rješenje za anti-korozijsku zaštitu u okruženjima koja sadrže klor. Metoda HVOF naštrecavanja rezultirala je najvećom adhezijom i tvrdoćom prevlaka u usporedbi s *Al* i *ZnAl* nanesenim lučnim naštrecavanjem. Najvažnije, u testu s depozicijom *NaCl*-a (na višoj temperaturi i vlažnosti), Inconel 625 je pokazao najnižu stopu korozije (0.8389 mm/god) te za razliku od *Al* i *ZnAl* koji su pokazali jasne znakove dealminacije, nije delaminirao, čime je zadržao svoj integritet tijekom dugotrajne izloženosti. Ipak, uzimajući u obzir troškove naštrecavanja sloja (HVOF < > TWAS), autori zaključuju da bi *ZnAl* prevlaka mogla biti prikladniji kandidat za ovu primjenu.

Idir i sur. [214] su istraživali mehanička svojstva toplinski nanesenih prevlaka – konkretno $X6CrNi18-8$ nehrđajućeg čelika i Molibdena (Mo) – nanesenih tehnikom elektrolučnog toplinskog naštrcavanja (*engl. arc spraying*) na podloge od mekog čelika ($0.14\% C$, $0.05\% Si$, $1.2\% Mn$, $0.11\% P$, $0.27\% S$). Toplinski prskane prevlake inherentno imaju lamelarnu mikrostrukturu, poroznost i mogu sadržavati neotopljene čestice i okside. Rad se bavio utjecajem ovih nedostataka na mehanička svojstva. Pokazali su da mikrostruktura i defekti (poroznost) značajno utječu na rezultate udarnog testa, dok integritet sučelja između prevlaka i podloge utječe na ukupno istezanje. Na primjer, Mo prevlaka je imala kompaktniju i homogeniju mikrostrukturu, što je rezultiralo većom udarnom otpornošću, dok je nehrđajući čelik $X6CrNi18-8$ imao kompleksnije sučelje, što je povezano s većim ukupnim istezanjem.

Ndumia i sur.[215] istraživali su utjecaj toplinske obrade na mikrostrukturu i svojstva trošenja toplinski nanese prevlake od $FeCrAl$ i Al na podlogu od niskougljičnog čelika, primjenom tehnike elektrolučnog toplinskog naštrcavanja (*engl. arc spraying*). Na nižim temperaturama ($\leq 500^{\circ}C$), toplinska obrada je neznatno smanjila poroznost dok na višim temperaturama ($\geq 500^{\circ}C$), toplinska obrada uzrokuje difuziju elemenata i formiranje $FeAl$ intermetalnih spojeva, što utječe na tvrdoću i otpornost na trošenje. Najveća vlačna čvrstoća postignuta je na $300^{\circ}C$ (37.5 MPa). Toplinska obrada općenito povećava tvrdoću (s fluktuacijama), posebno formiranjem tvrdih $FeAl$ intermetalnih spojeva (poput Fe_2Al_5). $FeAl$ spojevi su krhki, što rezultira lošijom otpornošću na trošenje u usporedbi s izvornom prevlakom, unatoč većoj tvrdoći na višim temperaturama. Zaključili su da izvorna prevlaka ima najbolju otpornost na trošenje. Na priloženoj slici 5.1. se jasno vidi ovisnost udaljenosti naštrcavanja, temperature naštrcavanja i mikrotvrdoće.



Slika 5.1. Veza između udaljenosti od supstrat-sloj točke dodira i mikrotvrdoće [215]

5.2. Keramičke prevlake

Keramički i cermetni materijali zauzimaju važno mjesto u inženjerstvu površina. Keramike su anorganski, nekovinski materijali visoke tvrdoće, kemijske inertnosti i otpornosti na toplinu, no često su krhke. Cermeti, kao kompoziti keramičkih i metalnih faza, kombiniraju otpornost na habanje i toplinsku stabilnost keramike s boljom žilavošću i prionjivošću metala. Ova kombinacija čini ih pogodnima za zaštitne i funkcionalne prevlake koje se nanose tehnikama toplinskog naštrecavanja.

Keramičke prevlake uključuju materijale poput aluminijevog oksida (Al_2O_3), cirkonijevog oksida (ZrO_2), kromovog oksida (Cr_2O_3), titanijevog oksida (TiO_2) i drugih. Njihova glavna prednost leži u vrlo visokoj tvrdoći, kemijskoj inertnosti i stabilnosti na visokim temperaturama [216,217]. Zbog visokih tališta, keramički materijali se nanose uglavnom tehnikama visoke toplinske energije, poput atmosferskog ili vakuumskog plazma naštrecavanja te detonacijskog naštrecavanja [218-220]. Njihova mikrostruktura često sadrži određeni stupanj poroznosti i mikro-pukotina, što može utjecati na mehaničku čvrstoću, ali se kontrolira parametrima naštrecavanja ili naknadnom obradom. Keramičke prevlake nalaze primjenu kao toplinske barijere (npr. YSZ – itrijem stabilizirani cirkonij) na turbinskim komponentama [221], kao zaštita od kemijskih napada u reaktorima, te kao bioaktivni slojevi na implantatima (npr. hidroksiapatit).

Mathew i sur [222]. su koristili postupak atmosferskog plazma naštrecavanja (*engl. atmospheric plasma spraying*). Nanosili su slojeve od čistog aluminijevog oksida (Al_2O_3) i kompozitne slojeve aluminijevog oksida s grafitom (Al_2O_3 -graphite) na čeličnu podlogu (AISI 304L). Glavni cilj bio je istražiti kako dodatak grafita i promjena temperature plazme utječu na tribološka svojstva (trenje i trošenje) slojeva. Varirali su snagu struje u plazma gorioniku koja je direktno povezana sa samom temperaturom te su ispitivali slojeve nanosene pri 180 A, 200 A i 220 A. To je odgovaralo različitim razinama snage gorionika (~36 kW do ~43 kW) i prosječnim temperaturama plazme (~3380 K do ~3485 K).

Općenito, slojevi aluminijevog oksida s grafitom pokazali su znatno niže koeficijente trenja u usporedbi s čistim Al_2O_3 slojevima pod uvjetima suhog klizanja. Dok je koeficijent trenja za Al_2O_3 -grafit slojeve pokazao nepravilan trend s promjenom snage, najniža brzina trošenja (*engl. normalized wear rate*) za kompozitne slojeve Al_2O_3 -grafit postignuta je pri najvišoj snazi gorionika (220 A). To je objašnjeno činjenicom da veća snaga gorionika dovodi do veće temperature plazme, što rezultira većim stupnjem taljenja čestica praha. Bolje taljenje čestica poboljšava kontakt i vezu između pojedinačnih kapljica (*engl. splats*) prilikom taloženja, smanjujući količinu mikropora na granicama kapljica i stvarajući kompaktniju strukturu. Tribološka mjerenja s određena s tribometrom (*ball-on-flat* konfiguracija, UMT-2 CETR, Campbell). Količina uklonjenog materijala s prevlaka nakon tribološkog ispitivanja analizirana je pomoću 3D optičkog interferometra bijele svjetlosti (*Counter GT-K0, Bruker*).

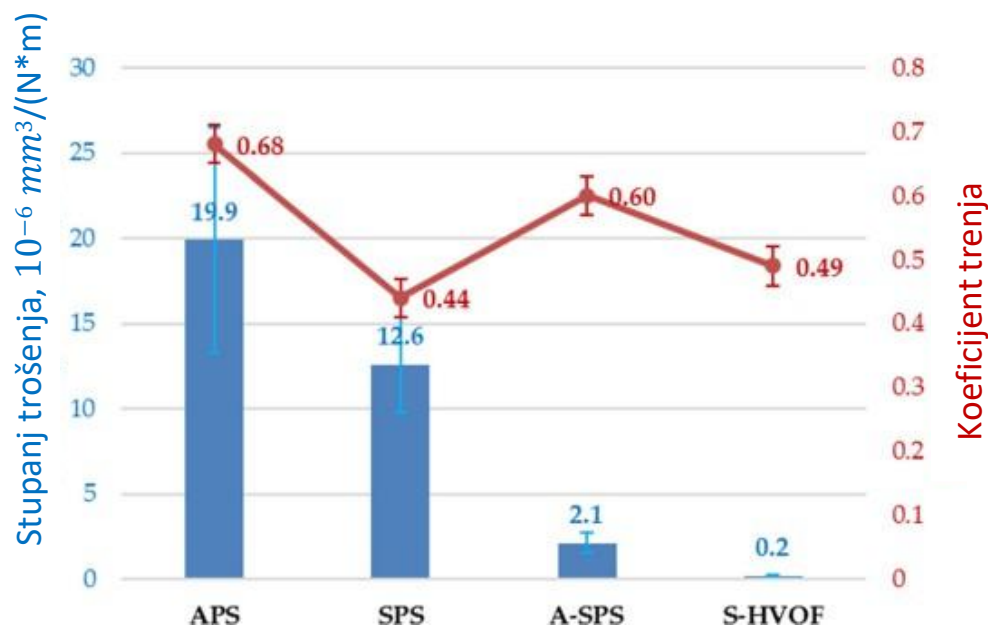
Michalak i sur [223]. uspoređivali mikrostrukturu i tribološka svojstva (ponašanje pri trošenju i koeficijent trenja) prevlaka od aluminijevog oksida (Al_2O_3) nanosenih pomoću četiri različite tehnike termalnog naštrecavanja:

- Konvencionalno atmosfersko plazma naštrecavanja (*engl. atmospheric plasma spraying – APS*)
- Plazma naštrecavanje iz suspenzije (*engl. suspension plasma spraying - SPS*)
- Aksijalno plazma naštrecavanje iz suspenzije (*engl. axial-suspension plasma spraying - A-SPS*)

- Visoko-brzinsko naštrecavanje iz suspenziju s pomoću kisika i goriva (*engl. suspension high-velocity oxy-fuel spraying - S-HVOF*)

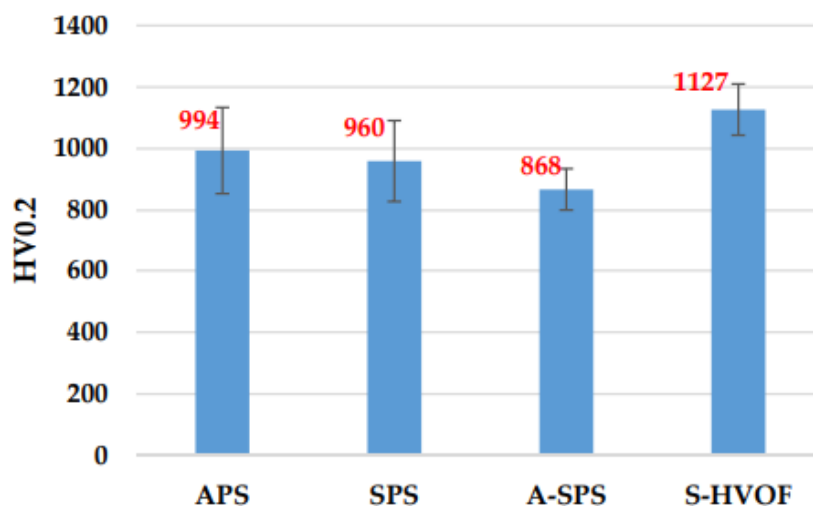
Cilj je bio istražiti kako različiti postupci, korišteni materijali (prah vs suspenzije) i način ubrizgavanja utječu na strukturu i otpornost prevlaka na trošenje pod uvjetima suhog klizanja

Slika 5.2. prikazuje da prevlaka nanescena postupkom S-HVOF pokazuje superiornu otpornost na trošenje. Brzina trošenja je iznosila $0.2 \pm 0.04 \text{ mm}^3 \times 10^{-6}/(\text{Nm})$ što je za red veličine niža od prevlaka nanesenih A-SPS postupkom, i gotovo dva reda veličine niža od prevlaka nanesenih konvencionalnim APS postupkom.



Slika 5.2. Trošenje i faktor trenja za različite metode naštrecavanja aluminijskog praha [223]

Dobra svojstva S-HVOF prevlake proizlaze uglavnom iz njezine najveće tvrdoće (prosječna vrijednost od 1127 HV0.2) u usporedbi s drugim uzorcima, slika 5.3.. Osim tvrdoće, ključni razlozi uključuju i mikrostrukturne značajke. S-HVOF prevlaka imala je najgušću i najhomogeniju mikrostrukturu s najnižim udjelom poroznosti, 4 vol.%.



Slika 5.3. Tvrdća nanešenog Al_2O_3 [223]

5.3. Biokompatibilne prevlake

Biokompatibilne i biomedicinske prevlake primjenjuju se u medicinskoj industriji, prvenstveno za poboljšanje osjetljivih svojstava implantabilnih pomagala kao što su zubni implantati, ortopedske proteze i umjetni zglobovi [224-225]. Cilj ovih prevlaka je osigurati dobru biokompatibilnost, poboljšati osteokonduktivnost, spriječiti koroziju metalne podloge te osigurati dugoročnu stabilnost i integraciju s okolnim biološkim tkivom.

Najčešće korišteni materijal u ovoj skupini je hidroksiapatit ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$), keramika koja je kemijski i strukturno slična anorganskoj komponenti ljudske kosti [226-228]. Osim hidroksiapatita, koriste se i druge kalcij-fosfatne keramike, kao i bioinertni oksidi poput titanijevog oksida (TiO_2) i cirkonijevog oksida (ZrO_2), koji pružaju dobru otpornost na koroziju i trošenje bez izazivanja negativne imunološke reakcije [229-231]. U novije vrijeme istražuju se i antibakterijski dodaci poput srebra (Ag) ili cinkovih spojeva, koji se mogu integrirati u osnovnu prevlaku radi smanjenja rizika od infekcija [232-234].

Biomedicinske prevlake primjenjuju se prvenstveno na titanske i legirane titanske implantate, zbog njihove dobre mehaničke kompatibilnosti s ljudskom kosti [232,235]. Osim ortopedskih i dentalnih primjena, razvijaju se i prevlake za stente, spinalne uređaje, pa čak i biosenzore, gdje biokompatibilnost i funkcionalna stabilnost imaju presudnu ulogu [236-238].

Levingstone i sur. [16] su proveli studiju kako bi istražili simultane učinke parametara plazma naštrecavanja na prevlake od hidroksiapatita (HA). Procjenjivali su kako variranje pet procesnih parametara utječe na hrapavost, kristaliničnost i čistoću prevlaka. Parametri koji su varirani su: struja (engl. *Current* – A), protok plina (engl. *Gas flow rate* – B), brzina dodavanja praha (engl. *Powder feed rate* – C), udaljenost naštrecavanja (engl. *Spray distance* – D) i protok nosivog plina (engl. *Carrier gas flow* – E). Za svaki parametar su odabrane dvije razine (niska i visoka).

Parametri procesa plazma naštrecavanja utječu prvenstveno na stupanj taljenja čestica unutar plazma mlaza i na brzinu kojom čestice udaraju o podlogu. Najviša kristaliničnost (87.6 %) postignuta je pri visokoj struji, niskoj udaljenosti naštrecavanja i niskom protoku nosivog plina. Visoka struja uzrokuje povećanje temperature čestica i podloge, što dovodi do niske brzine hlađenja čestica i omogućuje rekristalizaciju amorfne faze. Također, pri visokoj struji se taloži

veća količina većih čestica HA, koje sadrže više netopljenog kristalnog materijala. Niska udaljenost naštrcavanja rezultira kraćim vremenom zadržavanja čestica u plazma mlazu (manje taljenja), ali povećava temperaturu podloge jer je bliže mlazu te tako potiče rekristalizaciju. Nizak protok nosivog plina znači da čestice ne ulaze u najtopliji centar mlaza, pa se manje tale.

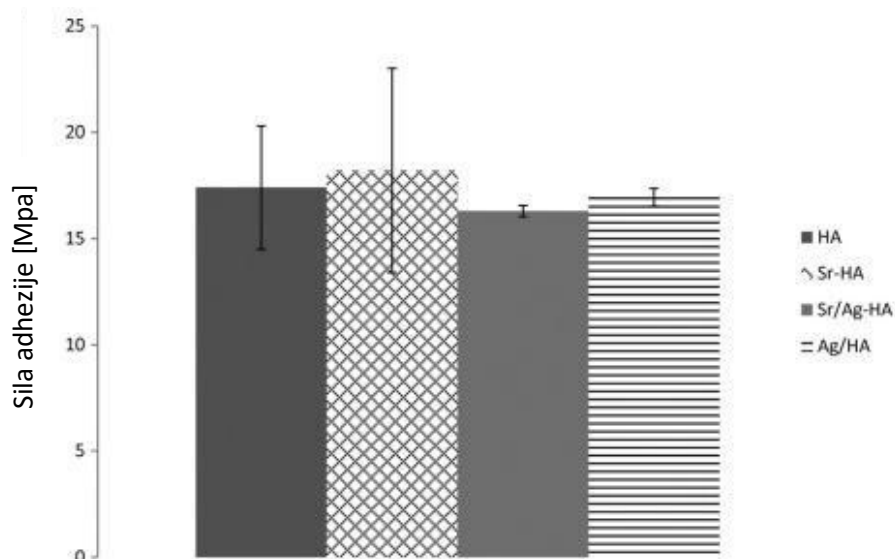
Najviša čistoća (99.4 %) postignuta je pri niskoj brzini dodavanja praha, niskoj udaljenosti naštrcavanja i niskom protoku nosivog plina. Visoka čistoća rezultat je niskih temperatura čestica. Niska brzina dodavanja praha znači da manje čestica hladi plazmu, pa temperatura plazme može biti viša, ali ukupno zagrijavanje pojedinačne čestice je manje. Niska udaljenost naštrcavanja rezultira s kraćim vremenom izloženosti čestica visokoj temperaturi plazme dok nizak protok nosivog plina znači da čestice zaobilaze najtopliji dio plazma mlaza. Ovi uvjeti minimiziraju termalnu razgradnju HA u manje stabilne faze kalcijevog fosfata, čime se postiže visoka čistoća. Postizanje visoke kristalčnosti i čistoće je iznimno važno za stabilnost i dugotrajnost HA prevlaka na medicinskim implantatima. Amorfne prevlake se brzo otapaju, dok prevlake s visokom kristalčnošću imaju nižu stopu otapanja i generalno su stabilnije *in vivo* [239].

Fielding i sur. [240] su istraživali učinak dodavanja srebra (*Ag*) i stroncija (*Sr*) prevlakama od hidroksiapatita (*HA*) nanesenim tehnikom plazma naštrcavanja na titanske supstrate. Glavni cilj bio je razviti prevlaku za medicinske implantate koja ima poboljšana antimikrobna svojstva ali istovremeno zadržava dobru interakciju sa stanicama kosti (biokompatibilnost). Također se provjeravao utjecaj dopanata na fazu prevlake i mehaničku stabilnost (čvrstoću prijanjanja). Testirana su četiri tipa uzoraka s različitim prevlakama:

- Čisti titanski supstrat (implicitno kao kontrola za mehanička svojstva)
- Prevlaka od HA dopirana s 2 % (tež.) Ag_2O (označena kao Ag-HA)
- Prevlaka od HA dopirana s 1 % (tež.) SrO (označena kao Sr-HA)
- Prevlaka od HA dopirana s kombinacijom 2 % (tež.) Ag_2O i 1 % (tež.) SrO (označena kao Sr/Ag-HA).

Parametri samog procesa plazma naštrcavanja bili su fiksni, temeljeni na prethodnoj studiji [241].

Iz slike 5.5. se može zaključiti da kompozitna prevlaka dopirana kombinacijom Sr/Ag (Sr/Ag-HA) pokazuje najbolje sveukupne performanse, uspješno kombinirajući antimikrobnu učinkovitost s biokompatibilnošću. Imala je visoku antimikrobnu aktivnost, pokazujući gotovo potpuno uništenje bakterija (*lat. Pseudomonas aeruginosa*) nakon 24 sat, slično kao prevlaka samo sa srebrom (Ag-HA) i značajno bolje od čistog HA ili Sr-HA. Dodavanje dopanata nije značajno utjecalo na čvrstoću prijanjanja prevlake na podlogu, koja je u svim slučajevima bila iznad zahtijevanih 16 MPa. Faza i kristaliničnost prevlaka također su ostale visoke, s minimalnim sadržajem neželjenih faza.



Slika 5.5. Sila adhezije ovisno o supstratu [240]

Antimikrobni učinak postignut je zahvaljujući srebru (Ag), čiji se ioni (Ag^+) otpuštaju iz prevlake i djeluju toksično na bakterijske stanice oštećujući njihove komponente. Međutim, srebro (Ag) je samo po sebi potencijalno citotoksično za stanice kosti, negativno utječući na njihov rast i diferencijaciju. Ag^+ ioni mogu ometati funkciju ključnih staničnih enzima [242-243]. Stroncij (Sr) ima pozitivan učinak na stanice kosti, potičući njihovo razmnožavanje i diferencijaciju, čime se podržava stvaranje nove kosti. Ključno je što je stroncij pokazao sposobnost ublažavanja ili poništavanja negativnih citotoksičnih efekata srebra [244]

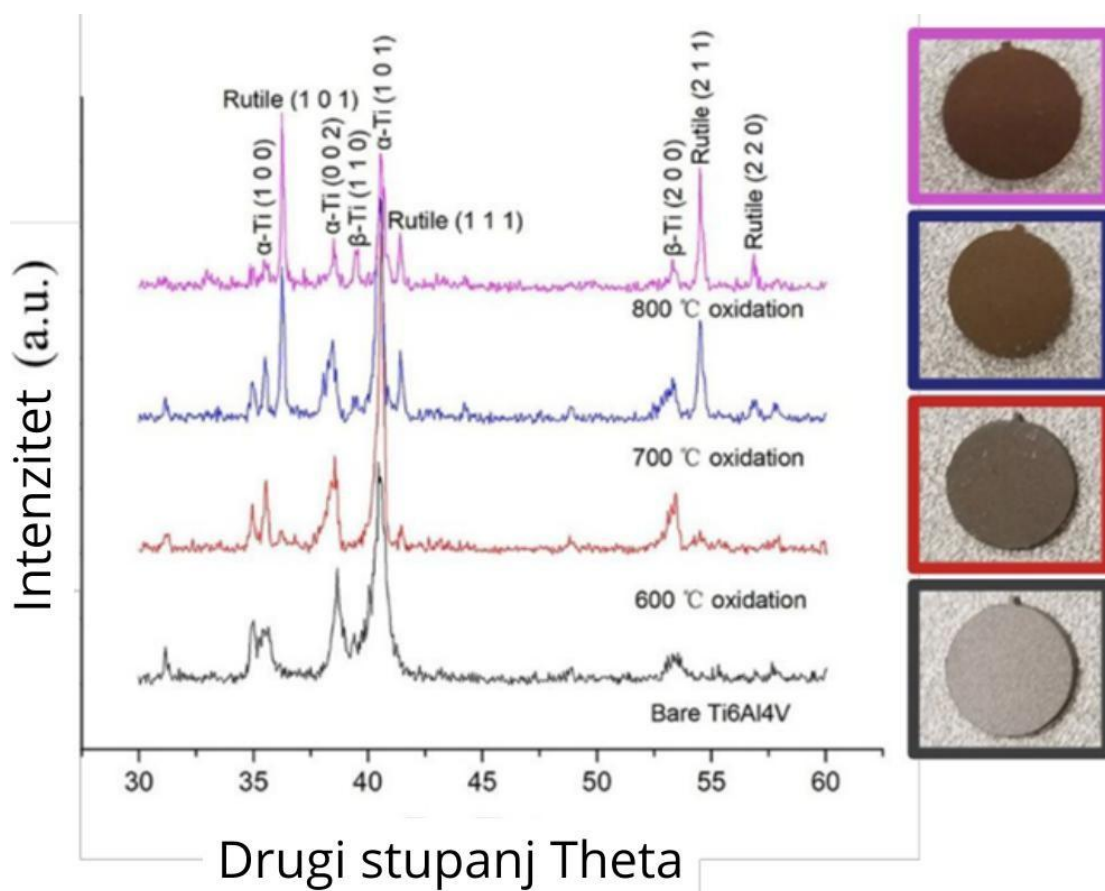
Bose i sur. [245] su se fokusirali na poboljšanje stabilnosti plazma-raspršenih prevlaka hidroksiapatita (HA) na leguri $Ti6Al4V$, za upotrebu u ortopedskim implantatima. Glavni pristup bio je stvaranje sloja titanijevog oksida (TiO_2) na površini $Ti6Al4V$ supstrata putem toplinske oksidacije prije nanošenja HA prevlake. Cilj je bio optimizirati ovaj oksidni sloj kako bi se povećala kristaliničnost plazma prevlake i poboljšala adhezijska čvrstoća. Također su istraživali utjecaj dodataka MgO i SiO_2 na biološka svojstva HA prevlaka. Uspoređene su čiste plazma-raspršene HA prevlake s prevlakama koje su sadržavale dodatke 0.5% (tež.) SiO_2 i 1% (tež.) MgO ($MgO/SiO_2 - HA$). Dodaci su ispitani na supstratima s optimiziranim oksidnim slojem (800 °C). Za nanošenje prevlaka hidroksiapatita korišten je sustav indukcijskog radiofrekvencijskog plazma naštrecavanja (*engl. Induction RF Plasma-spray system*) sa supersoničkom mlaznicom i aksijalnim sustavom za dodavanje praha

Temperatura toplinske oksidacije $Ti6Al4V$ supstrata je varirana u trajanju od 10 minuta.

- 600 °C
- 700 °C
- 800 °C

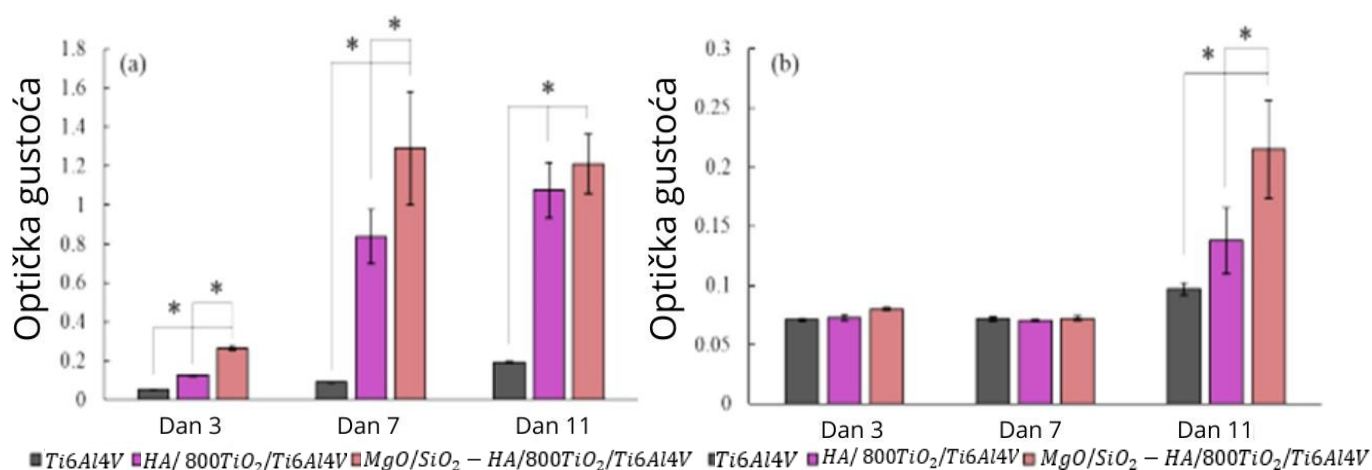
Za poboljšanje kristalitičnosti i adhezijske čvrstoće HA prevlake, toplinska oksidacija $Ti6Al4V$ supstrata na 800 °C prije nanošenja prevlake pokazala se najefikasnijom. Zagrijavanje na 800 °C stvara oksidni sloj na $Ti6Al4V$. Prema slici 5.6. se vidi da se sloj primarno sastoji od rutilne faze TiO_2 koja dominira na višim temperaturama oksidacije (700 °C i 800 °C). Rutilna faza, koja je stabilnija na visokim temperaturama [246-247], djeluje kao toplinska barijera tijekom procesa plazma naštrecavanja. Ova barijera smanjuje brzinu hlađenja otopljenih HA čestica koje se talože na supstrat, čime se omogućuje bolja kristalizacija HA. Posljedično, kristalitičnost HA prevlake se povećava (sa 64% na 75% pri 800 °C u usporedbi s 600 °C ili

bez oksidacije). Također su prepoznali da veća kristalitičnost dovodi do smanjene brzine otapanja prevlake u simuliranim tjelesnim tekućinama (manje otpuštanje Ca^{2+} iona).



Slika 5.6. Difrakcija x-zraka *Ti6Al4V* i oksidnih slojeva pri 600 °C, 700 °C, 800 °C. Porast rutilne faze porastom oksidacije [245]

Iz slike 5.7. je vidljivo da za poboljšanje bioloških svojstava (proliferacija i diferencijacija osteoblasta, te oseointegracija *in vivo*), dodatak MgO i SiO_2 u HA prevlaku je bio najbolje rješenje. Iako dodaci MgO i SiO_2 imaju zanemariv utjecaj na kristalitičnost i adhezijsku čvrstoću plazma-raspršene HA prevlake, oni značajno poboljšavaju biološka svojstva. *In vitro* studije su pokazale da prisutnost MgO i SiO_2 pospješuje proliferaciju i diferencijaciju osteoblasta. *In vivo* testiranja na modelu glodavaca su potvrdila da MgO/SiO_2 HA prevlake značajno poboljšavaju oseointegraciju i mineralizaciju kosti u usporedbi s čistom HA prevlakom i neprevučeni *Ti6Al4V*. Ovo poboljšanje bioloških svojstava ključno je za bržu i bolju integraciju implantata s okolnim tkivom.



Slika 5.7. Poboljšanje stvaranja stanica osteoblasta pri različitim nanešenim slojevima [245]

5.4. Polimerne i kompozitne prevlake

Polimerne i kompozitne prevlake u okviru tehnologije toplinskog naštrcavanja predstavljaju specifičan segment koji se koristi u aplikacijama gdje je potrebna niska masa, kemijska inertnost, otpornost na koroziju i električna izolacija [248-250]. Iako su tradicionalni postupci toplinskog naštrcavanja uglavnom usmjereni na metalne i keramičke materijale, napredak u razvoju tehnologija poput hladnog naštrcavanja (*engl. Cold Spray*) [251] ili tekućeg naštrcavanja [250] omogućio je uspješno taloženje toplinski osjetljivih materijala, uključujući i polimere.

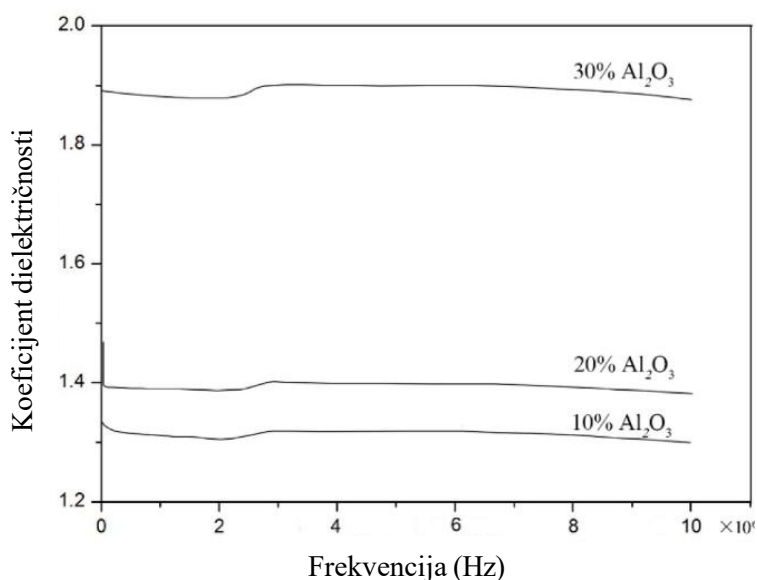
Polimerne prevlake, poput politetrafluoroetilena (PTFE), polietilena (PE) i poliamida (PA) koriste se za postizanje niske površinske energije, dobre kemijske otpornosti i dielektričnih svojstava [252-255]. Zbog niske toplinske otpornosti ovih materijala, konvencionalne metode naštrcavanja visoke temperature poput plazma naštrcavanja nisu prikladne. Temperatura čestica ili plina može biti iznad 1000 °C, što je daleko iznad točke razgradnje većine polimera (npr. PTFE se razgrađuje na oko 300 °C dok do potpune depolimerizacije dolazi pri 650 – 700 °C) [256-257]. Umjesto toga, koriste se metode hladnog naštrcavanja, elektrostatike i termoplastičnog naštrcavanja na bazi grijanih granula, gdje se osigurava taloženje bez razgradnje polimernih lanaca [258-259].

Kompozitne prevlake koje kombiniraju metalne ili keramičke faze s polimernom matricom dodatno proširuju područje primjene, osobito u sektorima gdje je potrebna kombinacija mehaničke čvrstoće i kemijske otpornosti. Tipični primjeri uključuju kompozite s matricom od epoksida ojačane česticama keramike (npr. Al_2O_3 , SiC), koji se koriste za zaštitu površina izloženih abraziji i koroziji [250,254].

Ključni parametri naštrcavanja za polimerne i kompozitne prevlake uključuju temperaturu podloge, brzinu čestica, tlak radnog plina i veličinu čestica, koji moraju biti pažljivo prilagođeni kako bi se postigla dobra prionjivost, homogena mikrostruktura i minimalna degradacija. Budući da se radi o materijalima s vrlo različitim toplinskim i mehaničkim svojstvima, interakcije između faza (npr. metal/polimer) zahtijevaju dodatna istraživanja u području međuplošnih veza, stresa pri hlađenju te dugotrajne stabilnosti u eksploatacijskim uvjetima [260-261].

Cairncross i sur. [254] su termalnim naštrecavanjem nanosili prevlake od čistog Nylon-11 i uspoređivali s prevlakom od kompozita Nylon-11/Si. Cilj istraživanja bio je usporediti procese formiranja prevlaka termalnim naštrecavanjem, uključujući odnose mikrostrukture, svojstava i procesnih parametara. Kao materijal za naštrecavanje korišten je čisti Nylon-11 i kompozitni prah sastavljen od Nylona-11 i 10 vol.% keramičke faze. Korištena tehnika naštrecavanja je HVOF naštrecavanje. Rad je uključivao razvoj matematičkih modela za predviđanje ubrzanja i zagrijavanja čestica Nylona-11 u HVOF mlazu te 3D model deformacije čestica (*engl. splatting*) i prijenosa topline pri udaru o podlogu. Predviđeni oblici deformiranih čestica pokazali su dobru kvalitativnu usklađenost s eksperimentalno promatranim oblicima, uključujući karakterističan oblik s jezgrom u središtu tankog diska. Kao dio istraživanja parametara, proučavan je utjecaj veličine čestica na disperziju i distribuciju, te utjecaj temperature podloge na adheziju prevlake. Količina keramičkog ojačanja u nanesenim prevlakama mjerena je TGA analizom (*engl. Thermo Gravimetric Analysis*) i iznosila je oko 5 vol.%, što ukazuje na gubitak od oko 50% ojačanja tijekom naštrecavanja. Optimalni rezultat s aspekta mehaničkih svojstava bila je poboljšana otpornost na trošenje postignuta s prevlakama koji su sadržavale višestruka keramička ojačanja

Zhou i sur. [250] su uspostavili proces za izradu čistih poliamidnih prevlaka i kompozitnih prevlaka poliamid-aluminijevog oksida korištenjem termalnog naštrecavanja tekućim plamenom (*engl. Liquid Flame Spray*). Naštrecavanje tekućim plamenom je metoda prevlačenja koja kombinira karakteristike plamenskog naštrecavanja s korištenjem tekućih prekursora ili suspenzija umjesto čvrstih praškova [262]. Tijekom procesa, tekući prekursori se raspršuju u plamen, gdje dolazi do njihove brze toplinske razgradnje, isparavanja i stvaranja nanočestica koje se zatim talože na podlogu. Cilj je bio proučiti utjecaj različitih parametara (poput masenog udjela poliamida i sadržaja aluminijevog oksida) na strukturu površine i presjeka prevlaka, te analizirati proces formiranja kompozitnih prevlaka. Također su karakterizirali dielektrična svojstva dobivenih kompozitnih prevlaka. Sa slike 5.8. se vidi da su kompozitne prevlake pokazale znatno bolja svojstva od čistih poliamidnih prevlaka. Kompozitne prevlake također pokazuju znatno bolja dielektrična svojstva s niskom dielektričnom konstantom između 1.4. i 1.9. To je postignuto kombinacijom faktora: sam proces naštrecavanja stvara pore koje smanjuju dielektrični koeficijent, dok dodatak aluminijevog oksida, osobito u većim udjelima poput 30%, poboljšava strukturu čineći prevlaku gušćom i s manje štetnih prolaznih rupica, što dodatno doprinosi učinkovitoj električnoj izolaciji.



Slika 5.8. Koeeficijent dielektričnosti poliamid/aluminij kompozita pri različitim udjelima aluminija [262]

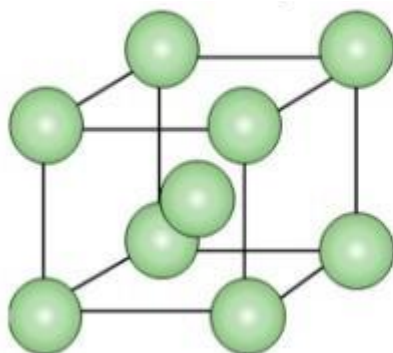
5.5. Visokoentropijske prevlake (HEA)

Visokoentropijske legure (*engl. High-Entropy Alloys - HEA*) su legure koje se sastoje od pet ili više metala u jednakim ili približno jednakim molarnim količinama (najčešća raspodjela, 5- 35%) [263]. Koncept je temeljen na hipotezi da bi visoka konfiguracijska entropija (raznolikija mogućnost rasporeda atoma u kristalnoj rešetki) značajno stabilizirala čvrstu fazu u odnosu na standardne intermetalne faze. U teoretskom smislu, visokoentropijske legure se spominju još od kasnog 18.stoljeća kada njemački znanstvenik i metalurgist Franz Karl Achard u svojim radovima razmatra kombinacije pet do sedam elemenata slične ekvimolarne mase u leguri [264]. Značajan razvoj i interes znanstvene zajednice kreće tek od 2004. godine kada su tajvanski znanstvenik Jien-Wei Yeh i njegovi tim razvili prvu „pravu“ visokoentropijsku leguru koja je na ekstremno visokoj temperaturi i tlaku stabilna te joj na taj način pronašli primjenu u vojnoj industriji i svemirskoj industriji [263]. S obzirom na kombinaciju raznolikih elemenata, svojstva visokoentropijske legure se bitno razlikuju od legura koje se baziraju na samo jednom ili dva elementa te ciljani odabir i primjena mogu dovesti do značajnih poboljšanja mehaničkih svojstava, korozijske otpornosti i toplinske stabilnosti.

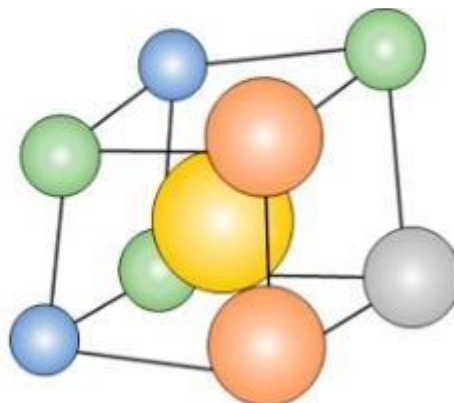
Visokoentropijske legure se često opisuju kroz četiri glavna efekta: visokoentropijski efekt, efekt značajnog izobličenja kristalne rešetke, efekt usporene difuzije i „koktel“ efekt [263].

- Visokoentropijski efekt - Proizlazi iz konfiguracijske entropije povezane s nasumičnim miješanjem više glavnih elemenata u gotovo jednakim molarnim omjerima. Ovaj efekt stabilizira faze čvrstih otopina (npr. plošno centriranu kubičnu (FCC), prostorno centriranu kubičnu (BCC) ili heksagonalnu rešetku(HCP)) umjesto intermetalnih spojeva, čak i pri nižim temperaturama [265].
- Efekt jakog izobličenja kristalne rešetke - Uključivanje više elemenata različitih atomskih veličina i elektronegativnosti uzrokuje jaka izobličenja u kristalnoj rešetki. Ovo izobličenje remeti periodičnost rešetke, stvarajući lokalizirana polja naprezanja koja značajno utječu na mehanička, toplinska i elektronička svojstva. Efekt izobličenja rešetke povećava čvrstoću čvrste otopine, otežava kretanje dislokacija i doprinosi jedinstvenim mehanizmima deformacije uočenim u HEA-ima [266].
- Efekt usporene difuzije - Pokazuju usporenu difuzijsku kinetiku zbog kompleksne kombinacije elementa. Prisutnost više elemenata s različitim brzinama difuzije stvara energetske barijere koje otežavaju atomsku pokretljivost. Ovaj je efekt posebno koristan za primjene na visokim temperaturama, jer odgađa fazne transformacije, rast zrna i pojave granulacije, čime se poboljšava toplinska stabilnost i otpornost na puzanje [265].
- „Koktel“ efekt – Odnosi se na zajednički utjecaj više elemenata, koji često rezultira svojstvima koje se ne može dobiti kroz jednostavne i standardne kombinacije sastavnih elemenata. Ovaj efekt može dovesti do neočekivanih i poboljšanih mehaničkih, fizičkih i kemijskih svojstava, kao što su superiorna čvrstoća, duktilnost, otpornost na koroziju i tolerancija na zračenje. Koktel efekt naglašava potencijal za prilagodbu HEA-a kako bi zadovoljili specifične zahtjeve performansi kroz strateški dizajn kompozicije [267]. Slika 5.9. na pojednostavljen način prikazuje izgled legure u slučaju više različitih elemenata.

Standardna legura



HEA legura s 5 različitih elemenata



Slika 5.9. Kristalna struktura standardne legure i visokoentropijske legure (HEA) [268]

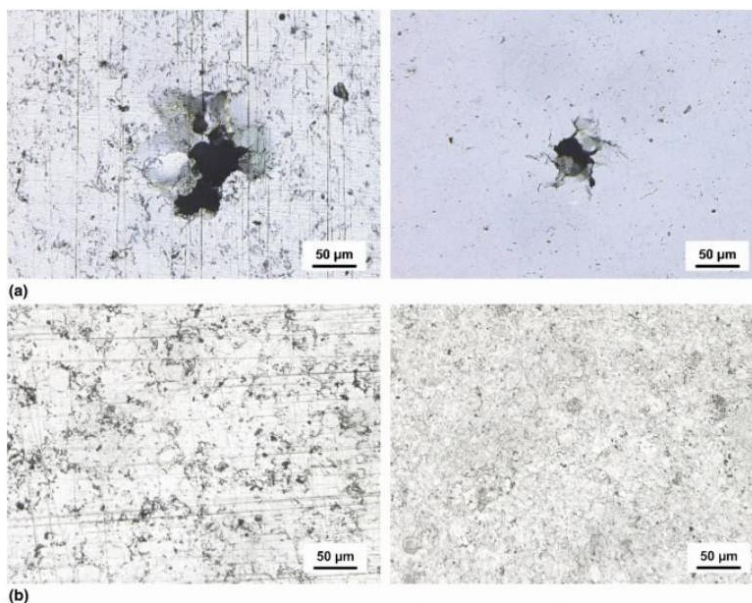
U kontekstu toplinskog naštrecavanja, HEA prevlake sve se više istražuju zbog svoje potencijalne primjene u zahtjevnim industrijskim uvjetima. Glavni elementi koji se koriste u HEA prevlakama uključuju kombinacije prijelaznih metala kao što su *Co, Cr, Fe, Ni, Mn, Ti, Al, Mo i V* [269]. Prava prednost ovih legura je mogućnost dizajniranja mikrostrukture s visokim stupnjem otpornosti na degradaciju, čak i pri povišenim temperaturama i u korozivnim medijima [270,147].

Učinkovitost HEA prevlaka u velikoj mjeri ovisi o odabranom postupku naštrecavanja i njegovim parametrima. Najčešće korištene tehnike uključuju HVOF i plazma naštrecavanje, zbog mogućnosti dobivanja gusto povezanih slojeva s niskom poroznošću te visoke temperature plamena. Važno je napomenuti da se tijekom taloženja HEA legura može dogoditi elementna segregacija ili fazna transformacija, stoga je optimizacija parametara procesa ključna za očuvanje homogenosti i željenih svojstava prevlake [269]. Znanstvena istraživanja trenutno se usmjeravaju na razvoj nanostrukturnih HEA prevlaka [271], kao i na eksperimentalno modeliranje ponašanja takvih slojeva u ekstremnim uvjetima (npr. u korozivnim solnim kupkama, pri visokoj temperaturi i naprezanjima) [272].

Löbel i sur. [147] su HVAF (*engl. High Velocity Air-Fuel*) i HVOF (*engl. High Velocity Oxy- Fuel*) metodom naštrecavali visokoentropijsku leguru, *AlCrFeCoNi*, na podlogu od čelika te uspoređivali mikrostrukturne razlike, otpornost na habanje te korozijsku otpornost. Mikrostruktura poprečnog presjeka je ispitivana metodom skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM). Kod prevlaka dobivenih HVOF metodom primijećena je lamelarna struktura s djelomično formiranim oksidima i porama između čestica. Analiza slike je pokazala poroznost od $0.6 \pm 0.2\%$. Kod prevlaka dobivenih HVAF-om nije zabilježeno stvaranje značajnih oksidnih lamela zbog niže temperature i suzbijanja unosa kisika tijekom naštrecavanja. Nadalje, poroznost je smanjena u usporedbi s HVOF prevlakama, na vrijednost od $0,3 \pm 0,1\%$. Mjerenja mikrotvrdoće ($HV_{0.1}$) pokazala su vrijednosti od $600 \pm 50 HV_{0.1}$ za HVOF prevlake, dok je za HVAF prevlake utvrđena povećana mikrotvrdoća od $680 \pm 20 HV_{0.1}$. Bitno je za naglasiti da je za HVAF proces korišten finiji prah dimenzija $15 - 33 \mu m$ dok je za HVOF proces korišten grublji prah dimenzija $15 - 45 \mu m$ stoga bi se povećanje tvrdoće kod HVAF prevlaka moglo objasniti finijim prahom, što rezultira manjom veličinom zrna, te manjim

udjelom oksidnih lamela i poroznosti. HVOF prevlake također su pokazale manju standardnu devijaciju tvrdoće, što ukazuje na homogeniju prevlaku.

Korozijsko ponašanje ispitano je potenciodinamičkim polarizacijskim testovima u 0.5 M NaCl i $0.05\text{ M H}_2\text{SO}_4$ elektrolitima. U 0.5 M NaCl elektrolitu nije primijećena pasivacija niti kod jedne vrste prevlake. Na slici 5.10. vidljiva je je jamičasta korozija (*engl. pitting*) i lokalizirani korozijski napadi ograničeni na površinu pri niskim gustoćama struje. Pri većim gustoćama struje došlo je do opsežne delaminacije i loma prevlake. U usporedbi s prevlakama proizvedenim HVOF-om, korozijska otpornost u NaCl i H_2SO_4 elektrolitima poboljšana je kod HVOF prevlaka.



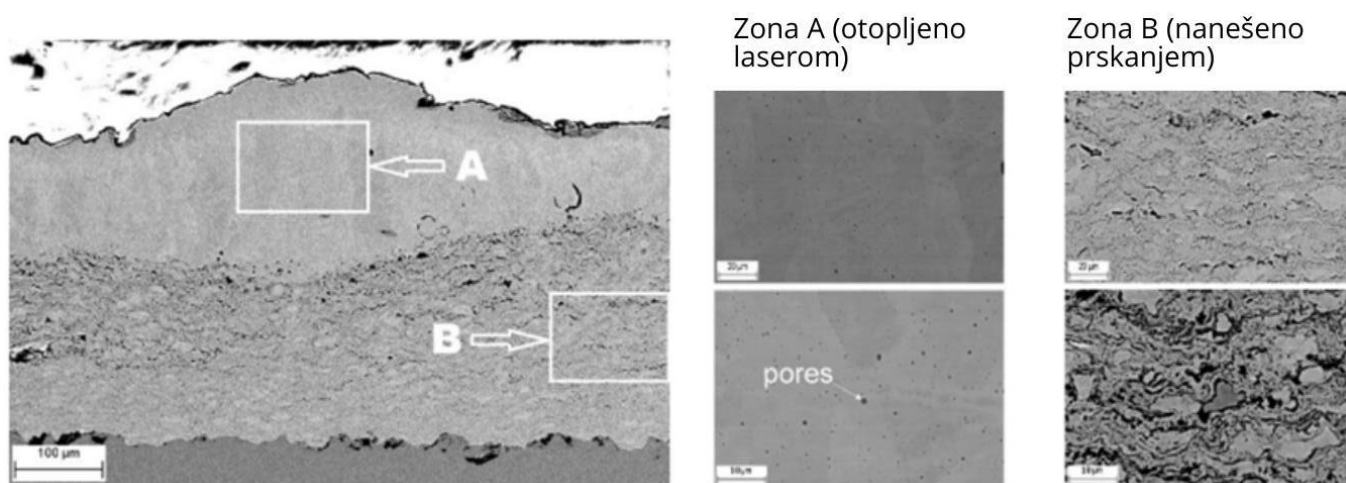
Slika 5.10. HVOF naštrcavanje (lijevo) i HVOF naštrcavanje (desno) nakon korozijskog utjecaja. 0.5 M NaCl elektrolit a) i $0.05\text{ M H}_2\text{SO}_4$ elektrolit [147]

Kamis i sur. [273] su uspoređivali rezultate dobivene računalnim modelom te stvarnim nanošenjem prevlake od CoCrFeMnNi legure HVOF tehnikom. Glavni parametar koji je variran bila je temperatura naštrcavanja, postignuta promjenom protoka plinova (vodik, kisik, zrak, dušik). Ispitana su tri temperaturna uvjeta: niska (LT), srednja (MT) i visoka temperatura (HT). Računalni modeli korišteni su za predviđanje brzine i temperature čestica tijekom naštrcavanja pod različitim uvjetima protoka plina.

Računalni model je predvidio da će LT uvjeti naštrcavanja dati najbolje prevlake što je eksperiment i potvrdio. Eksperimentalni rezultati su pokazali da je prevlaka nanosena pri niskim temperaturama imala najniži izmjereni sadržaj oksida ($1.23\% \pm 0.47$). Također je pokazala nisku poroznost ($0.2\% \pm 0.1$) i mikrotvrdoću ($291 \pm 28\text{ HV}$) usporedivu s prevlakom nanosenom pri srednjoj temperaturi i visokoj temperaturi. Predviđeno je da pri LT uvjetima vršna temperatura čestica ostaje niža od točke taljenja materijala (1290 °C), što smanjuje oksidaciju čestica tijekom leta. Unatoč tome što sve čestice nisu bile potpuno rastaljene pri nižim temperaturama, kinetička energija pri udaru je bila dovoljna za formiranje gustih struktura, a kohezija prevlake nije bila značajno narušena. Cilj je bio razviti prevlake s visokom homogenošću, niskom poroznošću i oksidacijom, što je najbolje postignuto pri LT uvjetima s obzirom na oksidaciju. Prevlaka nanosena pri visokoj temperaturi (HT) imala je najvišu mikrotvrdoću ($324 \pm 30\text{ HV}$), ali i značajno viši sadržaj oksida ($9.56\% \pm 1.42\%$).

Batraev i sur.[274] su istraživali izvedivost dvostupanjskog pristupa za dobivanje prevlaka od visokoentropijskih legure. Prvi korak bilo je detonacijsko naštrecavanje (*engl. Detonation Spraying*) mješavine prahova čistih metala kako bi se formirala kompozitna prevlaka. Drugi korak je lasersko zagrijavanje prevlake radi postizanja potpunog legiranja i formiranja homogene HEA strukture. Ispitane su tri različite mješavine prahova kombiniranih Fe, Ni, Co, Cu i Al. Korišten je "vrući" način naštrecavanja gdje se čestice zagrijavaju iznad točke taljenja. Parametri naštrecavanja nisu bili glavna varijabla u ovom radu za usporedbu rezultata. Međutim, neujednačena učinkovitost taloženja različitih metala dovela je do razlike u kemijskom sastavu prevlake u odnosu na polaznu mješavinu prahova.

Detonacijsko prskane prevlake prije laserske obrade imale su uglavnom strukturu mješavine pojedinačnih metala s ograničenim legiranjem na granicama čestica. Nakon korištenja lasera uspješno je ostvareno formiranje jednofazne čvrste otopine sa FCC kristalnom strukturom u sloju prevlake koji je laserski pretopljen, i to za sve tri testirane mješavine prahova. Dokazano je da lasersko zagrijavanje učinkovito potiče kompletno miješanje i legiranje metala iz početne prevlake formirane detonacijskim naštrecavanjem. Time se prevladava glavni nedostatak samog termalnog naštrecavanja mješavina prahova, gdje se legiranje rijetko odvija u potpunosti, a nudi alternativu skupoj proizvodnji pre-legiranih HEA prahova. Iako je bilo problema s poroznošću i promjenom sastava (posebno gubitkom aluminija pri visokim temperaturama) nakon laserske obrade te odstupanjem sastava prevlake od polaznog praha, osnovni cilj - formiranje HEA čvrste otopine je postignut. Glavni nedostatak pristupa leži u poteškoćama postizanja ciljnog sastava prevlake zbog razlika u učinkovitosti taloženja pojedinih prahova tijekom detonacijskog naštrecavanja. Slika 5.11. prikazuje presjek naštrecanog i laserski tretiranog sloja.



Slika 5.11. Presjek naštrecanog i laserski tretiranog sloja [274]

6. ZAKLJUČAK

U ovom radu detaljno su obrađene metode nanošenja tankih slojeva, s naglaskom na toplinsko naštrecavanje kao jednu od osnovnih tehnologiju u površinskom inženjerstvu. Sustavno su predstavljene različite skupine tehnika – od fizikalnog i kemijskog taloženja iz pare (PVD, CVD, ALD) do rjeđe korištenih metoda poput Sol-Gel procesa, elektroforetskog taloženja i epitaksije molekularnim snopom – čime se stvorila osnova za kvalitetnu usporedbu sa skupinom toplinskih tehnika koje su u fokusu rada.

Unutar toplinskog naštrecavanja obrađeni su ključni podtipovi kao što su plameno naštrecavanje, plazma naštrecavanje, HVOF, elektrolučno i hladno naštrecavanje, s analizom osnovnih principa rada, prednosti i ograničenja svake metode. Osim tehnoloških aspekata, prikazana je i primjena pojedinih tehnika u različitim industrijama: od energetike i zrakoplovstva, do biomedicine, zaštite od korozije i senzorskih sustava. Posebna pozornost posvećena je usporedbi performansi materijala (npr. metala, keramika, HEA) i morfologije slojeva.

Parametri toplinskog naštrecavanja, kao što su omjer kisika i goriva, udaljenost pištolja od supstrata, temperatura i hrapavost supstrata, brzina naštrecavanja, veličina i oblik čestica, pokazali su se ključnima za kvalitetu prevlake. Kroz analizu eksperimentalnih radova prikazano je kako varijacije svakog od parametara neposredno utječu na mikrostrukturu, poroznost, adheziju, tvrdoću i otpornost slojeva na trošenje ili oksidaciju. Eksperimentalni rezultati iz literature potvrđuju da je sinergijski pristup, istovremeno optimiziranje više parametara, nužan za postizanje maksimalne učinkovitosti procesa.

S obzirom na sve navedeno, može se zaključiti da toplinsko naštrecavanje zauzima centralnu ulogu među metodama nanošenja tankih slojeva, upravo zbog svoje fleksibilnosti u odabiru materijala, debljini prevlaka i relativno nižim troškovima u usporedbi s vakuumskim tehnikama.

Buduća istraživanja trebala bi se fokusirati na korelaciji između mikrostrukture prevlaka i njihovih funkcionalnih svojstava, koristeći napredne metode karakterizacije (npr. SEM, EDS, TEM, XRD, XPS, nanoindentacija). Potrebno je dublje razumijevanje međupovršinske adhezije u kontekstu različitih topografskih i temperaturnih uvjeta, osobito kod višeslojnih ili funkcionalno gradijentnih struktura. Također, u svrhu smanjenja eksperimentalnih troškova i brže optimizacije procesa, poželjno je razviti računalne modele koji simuliraju dinamiku čestica, prijenos topline, spljoštenje kapljica i razvoj unutarnjih naprezanja u sloju. Korištenje softverskih alata poput ANSYS-a, COMSOL-a, Design Experta ili vlastitih numeričkih modela moglo bi znatno unaprijediti kontrolu kvalitete prevlaka. Iako toplinske metode imaju prednosti u smislu troškova, potrebna je daljnja optimizacija potrošnje plinova, energije i generiranja otpada. Uvođenje održivijih metoda kao što su hibridne ili niskotemperaturne varijante (npr. kombinacija hladnog i plazma naštrecavanja) te korištenje višefunkcionalnih materijala za naštrecavanje trebali bi postati standard istraživačke prakse. Unatoč velikom broju publikacija, postoji manjak konzistentnosti u metodologiji testiranja (npr. za mjerenje adhezije, otpornosti na cikličko opterećenje, koroziju). Budući projekti trebali bi uključiti dugotrajne cikluse ispitivanja u simuliranim industrijskim uvjetima kako bi se validirala primjenjivost prevlaka iz laboratorija u stvarnom okruženju.

LITERATURA

- [1] Sakthinathan, S.; Meenakshi, G. A.; Vinothini, S. i dr.: “A Review of Thin-Film Growth, Properties, Applications, and Future Prospects“, *Processes*, 13(2), 587, Taipei, 2025.
- [2] Davis, J. R. (ur.): “Handbook of Thermal Spray Technology“, ASM International, Materials Park (Ohio), 2004.
- [3] Pawlowski, L.: “The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings“, John Wiley & Sons, Chichester, 2008.
- [4] Fauchais, P.; Montavon, G. i dr.: “Plasma Spraying: From Plasma Generation to Coating Structure“, *Advances in Heat Transfer*, 40, 235–375, New York, 2007.
- [5] Web of Science: “Publications in Journal of Thermal Spray Technology (2022)“, s Interneta, <http://webofscience.com>, pristupljeno 16. lipnja 2025.
- [6] Grand View Research: “Thermal Spray Coatings Market Size & Share Report, 2024–2030“, s Interneta, <http://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/thermal-spray-coatings-market>, pristupljeno 16. lipnja 2025.
- [7] Hardide Coatings: “CVD vs Thermal Spray: Advantages and limitations for harsh environments“, s Interneta, <http://blog.hardide.com/cvd-vs-thermal-spray>, pristupljeno 16. lipnja 2025
- [8] Amin, S.; Panchal, H.; — i dr.: “A Review on Thermal Spray Coating Processes“, *International Journal of Current Trends in Engineering & Research (IJCTER)*, 2(4), 556–563, Vadodara, 2016.
- [9] Vardavoulis, M.: “Industrial Thermal Spray Coatings for Tribological Applications: Influence of Nanostructure on Wear Properties“, *Conference Paper*, 8 str., Atena, 2015.
- [10] Fauchais, P.; Vardelle, M.; Goutier, S.: “Atmospheric Plasma Spraying Evolution Since the Sixties Through Modelling, Measurements and Sensors“, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 37, 601–626, New York, 2017.
- [11] Matějček, J.; Vilémová, M.; Mušálek, R. i dr.: “The Influence of Interface Characteristics on the Adhesion/Cohesion of Plasma Sprayed Tungsten Coatings“, *Coatings*, 3(2), 108–125, Prague, 2013.
- [12] Li, W.; Zhang, C.; Guo, X. P. i dr.: “Effect of Standoff Distance on Coating Deposition Characteristics in Cold Spraying“, *Materials & Design*, 29(2), 297–304, Amsterdam, 2008.
- [13] Rhys-Jones, T. N.: “The Use of Thermally Sprayed Coatings for Compressor and Turbine Applications in Aero Engines“, *Surface and Coatings Technology*, 42(1), 1–11, Amsterdam, 1990.
- [14] Firoozi, A. A.; Firoozi, A. A.; Saidani, T.: “Advancing Durability in the Energy Sector: Novel High-Temperature Resistant Coatings and Their Challenges“, *Ain Shams Engineering Journal*, 16(1–40), Gaborone (Sveučilište u Bocvani), Selangor (Sveučilište u Maleziji), Arar (Sveučilište Northern Border), 2025.

- [15] Barbezat, G.: “Application of Thermal Spraying in the Automobile Industry“, *Surface and Coatings Technology*, 201, 2028–2031, Amsterdam, 2006.
- [16] , T. J.; Ardhaoui, M.; Benyounis, K. i dr.: “Plasma Sprayed Hydroxyapatite Coatings: Understanding Process Relationships Using Design of Experiment Analysis“, *Surface and Coatings Technology*, 283, 29–36, Dublin, 2015.
- [17] Sampath, S.: “Thermal Spray Applications in Electronics and Sensors: Past, Present, and Future“, *Journal of Thermal Spray Technology*, 19(5), 921–949, Springer, Stony Brook (NY), 2010.
- [18] Sampath, S.; Longtin, J.; Gambino, R. i dr.: “Direct-Write Thermal Spraying of Multilayer Electronics and Sensor Structures“, Academic Press, San Diego, 2002.
- [19] Fauchais, P. L.; Heberlein, J. V. R.; Boulos, M. I. i dr.: “Thermal Spray Fundamentals: From Powder to Part“, Springer Science & Business Media, New York, 2014.
- [20] Al-amara, K.: “Optimization of Polypropylene Splats Using the Flame Spray Process“, diplomski rad (Thesis), Sveučilište Swinburne, Melbourne, 2012.
- [21] Gildersleeve, E. J.; Vaßen, R. i dr.: “Thermally Sprayed Functional Coatings and Multilayers: A Selection of Historical Applications and Potential Pathways for Future Innovation“, *Journal of Thermal Spray Technology*, 32(4), 778–817, Springer, New York, 2023.
- [22] Mattox, D. M.: “Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing“, William Andrew; Elsevier Science, Norwich (NY), Oxford, 2010.
- [23] Tien, C.-L.: “Special Issue ‘Advanced Coating Technology by Physical Vapor Deposition and Applications’“, *Coatings*, 13(2), 467, MDPI, Taichung, 2023.
- [24] Panjan, P.; Drnovšek, A.; Mahne, N. i dr.: “Surface Topography of PVD Hard Coatings“, *Coatings*, 11(11), 1387, MDPI, Ljubljana, 2021.
- [25] Li, H.; Yu, Y.; Li, Y. i dr.: “Effects of the Higher Accelerating Voltage on Electron Beam Powder-Bed Based Additive Manufacturing of Ti6Al4V Alloy“, *Additive Manufacturing*, 50, 102579, Elsevier; Beijing (Tsinghua University), 2022.
- [26] Ramanathan, S. (ur.): “Thin Film Metal-Oxides: Fundamentals and Applications in Electronics and Energy“, Springer US, Sjedinjene Američke Države, 2010.
- [27] Wang, Z.; Zhang, Z.: “Electron Beam Evaporation Deposition“, in *Advanced Nano Deposition Methods*, Wiley, Hefei (University of Science and Technology of China), 2016.
- [28] Wnuk, J. D.; Rosenberg, S. G.; Gorham, J. M. i dr.: “Electron Beam Deposition for Nanofabrication: Insights from Surface Science“, *Surface Science*, 605(3–4), 257–266, Elsevier, Kidlington, 2011.
- [29] Huth, M.; Porraiti, F.; Schwalb, C. i dr.: “Focused Electron Beam Induced Deposition: A Perspective“, *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 3, 597–619, Beilstein-Institut, Frankfurt am Main, 2012.
- [30] Ding, Z.; Thibado, P. M.; Awo-Affouda, C. A. i dr.: “Electron-Beam Evaporated Cobalt Films on Molecular Beam Epitaxy Prepared GaAs(001)“, *Journal of Vacuum Science &*

Technology B, 22(4), 2068–2072, American Vacuum Society, Fayetteville (University of Arkansas), Albany (SUNY Albany), 2004.

[31] Bakan, E.; Mack, D. E.; Mauer, G. i dr.: “High-Temperature Materials for Power Generation in Gas Turbines“, in *Advanced Ceramics for Energy Conversion and Storage*, Elsevier Series in Advanced Ceramic Materials, Elsevier, Amsterdam–Oxford–Cambridge (USA), 3–62, 2020.

[32] Feuerstein, A.; Knapp, J.; Taylor, T. i dr.: “Technical and Economical Aspects of Current Thermal Barrier Coating Systems for Gas Turbine Engines by Thermal Spray and EBPVD: A Review“, *Journal of Thermal Spray Technology*, 17, 199–213, Springer Science+Business Media, New York, 2008.

[33] Liang, F.; Yang, J.; Zhao, Y. i dr.: “A Review of Thin Film Electrolytes Fabricated by Physical Vapor Deposition for Solid Oxide Fuel Cells“, *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(87), 36926–36952, Elsevier, Amsterdam, 2022.

[34] Kabirian, F.; Mozafari, M. (ur.): “Nanoengineered Biomaterials for Advanced Drug Delivery“, Woodhead Publishing; Elsevier, Amsterdam–Oxford–Cambridge (USA), 2020.

[35] Ranjan, A.; Webster, T. J.: “Increased Endothelial Cell Adhesion and Elongation on Micron-Patterned Nano-Rough Poly(dimethylsiloxane) Films“, *Nanotechnology*, 20(30), 305102, IOP Publishing; Providence (Brown University), 2009.

[36] Anders, A.: “Cathodic Arc Plasma Deposition“, Lawrence Berkeley National Laboratory; University of California, Berkeley, 2002.

[37] Arturo (urf.): “PVD-Deposition Fundamentals and Applications“, s Interneta, http://www.al-nanofunc.eu/sites/al-nanofunc.eu/files/pdf/FILES/coatings-PVD-Deposition_Fundamentals%20and%20Applications-Arturo.pdf, pristupljeno 16. lipnja 2025.

[38] Bermeo-Acosta, F.; Castro-Narváez, S.; — i dr.: “Distribution of Profiles and Macroparticles in Coatings Obtained by Continuous Cathodic Arc Using a Straight Magnetic Concentrator“, *DYNA*, 87(214), 37–45, Universidad Nacional de Colombia, Cali, 2020.

[39] Byon, E.; Anders, A.: “Bias and Self-Bias of Magnetic Macroparticle Filters for Cathodic Arc Plasmas“, *Journal of Applied Physics*, 93(12), 8890–8897, American Institute of Physics, Melville (NY), 2002.

[40] Andrievski, R. A.; Anisimova, I. A.; Anisimov, V. P.: “Structure and Microhardness of TiN Compositional and Alloyed Films“, *Thin Solid Films*, 205(2), 171–175, Elsevier BV, Chernogolovka (Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences), 1991.

[41] Tsai, C.-E.; Hung, J.; Hu, Y. i dr.: “Improving Fretting Corrosion Resistance of CoCrMo Alloy with TiSiN and ZrN Coatings for Orthopedic Applications“, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 114, 104233, Elsevier, Amsterdam, 2021.

[42] Proudnik, A.; Zamastotsky, Y.; Siarheyev, V. i dr.: “Electromagnetic Interference Shielding Properties of the Cu, Ti and Cr Coatings Deposited by Arc-PVD on Textile Materials“, *Przegląd Elektrotechniczny*, br. 6, 81–83, Warszawa, 2012.

- [43] Martin, P. J.; Bendavid, A.: “Optical Thin Film Deposition by Filtered Cathodic Arc Techniques“, *Proceedings of the 45th Annual Technical Conference of the Society of Vacuum Coaters*, Society of Vacuum Coaters, Lindfield (Australia), 2002.
- [44] Boxman, R. L.; Sanders, D. M.; Martin, P. J. i dr. (ur.): “Handbook of Vacuum Arc Science and Technology: Fundamentals and Applications“, Noyes Publications, Park Ridge (New Jersey), 1995.
- [45] Dimitrijevic, S.; Withers, J. C.; Mammana, V. P. i dr.: “Electron Emission from Films of Carbon Nanotubes and Coated Nanotubes“, *Applied Physics Letters*, 75(17), 2680–2682, American Institute of Physics, Melville (NY), 1999.
- [46] Bhat, D. G.; Gorokhovskiy, V.; Bhattacharya, R. i dr.: “Development of a Coating for Wear and Cracking Prevention in Die-Casting Dies by the Filtered Cathodic Arc Process“, *NADCA International Die Casting Congress*, Paper T99-112, North American Die Casting Association, Cleveland (OH), 1999.
- [47] Depla, D.; Mahieu, S.; Greene, J. E. i dr.: “Sputter Deposition Processes“, in *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings (3. izd.)*, William Andrew, Oxford (UK), 253–296, 2010.
- [48] Seshan, K. (ur.): “Handbook of Thin Film Deposition“, William Andrew, Norwich (NY) – Oxford (UK) – Cambridge (MA), 4. izd., 2018.
- [49] Zafar, M. S.; Farooq, I.; Awais, M. i dr.: “Bioactive Surface Coatings for Enhancing Osseointegration of Dental Implants“, in *Biomedical, Therapeutic and Clinical Applications of Bioactive Glasses*, Woodhead Publishing (Elsevier), Cambridge (UK), 313–329, 2019.
- [50] Pujahari, R. M.: “Solar Cell Technology“, in *Energy Materials – Fundamentals to Applications*, Sanjay J. Dhoble (ur.), Elsevier, Amsterdam – Norwich (NY) – Oxford (UK), 27–60, 2021.
- [51] Thin Film Consulting: “Fundamentals of Sputtering“, s Interneta, <http://www.thfc.de/sputtering-faq>, pristupljeno 16. lipnja 2025.
- [52] Daichakomphu, N.; Abbas, S.; Chou, T.-L. i dr.: “Understanding the Effect of Sputtering Pressures on the Thermoelectric Properties of GeTe Films“, *Journal of Alloys and Compounds*, 893, 162342, Elsevier, Amsterdam, 2022.
- [53] Mantenieks, M. A.: “Sputtering Threshold Energies of Heavy Ions“, NASA Technical Memorandum TM-1999-209273, NASA Glenn Research Center, Cleveland (Ohio), 1999.
- [54] Wasa, K.: “Sputtering Phenomena“, in *Handbook of Sputtering Technology (2. izd.)*, William Andrew, Waltham (MA), 41–75, 2012.
- [55] Schlueter, K.; Nordlund, K.; Hobler, G. i dr.: “Absence of a Crystal Direction Regime in which Sputtering Corresponds to Amorphous Material“, *Physical Review Letters*, 125(22), 225502, American Physical Society, Garching (Max-Planck-Institut für Plasmaphysik / Technische Universität München), Helsinki (University of Helsinki), Wien (TU Wien), São Paulo, 2020.

- [56] Matsunami, N.; Yamamura, Y.; Itikawa, Y. i dr.: “Energy Dependence of the Ion-Induced Sputtering Yields of Monatomic Solids“, *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 31, 1–80, Elsevier, Nagoya (Institute of Plasma Physics, Nagoya University), 1984.
- [57] Sigmund, P.: “Theory of Sputtering. I. Sputtering Yield of Amorphous and Polycrystalline Targets“, *Physical Review*, 184, 383–416, American Physical Society, College Park (University of Maryland), 1969.
- [58] Licari, J. J.; Enlow, L. R. (ur.): “Thin Film Processes“, u *Hybrid Microcircuit Technology Handbook* (2. izd.), 1.4. Reactive Sputtering, William Andrew, Norwich (NY), 63–103, 1998.
- [59] Oehrlein, G. S.; Brandstadter, S. M.; Bruce, R. L. i dr.: “Future of Plasma Etching for Microelectronics: Challenges and Opportunities“, *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 42(4), 041501, American Vacuum Society, Cleveland (OH), 2024.
- [60] Fuller, C. R.; Ghate, P. B.: “Magnetron-Sputtered Aluminum Films for Integrated Circuit Interconnections“, *Thin Solid Films*, 64(1), 25–37, Elsevier BV, Amsterdam, 1979.
- [61] Atkinson, J. D.; Reichman, J.: “Sputtered Coatings for Space-Based Optical Systems Including Gold Induced-Transmission Filters“, s Interneta, https://www.svc.org/clientuploads/directory/resource_library/2024_OT_07_Atkinson_pptx.pdf, pristupljeno 16. lipnja 2025.
- [62] Frach, P.; Bartzsch, H.; Gloess, D. i dr.: “Process Control in Sputtering of Optical Coatings“, Fraunhofer-Institut für Elektronenstrahl- und Plasmatechnik FEP, Dresden, 2025.
- [63] Ali, H. J.; Khalaf, M. K.; Ahmed, B. i dr.: “Enhancing Ti6Al4V Biomedical Alloy’s Corrosion Resistance with Tin, TiO₂, and TiO₂/TiN Multilayer Coatings Using DC Reactive Sputtering Technique“, *AIP Conference Proceedings*, 3282, 050024, American Institute of Physics, Melville (NY), 2025.
- [64] Safi, I. N.; Hussein, B. M. A.; Aljudy, H. i dr.: “Effects of Long Durations of RF–Magnetron Sputtering Deposition of Hydroxyapatite on Titanium Dental Implants“, *European Journal of Dentistry*, 15(3), 440–447, Thieme, Stuttgart, 2021.
- [65] Pham, V.-H.; Yook, S.-W.; Lee, E.-J. i dr.: “Deposition of TiN Films on Co-Cr for Improving Mechanical Properties and Biocompatibility Using Reactive DC Sputtering“, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 22(10), 2231–2237, Springer, Dordrecht, 2011.
- [66] Sabaa, T.; Saada, K. S. K.; Bin Rashid, A.: “Precise Surface Engineering: Leveraging Chemical Vapor Deposition for Enhanced Biocompatibility and Durability in Biomedical Implants“, *Surface Innovations*, 10(18), e37976, Elsevier, Amsterdam, 2024.
- [67] Yadav, K. K.; Jain, T. A.: “Chemical Vapor Deposition (CVD): Fundamentals and Applications – A Review“, *NeuroQuantology*, 20(7), 4750–4758, NeuroQuantology Publishing, India, 2022.
- [68] Emesh, I. T.; D’Asti, G.; Mercier, J. S. i dr.: “Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition of Silicon Dioxide Using Tetraethylorthosilicate (TEOS)“, *Journal of The Electrochemical Society*, 136(11), 3404–3409, The Electrochemical Society, Pennington (NJ), 1989.

- [69] Eessaa, A. K.; El-Shamy, A. M.: “Review on Fabrication, Characterization, and Applications of Porous Anodic Aluminum Oxide Films with Tunable Pore Sizes for Emerging Technologies“, *Microelectronic Engineering*, 279, 112061, Elsevier, Amsterdam, 2023.
- [70] Gardeniers, J. G. E.; Tilmans, H. A. C.; Visser, C. C. G.: “LPCVD Silicon-Rich Silicon Nitride Films for Applications in Micromechanics, Studied with Statistical Experimental Design“, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 14(5), 3046–3053, American Vacuum Society, Cleveland (OH), 1996.
- [71] Morin, P.; Raymond, G.; Benoit, D. i dr.: “A Comparison of the Mechanical Stability of Silicon Nitride Films Deposited with Various Techniques“, *Applied Surface Science*, 260, 69–72, Elsevier, Amsterdam, 2012.
- [72] Greve, D. W.: “UHV/CVD and Related Growth Techniques for Si and Other Materials“, Carnegie Mellon University, Pittsburgh (PA), 2025.
- [73] Vanjaria, J.; Hariharan, V.; Arjunan, A. C. i dr.: “One-Step Cost-Effective Growth of High-Quality Epitaxial Ge Films on Si (100) Using a Simplified PECVD Reactor“, *Electronic Materials*, 2(4), 482–494, MDPI, Tempe (Arizona), 2021.
- [74] Dresscher, M.: “Toward Controlled Ultra-High Vacuum Chemical Vapor Deposition Processes“, doktorska disertacija, Sveučilište u Groningenu, Groningen, 2019.
- [75] Lu, J.-P.; Raj, R.: “Ultra-High Vacuum Chemical Vapor Deposition and In Situ Characterization of Titanium Oxide Thin Films“, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 9(3), 1479–1482, American Vacuum Society, Cleveland (OH), 1991.
- [76] Liu, J.; Zhang, Y.; Fan, Z. i dr.: “Low-Temperature Deposition of Large-Grain Polycrystalline Si Thin Films on Polyethylene Terephthalate“, *Thin Solid Films*, 707, 138065, Elsevier, Amsterdam, 2020.
- [77] Kindle Tech: “What Gas Is Used in PECVD“, s Interneta, <https://kindle-tech.com/faqs/what-gas-is-used-in-pecvd>, pristupljeno 16. lipnja 2025.
- [78] Surface Technology and Research Centre: “PECVD Gases and Their Roles“, s Interneta, <https://sterc.org/pdf/p0699i.pdf>, pristupljeno 16. lipnja 2025.
- [79] Iliescu, C.: “A Comprehensive Review on Thin Film Depositions on PECVD Reactors“, *Annals of the Academy of Romanian Scientists. Series on Science and Technology and Information*, 14(1–2), 12, Academia Română, București, 2021.
- [80] Kim, H. T.; Jung, C. M.; Kim, S. i dr.: “Review of Plasma Processing for Polymers and Bio-Materials Using a Commercial Frequency (50/60 Hz)-Generated Discharge“, *Polymers*, 15(13), 2850, MDPI, Basel, 2023.
- [81] Li, J.; Huang, Y.; Meng, X. i dr.: “A Review on High Entropy Alloys Coatings: Fabrication Processes and Property Assessment“, *Advanced Engineering Materials*, 21(8), 1900343, Wiley, Weinheim, 2019.
- [82] Krishna, S. A.; Noble, N.; Radhika, N. i dr.: “A Comprehensive Review on Advances in High Entropy Alloys: Fabrication and Surface Modification Methods, Properties,

- Applications, and Future Prospects“, *Journal of Manufacturing Processes*, 109, 583–606, Elsevier, Amsterdam, 2024.
- [83] Rashidy Ahmady, A.; Ekhlasi, A.; Nouri, A. i dr.: “High Entropy Alloy Coatings for Biomedical Applications: A Review“, *Smart Materials in Manufacturing*, 1, 100009, Elsevier, Amsterdam, 2023.
- [84] Kurt J. Lesker Company: “Challenges for Non-Ideal Atomic Layer Deposition Processes & Systems“, s Interneta, <https://www.lesker.com/blog/challenges-for-non-ideal-atomic-layer-deposition-processes-systems>, pristupljeno 16. lipnja 2025.
- [85] Zhao, X.; Zhang, X.; Zhou, Z. i dr.: “Atomic Layer Deposited TiO₂ Nanofilm on Titanium Implant for Reduced the Release of Particles“, *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 12, 1346404, Frontiers Media, Lausanne, 2024.
- [86] Vogl, L. M.; Schweizer, P.; Maeder, X. i dr.: “Unraveling Interdiffusion Phenomena and the Role of Nanoscale Diffusion Barriers in the Copper–Gold System“, *Acta Materialia*, 284, 118817, Elsevier, Amsterdam, 2024.
- [87] Hussain, C. M. (ur.): “Handbook of Nanomaterials in Analytical Chemistry: Modern Trends in Analysis“, Elsevier, Amsterdam, 2019.
- [88] Phulé, P. P.; Wood, T. E.: “Ceramics and Glasses, Sol-Gel Synthesis of“, u *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, Elsevier, Amsterdam, 1090–1095, 2001.
- [89] Batili, H.: “Synthesis and Electrophoretic Deposition of Citrate-Stabilized Gold Nanoparticles“, magistarski rad, Kraljevski institut za tehnologiju (KTH), Stockholm, 2018.
- [90] Seuss, S.; Subhani, T.; Kang, M. Y. i dr.: “Electrophoretic Deposition of PEEK-TiO₂ Composite Coatings on Stainless Steel“, *Key Engineering Materials*, 507, 127–133, Trans Tech Publications, Zürich, 2012.
- [91] Boccaccini, A. R.; Keim, S.; Ma, R. i dr.: “Electrophoretic Deposition of Biomaterials“, *Journal of the European Ceramic Society*, 30(1), 106–124, Elsevier, Amsterdam, 2010.
- [92] Elsevier: “Thin Solid Films“, s Interneta, <https://www.sciencedirect.com/journal/thin-solid-films>, pristupljeno 16. lipnja 2025.
- [93] Ur Rehman, M. A.; Munawar, M. A.; Schubert, D. W. i dr.: “Electrophoretic Deposition of Chitosan/Gelatin/Bioactive Glass Composite Coatings on 316L Stainless Steel: A Design of Experiment Study“, *Surface and Coatings Technology*, 358, 976–986, Elsevier, Amsterdam, 2019.
- [94] ASTM International: “D3359-07, Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test“, ASTM, West Conshohocken (PA), 2013.
- [95] Muench, F.: “Electroless Plating of Metal Nanomaterials“, *ChemElectroChem*, 8(16), 2993–3012, Wiley, Weinheim, 2021.
- [96] T.S.N. Sankara Narayanan, S.K. Seshadri: “Electro- and Electroless Plated Coatings for Corrosion Protection“, *National Metallurgical Laboratory*, Jamshedpur, 2025.

- [97] Vijey, I.; Subba Rao, B. V.; Murthy, C. V. S. i dr.: “Galvanic Corrosion Behaviour of Zinc Nickel Alloy Plated 15CDV6 Steel Coupled with Zinc Aluminum Flake Coated AISI 4340 Steel“, *Journal of Materials Science & Surface Engineering*, 6(3), 792–796, Science IN, Hyderabad, 2018.
- [98] Oliveira Jr., O. N.; Caseli, L.; Ariga, K.: “The Past and the Future of Langmuir and Langmuir–Blodgett Films“, *Langmuir*, 38(5), 12847–12867, American Chemical Society, Washington (DC), 2022.
- [99] Swierczewski, M.; Bürgi, T.: “Langmuir and Langmuir–Blodgett Films of Gold and Silver Nanoparticles“, *Langmuir*, 39(6), 1542–1552, American Chemical Society, Washington (DC), 2023.
- [100] Blodgett, K. B.: “Films Built by Depositing Successive Monomolecular Layers on a Solid Surface“, *Journal of the American Chemical Society*, 57(6), 1007–1022, American Chemical Society, Washington (DC), 1935.
- [101] Ariga, K.; Yamauchi, Y.; Mori, T. i dr.: “25th Anniversary Article: What Can Be Done with the Langmuir-Blodgett Method? Recent Developments and its Critical Role in Materials Science“, *Advanced Materials*, 25(45), 6477–6512, Wiley, Weinheim, 2013.
- [102] Buschow, K. H. J.; Cahn, R. W.; Veyssière, P. (ur.): *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, Elsevier, Amsterdam, 2001.
- [103] Hussain, S. A.; Dey, B.; Bhattacharjee, D. i dr.: “Unique Supramolecular Assembly through Langmuir–Blodgett (LB) Technique“, *Heliyon*, 4(12), e01038, Elsevier, Amsterdam, 2018.
- [104] Motschmann, H.; Mohwald, H.: “Langmuir–Blodgett Films“, u *Handbook of Nanophysics: Nanoparticles and Quantum Dots*, CRC Press, Boca Raton (FL), 2011.
- [105] Marcuello, C.; Foulon, L.; Chabbert, B. i dr.: “Langmuir-Blodgett Procedure to Precisely Control the Coverage of Functionalized AFM Cantilevers for SMFS Measurements: Applications with Cellulose Nanocrystals“, *Langmuir*, 34, 9376–9386, American Chemical Society, Washington (DC), 2018.
- [106] Abdulla, S.; Pullithadathil, B.: “Unidirectional Langmuir-Blodgett-Mediated Alignment of Polyaniline-Functionalized Multiwalled Carbon Nanotubes for NH₃ Gas Sensor Applications“, *Langmuir*, 36(39), 11618–11628, American Chemical Society, Washington (DC), 2020.
- [107] Ptak, A.: “Principles of Molecular Beam Epitaxy“, u *Chemistry and Nanoscience*, Elsevier, Amsterdam, 2025.
- [108] PREVAC: “PREVAC MBE Systems v2.0“, s Interneta, <https://prevac.eu/wp-content/uploads/2022/11/PREVAC-MBE-Systems-v2.0.pdf>, pristupljeno 16. lipnja 2025
- [109] Chakraborty, T. (ur.): *Encyclopedia of Condensed Matter Physics* (2. izd.), Elsevier, Amsterdam, 2023.

- [110] Hidayat, W.; Usman, M.: “Applications of Molecular Beam Epitaxy in Optoelectronic Devices: An Overview“, *Physica Scripta*, 99(11), 112002, IOP Publishing, Bristol, 2024.
- [111] Biasiol, G.: *Molecular Beam Epitaxy: Principles and Applications*, Springer, Berlin, 2001.
- [112] Khaireh-Walieh, A.; Arnoult, A.; Plissard, S.; Wiecha, P. R.: “Monitoring MBE Substrate Deoxidation via RHEED Image-Sequence Analysis by Deep Learning“, *Journal of Crystal Growth*, 603, 127616, Elsevier, Amsterdam, 2023.
- [113] Bendi, S. G.: “A Theoretical Study of Surface Kinetic Processes in the MBE Growth of Compound Semiconductors“, doktorska disertacija, University of Nevada, Las Vegas, Las Vegas (NV), 1995.
- [114] III–V Epi Ltd.: “Comparison between MBE and MOCVD Technologies“, s Interneta, https://www.semiconductor-today.com/news_items/2024/jul/iiivepi-260724.shtml, pristupljeno 16. lipnja 2025.
- [115] Heimann, R. B.: *Plasma-Spray Coating: Principles and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, 2008.
- [116] Schoop, M. U.; Daeschle, C. H.: *Handbuch der Metallspritz-Technik*, Rascher & Cie A.G., Zürich, 1935.
- [117] Guduru, R. K.; Dixit, U.; Kumar, A.: “A Critical Review on Thermal Spray Based Manufacturing Technologies“, *Materials Today: Proceedings*, 62(13), 7265–7269, Elsevier, Amsterdam, 2022.
- [118] Kuroda, S. i dr.: “Control of Residual Stress in Thermal Spray Coatings by Substrate Preheating“, *Surface and Coatings Technology*, 202(10), 2093–2097, Elsevier, Amsterdam, 2008.
- [119] Paredes, R. S. C.; Amico, S. C.; d’Oliveira, A. S. C. M.: “The Effect of Roughness and Pre-Heating of the Substrate on the Morphology of Aluminium Coatings Deposited by Thermal Spraying“, *Surface and Coatings Technology*, 200(9), 3049–3055, Elsevier, Amsterdam, 2006.
- [120] NACE International: “NACE Standard RM 01/70. Visual Standard for Surfaces of New Steel Airblast Cleaned with Sand Abrasive (Item #53005)“, NACE International, Houston (TX), 1970.
- [121] Hjornhede, A.; Nylund, S.: “Study on Surface Coating Technology“, *Surface and Coatings Technology*, 184(2–3), 208, Elsevier, Amsterdam, 2004.
- [122] Li, C.-J.; Li, W.-Y.: “Effect of Gas Flow Rate on the Particle Velocity in Flame Spraying“, *Surface and Coatings Technology*, 168(1), 56–62, Elsevier, Amsterdam, 2003.
- [123] Kuroda, S.; Kawakita, J.; Watanabe, M.; Katanoda, H.: “Warm Spraying—A Novel Coating Process Based on High-Velocity Impact of Solid Particles“, *Scientific Reports*, 6, 21864, Nature Publishing Group, London, 2016.

- [124] Joshi, S.; Nylen, P.: “Advanced Coatings by Thermal Spray Processes“, *Technologies*, 7(4), 79, MDPI, Basel, 2019.
- [125] Toma, F.-L. i dr.: “Automated Thermal Spraying: Process Control and Coating Uniformity“, *Journal of Thermal Spray Technology*, 26(6), 987–1002, Springer, New York, 2017.
- [126] Steffens, H.-D.: “Spray and Detonation Gun Technologies“, u *Coatings for High Temperature Applications*, ur. E. Lang, Applied Science Publishers, London, 1983.
- [127] Arboleda, J. A.; Serna, C. M.; Cadavid i dr.: “Effect of Flame Spray Deposition Parameters on The Microstructure of Al₂O₃-13% TiO₂ Coatings Applied Onto 7075 Aluminum Alloy“, *Materials Research*, 21(5), 2018.
- [128] Al Amara, K.: “Optimization of Polypropylene Splats Using the Flame Spray Process“, magistarski rad, Swinburne University, Melbourne, 2012.
- [129] Mihoob, M. M.; Albarody, T. M. B.; Ahmad, F. i dr.: “Optimizing the Thermal Spray Parameters for Producing High-Performance Mo/ZrB₂ Metal Matrix Composites Using the Taguchi Method“, *Coatings*, 13(9), 1620, MDPI, Basel, 2023.
- [130] Vardelle, A.; Moreau, C.; Akedo, J. i dr.: “The 2016 Thermal Spray Roadmap“, *Journal of Thermal Spray Technology*, 25(8), 1376–1440, Springer, New York, 2016.
- [131] Weman, K.: *Welding Processes Handbook* (2. izd.), Woodhead Publishing, Cambridge, 2012.
- [132] Gale, W. F.; Totemeier, T. C. (ur.): *Smithells Metals Reference Book* (8. izd.), Elsevier, Amsterdam, 2004.
- [133] Heimann, R. B.: “The Nature of Plasma Spraying“, *Coatings*, 13(3), 622, MDPI, Basel, 2023.
- [134] Ma, J.; Yu, S. C. M.; Ng, H. W.; Lam, C. Y.: “Measurements of Size and Velocity Characteristics in Plasma Spraying Process Using PDA“, *Mechanical Engineering Faculty Research*, University of Nevada, Las Vegas, 2025.
- [135] Abedi-Varaki, M.; Mollaiy-Berneti, S.: “Modeling of Plasma Spray Coating Process Using Robust Solutions Based on New Intelligence Methods“, *Ciência e Natura*, 39(3), 553–568, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2017.
- [136] Pang, M.; Zhang, X.-H.; Liu, Q.-X. i dr.: “Effect of Preheating Temperature of the Substrate on Residual Stress of Mo/8YSZ Functionally Gradient Thermal Barrier Coatings Prepared by Plasma Spraying“, *Surface and Coatings Technology*, 394, 125377, Elsevier, Amsterdam, 2020.
- [137] Padture, N. P. i dr.: “Thermal Barrier Coatings for Gas-Turbine Engine Applications“, *Science*, 296(5566), 280–284, American Association for the Advancement of Science, Washington (DC), 2002.

- [138] Tsui, Y. C.; Doyle, C.; Clyne, T. W.: “Plasma Sprayed Hydroxyapatite Coatings on Titanium Substrates. Part 2: Optimisation of Coating Properties“, *Biomaterials*, 19(22), 2031–2043, Elsevier, Amsterdam, 1998.
- [139] Liu, D.; Kong, D.: “Microstructure and Electrochemical Performance of Plasma Sprayed Fe₄₅Mn₃₅Co₁₀Cr₁₀ High-Entropy Alloy Coating in Different Corrosive Solutions“, *Intermetallics*, 165, 108154, Elsevier, Amsterdam, 2024.
- [140] Kreye, H. i dr.: “High Velocity Oxy-Fuel Spraying: Process and Coatings Characteristics“, *Journal of Thermal Spray Technology*, 1(1), 43–50, Springer, New York, 1986.
- [141] Li, C.-J.; Wang, Y.-Y.: “Effect of Particle State on the Adhesive Strength of HVOF Sprayed Metallic Coating“, *Journal of Thermal Spray Technology*, 11(4), 493–498, Springer, New York, 2002.
- [142] Lima, R. S.; Marple, B. R.: “Thermal Spray Coatings Engineered from Nanostructured Ceramic Agglomerated Powders for Structural, Thermal Barrier and Biomedical Applications: A Review“, *Journal of Thermal Spray Technology*, 16(1), 40–63, Springer, New York, 2007.
- [143] Elshalakany, A. B.; Osman, T. A.; Hoziefa, W.; Escuder, A. V.; Amigó, V.: “Comparative Study Between High-Velocity Oxygen Fuel and Flame Spraying Using MCrAlY Coats on a 304 Stainless Steel Substrate“, *Journal of Materials Research and Technology*, 8(5), 4253–4263, Elsevier, Amsterdam, 2019.
- [144] Sahraoui, T.; Guessasma, S.; Jeridane, M. A.; Hadji, M.: “HVOF Sprayed WC–Co Coatings: Microstructure, Mechanical Properties and Friction Moment Prediction“, *Materials & Design*, 31(3), 1431–1437, Elsevier, Amsterdam, 2010.
- [145] Lorenzi, M. S. de; Nunes, R. M.; Falcade, T.; Clarke, T.: “Evaluation of the Influence of Surface Finishing on the Corrosion Resistance of HVOF Applied Inconel 625 Coatings on Steel“, *Materials Research*, 21(2), 2018.
- [146] Milanti, A.; Koivuluoto, H.; Vuoristo, P.; Bolelli, G.; Bozza, F.; Lusvarghi, L.: “Microstructural Characteristics and Tribological Behavior of HVOF-Sprayed Novel Fe-Based Alloy Coatings“, *Coatings*, 4(1), 98–120, MDPI, Basel, 2014.
- [147] Löbel, M.; Lindner, T.; Mehner, T.; Rymer, L.-M.; Björklund, S.; Joshi, S.; Lampke, T.: “Microstructure and Corrosion Properties of AlCrFeCoNi High-Entropy Alloy Coatings Prepared by HVOF and HVOF“, *Surface and Coatings Technology*, 2024
- [148] Malek, M. H. A.; Saad, N. H.; Abas, S. K. i dr.: “Thermal Arc Spray Overview“, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 46(1), 012028, IOP Publishing, Bristol, 2013.
- [149] Gedzevičius, I.; Valiulis, A. V.: “Influence of the Particles Velocity on the Arc Spraying Coating Adhesion“, *Materials Science (Medžiagotyra)*, 9(4), 368–372, Vilnius Gediminas Technical University, Vilnius, 2003.

- [150] Toma, S. L.; Chicet, D.-L.; Cazac, A.-M.: “Numerical Calculation of the Arc-Sprayed Particles’ Temperature in Transient Thermal Field“, *Coatings*, 12(7), 877, MDPI, Basel, 2022.
- [151] Fitriyana, D. F.; Caesarendra, W.; Nugroho, S. i dr. “The Effect of Compressed Air Pressure and Stand-off Distance on the Twin Wire Arc Spray (TWAS) Coating for Pump Impeller from AISI 304 Stainless Steel“, u *Advanced Materials Research*, Springer, Singapur, 2020.
- [152] Tillmann, W.; Abdulgader, M.; Wirtz, A. i dr. “The Effect of Argon as Atomization Gas on the Microstructure, Machine Hammer Peening Post-Treatment, and Corrosion Behavior of Twin Wire Arc Sprayed (TWAS) ZnAl4 Coatings“, *Coatings*, 12(1), 32, MDPI, Basel, 2022.
- [153] Metal Coat: “Arc Spray Control System“, s Interneta, <https://www.metalcoatindia.com/arc-spray-control-system.html>, pristupljeno 17. lipnja 2025.
- [154] Arif, Z. U.; Shah, M.; Rehman, E. u. i dr.: “Effect of Spraying Parameters on Surface Roughness, Deposition Efficiency, and Microstructure of Electric Arc Sprayed Brass Coating“, *International Journal of Advanced and Applied Sciences*, 7(7), 25–39, Science-Gate, Lahore, 2020.
- [155] Metal Coat: “3-100AD Arc Spray System“, s Interneta, <https://www.metal-spray-coating.com/wp-content/uploads/2024/10/3-100AD-Arc-Spray-System-Metal-Coat.pdf>, pristupljeno 17. lipnja 2025.
- [156] Vaz, R. F.; Pukasiewicz, A. G. M.; Fals, H. D. C.; Lourençato, L. A.; Paredes, R. S. C.: “Study of Particle Properties of Different Steels Sprayed by Arc Spray Process“, *Coatings*, 10(4), 417, MDPI, Basel, 2020.
- [157] Sobhanverdi, R.; Akbar, A.: “Porosity and Microstructural Features of Plasma Sprayed Yttria Stabilized Zirconia Thermal Barrier Coatings“, *Ceramics International*, 41(10), 13537–13544, Elsevier, Amsterdam, 2015.
- [158] Korobov, Y.; Filipov, M.; Makarov, A.; i dr.: “Arc-Sprayed Fe-Based Coatings from Cored Wires for Wear and Corrosion Protection in Power Engineering“, *Coatings*, 8(2), 71, MDPI, Basel, 2018.
- [159] Wielage, B.; Pokhmurska, H.; Student, M.; i dr.: “Iron-Based Coatings Arc-Sprayed with Cored Wires for Applications at Elevated Temperatures“, *Surface and Coatings Technology*, 220, 27–35, Elsevier, Amsterdam, 2013.
- [160] Mohankumar, A.; Thirumalaikumarasamy, D.; Sonar, T.: “An Overview of Cold Spray Coating in Additive Manufacturing, Component Repairing and Other Engineering Applications“, *Journal of the Mechanical Behavior of Materials*, 31(1), 514–534, De Gruyter, Berlin, 2022.
- [161] Yin, S.; Fan, N.; Huang, C.; i dr.: “Towards High-Strength Cold Spray Additive Manufactured Metals: Methods, Mechanisms, and Properties“, *Journal of Materials Science & Technology*, 170, 47–64, Elsevier, Amsterdam, 2024.

- [162] Schmidt, T.; Gaertner, F.; Kreye, H.: “New Developments in Cold Spray Based on Higher Gas and Particle Temperatures“, *Journal of Thermal Spray Technology*, 15(4), 488–494, Springer, New York, 2006.
- [163] Digital Alloys: “Guide to Metal Additive Manufacturing, ‘Cold Spray’“, s Interneta, <https://www.digitalalloys.com/blog/cold-spray/>, pristupljeno 17. lipnja 2025.
- [164] Papyrin, A.; Kosarev, V.; Klinkov, S.; i dr.: *Cold Spray Technology*, Elsevier, Amsterdam, 2006.
- [165] Rokni, R.; Nutt, S. R.; Widener, C.: “Review of Relationship Between Particle Deformation, Coating Microstructure, and Properties in High-Pressure Cold Spray“, *Journal of Thermal Spray Technology*, 26(35), 1–48, Springer, New York, 2017.
- [166] Grigoriev, S.; Okunkova, A.; Sova, A.; i dr.: “Cold Spraying: From Process Fundamentals Towards Advanced Applications“, *Surface and Coatings Technology*, 268, 77–84, Elsevier, Amsterdam, 2015.
- [167] Grujicic, M.; Zhao, C. L.; Tong, C.; i dr.: “Analysis of the Impact Velocity of Powder Particles in the Cold-Gas Dynamic-Spray Process“, *Materials Science and Engineering A*, 368, 222–230, Elsevier, Amsterdam, 2004.
- [168] Yin, S.; Meyer, M.; Li, W.: “Gas Flow, Particle Acceleration, and Heat Transfer in Cold Spray: A Review“, *Journal of Thermal Spray Technology*, 25(5), 842–858, Springer, New York, 2016.
- [169] Assadi, H.; Gärtner, F.; Stoltenhoff, T.: “Bonding Mechanism in Cold Gas Spraying“, *Acta Materialia*, 51(15), 4379–4394, Elsevier, Amsterdam, 2003.
- [170] GM Insights: “Cold Gas Spray Equipment Market“, s Interneta, <https://www.gminsights.com/industry-analysis/cold-gas-spray-equipment-market>, pristupljeno 17. lipnja 2025.
- [171] Amza, Gh.; Dobrotă, D.; Groza Dragomir, M.; i dr.: “Research on Environmental Impact Assessment of Flame Oxyacetylene Welding Processes“, *METABK*, 52(4), 457–460, 2013.
- [172] Korpiola, K.: *High Temperature Oxidation of Metal, Alloy and Cermet Powders in HVOF Spraying Process*, Helsinki University of Technology, Espoo, 2004.
- [173] MSVS-DEI: “Unit 4 Lesson 2: Thermal Spray Coating Processes“, s Interneta, <https://msvs-dei.vlabs.ac.in/mem103/Unit4lesson2.html>, pristupljeno 17. lipnja 2025.
- [174] “Gas Age”: *Gas Age: Combining Natural Gas, Gas Age, Gas Record*, 45, Robbins Publishing Company, 196, 1920.
- [175] Wikipedia contributors: “Oxidizing and Reducing Flames“, s Interneta, https://en.wikipedia.org/wiki/Oxidizing_and_reducing_flames, pristupljeno 17. lipnja 2025.
- [176] Manin, J.; Skeen, S.; Pickett, L.; i dr.: “Effects of Oxygenated Fuels on Combustion and Soot Formation/Oxidation Processes“, *SAE International Journal of Fuels and Lubricants*, 7(3), 704–717, SAE International, Warrendale, 2014.

- [177] Raza, A.; Ahmad, F.; Badri, T. M.; i dr.: “An Influence of Oxygen Flow Rate and Spray Distance on the Porosity of HVOF Coating and Its Effects on Corrosion—A Review“, *Materials*, 15(18), 6329, MDPI, Basel, 2022.
- [178] Ogabi, R.; Manescau, B.; Chetehouna, K.; i dr.: “The Impact of Equivalence Ratio on the Fire Characteristics of Kerosene/Air Flame Produced by NexGen Burner for Aeronautic Application“, *Case Studies in Thermal Engineering*, 54, 104004, Elsevier, Amsterdam, 2024.
- [179] Li, W.; Zhang, C.; Guo, X. P.: “Effect of Standoff Distance on Coating Deposition Characteristics in Cold Spraying“, *Materials & Design*, 29(2), 297–304, Elsevier, Amsterdam, 2008.
- [180] Mihoob, M. M.; Mohammed, H. G.; Albarody, T. M. B.; i dr.: “Optimal Process Parameters for a Thermal-Sprayed Molybdenum-Reinforced Zirconium Diboride Composite on a Dummy Substrate“, *Energies*, 15(24), 9415, MDPI, Basel, 2022.
- [181] Liu, M.; Tan, Z.; Zhao, Y.; i dr.: “Optimization of Spray Parameters and Corrosion Properties of Plasma-Sprayed Cr₂O₃ Coatings Using Response Surface Methodology“, *Crystals*, 15(4), 377, MDPI, Basel, 2025.
- [182] Sobolev, V. V.; Guilemany, J. M.: “Oxidation of Coatings in Thermal Spraying“, *Materials Letters*, 37(4–5), 231–235, Elsevier, Amsterdam, 1998.
- [183] Li, C.-J.; Li, W.-Y.: “Effect of Sprayed Powder Particle Size on the Oxidation Behavior of MCrAlY Materials During High Velocity Oxygen-Fuel Deposition“, *Surface and Coatings Technology*, 158–159, 377–384, Elsevier, Amsterdam, 2002.
- [184] Ruiz-Luna, H.; Méndez-Medrano, K. O.; Montoya Dávila, M.; i dr.: “Characterization of Flame Sprayed NiCrBSiMo Coatings Deposited with Different Spraying Parameters“, *Revista de Metalurgia*, 56(2), e169, CSIC, Madrid, 2020.
- [185] Gan, J. A.; Berndt, C. C.: “Effects of Standoff Distance on Porosity, Phase Distribution and Mechanical Properties of Plasma Sprayed Nd–Fe–B Coatings“, *Surface and Coatings Technology*, 210(1), 196–205, Elsevier, Amsterdam, 2013.
- [186] Yin, S.; Cavaliere, P.; Aldwell, B.; i dr.: “Cold Spray Additive Manufacturing and Repair: Fundamentals and Applications“, *Additive Manufacturing*, 21, 628–650, Elsevier, Amsterdam, 2018.
- [187] Patel, M. G. C.; Pradeep, N. B.; Naik, G. L.: “Experimental Analysis and Optimization of Plasma Spray Parameters on Microhardness and Wear Loss of Mo-Ni-Cr Coated Super Duplex Stainless Steel“, *Australian Journal of Mechanical Engineering*, 20(2), 1–13, Taylor & Francis, London, 2020.
- [188] Yusoff, N. H. N.; Ghazali, M. J.; Isa, M. C.; i dr.: “Optimization of Plasma Spray Parameters on the Mechanical Properties of Agglomerated Al₂O₃-13%TiO₂ Coated Mild Steel“, *Materials and Design*, 39, 504–508, Elsevier, Amsterdam, 2012.
- [189] Seraj, R. A.; Abdollah-zadeh, A.; Dosta, S.; i dr.: “The Effect of Traverse Speed on Deposition Efficiency of Cold Sprayed Stellite 21“, *Surface and Coatings Technology*, 366, 24–34, Elsevier, Amsterdam, 2019.

- [190] Thao, D. X.; Got, H. V.; Cuong, P. D.: “Optimization of Plasma Spraying Parameters with Respect to Shear Adhesion Strength of Cr₃C₂-NiCr Coating on 16Mn Steel“, *Tribology in Industry*, 44(2), 221–229, Tribology Society of Serbia, Belgrade, 2022.
- [191] Houdková, Š.; Zahálka, F.; Kašparová, M.: “The Influence of the Spraying Angle on Properties of Thermally Sprayed HVOF Cermet Coatings“, *WIT Transactions on Engineering Sciences*, 62, 59, WIT Press, Southampton, 2009.
- [192] “Thermal Spraying Technology and Applications“, 7-3, s Interneta, <https://www.cedengineering.com/userfiles/T04-002%20-%20Thermal%20Spraying%20Technology%20and%20Applications%20-%20US.pdf>, 17.06.2025.
- [193] Tan, A.W.-Y.; Sun, W.; Phang, Y.P.; Dai, M.; Marinescu, I.; Dong, Z.; Liu, E.: “Effects of traverse scanning speed of spray nozzle on the microstructure and mechanical properties of cold-sprayed Ti6Al4V coatings“, *Journal of Thermal Spray Technology*, 26, 1484–1497, 2017.
- [194] Aeether: “High Temperature Coatings Market — Global Industry Trends, Share, Size, Growth, Opportunity and Forecast 2024-2029“, s interneta, <https://www.aeether.com/AEETHER/media/media-119/media.html>, 17. lipnja 2024.
- [195] Montavon, G.; Sampath, S.; Berndt, C.C.; Herman, H.; Coddet, C.: “Effects of the spray angle on splat morphology during thermal spraying“, *Surface and Coatings Technology*, 113, 1996.
- [196] Bobzin, K.; Heinemann, H.; Erek, M.; i dr.: “Influence of the spray angle on thermally sprayed heating coatings“, *Materials and Welding Equipment*, 2023, RWTH Aachen University, Aachen, Germany
- [197] Upadhyaya, R.; Tailor, S.; Modi, S. C.; i dr.: “High performance thermal-sprayed WC-10Co-4Cr coatings in narrow and complex areas“, *Journal of Adhesion Science and Technology*, 34(5), 3, 2017.
- [198] Lindner, T.; Saborowski, E.; Scholze, M. i dr.: “Thermal Spray Coatings as an Adhesion Promoter in Metal/FRP Joints“, *Metals*, 8(10), 769, Chemnitz, 2018.
- [199] Struers: “Spray Coatings“, Struers, <https://www.struers.com/-/media/Library/Brochures/English/Application-Note-Spray-Coatings.pdf>, pristupljeno 17.06.2025.
- [200] ASM International: *ASM Handbook, Volume 5A: Thermal Spray Technology*, ASM International, Materials Park (OH), 2013.
- [201] Zhang, Z.; Meng, T. L.; Lee, C. J. i dr.: “Experimental and Numerical Study of Al2219 Powders Deposition on Al2219-T6 Substrate by Cold Spray: Effects of Spray Angle, Traverse Speed, and Standoff Distance“, *Materials*, 16(15), 5240, MDPI, Basel, 2023.
- [202] Zurecki, Z.; Ghosh, R.; Mebrahtu, T.; Thayer, M. J.; Stringer, S. R.: “Automated Substrate Cooling System for HVOF Coating Operations“, *Air Products & Chemicals*, Allentown (PA), 2025.

- [203] Engineering ToolBox: “Thermal Conductivity of Metals“, s Interneta, https://www.engineeringtoolbox.com/thermal-conductivity-metals-d_858.html, pristupljeno 16. lipnja 2025.
- [204] Varacalle, D. J. Jr.; Lundberg, L. B.; Hartley, R. S. i dr.: “Surface Preparation via Grit-Blasting for Thermal Spraying“, Idaho National Engineering Laboratory, Idaho Falls (ID), 1995.
- [205] Valette, S.; Bernardie, R.; Absi, J.; Lefort, P.: “Elaboration and Characterisation of Plasma Sprayed Alumina Coatings on Nickel with Nickel Oxide Interlayer“, *Surface & Coatings Technology*, Elsevier, Amsterdam, 2025.
- [206] Mellali, M.; Fauchais, P.; Grimaud, A.: “Influence of Substrate Roughness and Temperature on the Adhesion/Cohesion of Alumina Coatings“, *Surface and Coatings Technology*, 81, 275–286, Elsevier, Amsterdam, 1996.
- [207] Leigh, S.; Berndt, C.: “A Test for Coating Adhesion on Flat Substrates - A Technical Note“, *Journal of Thermal Spray Technology*, 3, 184–190, Springer, New York, 1994.
- [208] Petronella, F.; Pagliarulo, A.; Truppi, A. i dr.: “TiO₂ Nanocrystal Based Coatings for the Protection of Architectural Stone: The Effect of Solvents in the Spray-Coating Application for a Self-Cleaning Surfaces“, *Coatings*, 8(10), 356, MDPI, Basel, 2018.
- [209] Setyawan, W.; Wahyuadi, J.: “Optimum Surface Roughness of Aluminum Coating to Protect Equipment from Corrosion with Arc Thermal Spray Aluminum Methods“, *IATMI Journal*, 2022.
- [210] Herman, H.: “Powders for Thermal Spray Technology“, *KONA Powder and Particle Journal*, 9, 187–199, KONA, Sapporo, 1991.
- [211] Pan, J.; Hu, S.; Yang, L.: “Numerical Analysis of Flame and Particle Behavior in an HVOF Thermal Spray Process“, *Materials & Design*, 96, 370–376, Elsevier, Amsterdam, 2016.
- [212] Hudomalj, U.; Sichani, E. F.; Weiss, L.; Nabavi, M.; Wegener, K.: “Effect of Particle Size Distribution Width on Repeatability of Coating Characteristics in Atmospheric Plasma Spraying“, *Procedia CIRP*, 113, 530–535, Elsevier, Amsterdam, 2022.
- [213] Yung, T.-Y.; Chen, T.-C.; Tsai, K.-C. i dr.: “Thermal Spray Coatings of Al, ZnAl and Inconel 625 Alloys on SS304L for Anti-Saline Corrosion“, *Coatings*, 9(1), 32, MDPI, Basel, 2019.
- [214] Idir, A.; Younes, R.; Bradai, M. A. i dr.: “Correlation of Tensile Properties of Arc-Sprayed Coatings and Easy Testing Methods“, *Coatings*, 13(5), 878, MDPI, Basel, 2023.
- [215] Ndumia, J. N.; Kang, M.; Lin, J. i dr.: “Influence of Heat Treatment on the Microstructure and Wear Properties of Arc-Sprayed FeCrAl/Al Coating“, *Coatings*, 12(3), 374, MDPI, Basel, 2022.
- [216] Li, N.-N.; Li, G.-L.; Wang, H.-D. i dr.: “Influence of TiO₂ Content on the Mechanical and Tribological Properties of Cr₂O₃-Based Coating“, *Surface and Coatings Technology*, Elsevier, Amsterdam, 2025.

- [217] Hoda, S.; Zeqiri, I.; Baruti, B.; Sadiku, M.; Kelmendi, M.; Hoda, A.: “Priprava aluminij-oksidge (α -Al₂O₃) keramike visoke čistote za oblikovanje ekstrudiranjem“, *Kemija u industriji*, 63(11-12), 397–404, Hrvatska udruga kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, 2014.
- [218] Anghel, I.-M. (Petculescu); Uțu, D.; Mitelea, I.; Constantin, A. T.; Uțu, I.-D.: “Surface Characteristics of Vacuum-Plasma-Sprayed Reinforced Stainless Steel Coatings with TiC Particles“, *Coatings*, 14(3), 289, MDPI, Basel, 2024.
- [219] Bastakys, L.; Marcinauskas, L.; Milieška, M.; Kalin, M.; Kėželis, R.: “Tribological Properties of Cr₂O₃, Cr₂O₃–SiO₂–TiO₂ and Cr₂O₃–SiO₂–TiO₂–Graphite Coatings Deposited by Atmospheric Plasma Spraying“, *Coatings*, 13(2), 408, MDPI, Basel, 2023.
- [220] Ulianitsky, V. Yu.; Dudina, D. V.; Shtertser, A. A.; Smurov, I.: “Computer-Controlled Detonation Spraying: Flexible Control of the Coating Chemistry and Microstructure“, *Metals*, 9(12), 1244, MDPI, Basel, 2019.
- [221] Bernard, B.; Quet, A.; Bianchi, L. i dr.: “Thermal Insulation Properties of YSZ Coatings: Suspension Plasma Spraying (SPS) versus Electron Beam Physical Vapor Deposition (EB-PVD) and Atmospheric Plasma Spraying (APS)“, *Surface and Coatings Technology*, 318, 122–128, Elsevier, Amsterdam, 2017.
- [222] Mathew, J. S.; Marcinauskas, L.; Kavaliauskas, Ž.; Kėželis, R.; Kalin, M.: “Effect of Spraying Power on the Tribological Properties of Alumina and Alumina-Graphite Coatings“, *Coatings*, 13(7), 1165, MDPI, Basel, 2023.
- [223] Michalak, M.; Sokołowski, P.; Szala, M. i dr.: “Wear Behavior Analysis of Al₂O₃ Coatings Manufactured by APS and HVOF Spraying Processes Using Powder and Suspension Feedstocks“, *Coatings*, 11(8), 879, MDPI, Basel, 2021.
- [224] Abdulghafor, M. A.; Mahmood, M. K.; Tassery, H. i dr.: “Biomimetic Coatings in Implant Dentistry: A Quick Update“, *Journal of Functional Biomaterials*, 15(1), 15, MDPI, Basel, 2023.
- [225] Zhang, B. G. X.; Myers, D. E.; Wallace, G. G. i dr.: “Bioactive Coatings for Orthopaedic Implants—Recent Trends in Development of Implant Coatings“, *International Journal of Molecular Sciences*, 15(7), 11878–11921, MDPI, Basel, 2014.
- [226] Graziani, G.; Boi, M.; Bianchi, M.: “A Review on Ionic Substitutions in Hydroxyapatite Thin Films: Towards Complete Biomimetism“, *Coatings*, 8, 269, MDPI, Basel, 2018.
- [227] Šupová, M.: “Substituted Hydroxyapatites for Biomedical Applications: A Review“, *Ceramics International*, 41, 9203–9231, Elsevier, Amsterdam, 2015.
- [228] Dorcioman, G.; Grumezescu, V.; Stan, G. E. i dr.: “Hydroxyapatite Thin Films of Marine Origin as Sustainable Candidates for Dental Implants“, *Pharmaceutics*, 15(4), 1294, MDPI, Basel, 2023.

- [229] Abdulhameed, E. A.; Al-Rawi, N. H.; Omar, M. i dr.: “Titanium Dioxide Dental Implants Surfaces Related Oxidative Stress in Bone Remodeling: A Systematic Review“, *PeerJ*, 10, e12951, PeerJ Inc., San Francisco, 2022.
- [230] Popa, A.; Stan, G.; Enculescu, M. i dr.: “Superior Biofunctionality of Dental Implant Fixtures Uniformly Coated with Durable Bioglass Films by Magnetron Sputtering“, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 51, 313–327, Elsevier, Amsterdam, 2015.
- [231] Damerau, J. M.; Bierbaum, S.; Wiedemeier, D. i dr.: “A Systematic Review on the Effect of Inorganic Surface Coatings in Large Animal Models and Meta-Analysis on Tricalcium Phosphate and Hydroxyapatite on Periimplant Bone Formation“, *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 110(1), 157–175, Wiley, Hoboken (NJ), 2022.
- [232] Mohammed, S. A.; Nahidh, M.; Khalaf, M. K. i dr.: “Antimicrobial Effect of Zinc Oxide Nanoparticle Coating on Titanium 6 Aluminum 4 Vanadium (Ti-6Al-4V)-Fixed Orthodontic Retainer Substrate“, *European Journal of General Dentistry*, 14, 142–153, 2025.
- [233] Liu, C.; Geng, L.; Yu, Y. i dr.: “Mechanisms of the Enhanced Antibacterial Effect of Ag-TiO₂ Coatings“, *Biofouling*, 34(2), 190–199, Taylor & Francis, Abingdon, 2018.
- [234] Ciobanu, C. S.; Iconaru, S. L.; Chifiriuc, M. C. i dr.: “Synthesis and Antimicrobial Activity of Silver-Doped Hydroxyapatite Nanoparticles“, *Biomedical Research International*, 2013, 916218, Hindawi, London, 2013.
- [235] Marin, E.; Lanzutti, A.: “Biomedical Applications of Titanium Alloys: A Comprehensive Review“, *Materials*, 17(1), 114, MDPI, Basel, 2023.
- [236] Xu, Z.; Coriand, L.; Loeffler, R. i dr.: “Saliva-Coated Titanium Biosensor Detects Specific Bacterial Adhesion and Bactericide Caused Mass Loading upon Cell Death“, *Biosensors and Bioelectronics*, 129, 198–207, Elsevier, Amsterdam, 2019.
- [237] Yelkarasi, C.; Recek, N.; Kazmanli, K. i dr.: “Biocompatibility and Mechanical Stability of Nanopatterned Titanium Films on Stainless Steel Vascular Stents“, *International Journal of Molecular Sciences*, 23(9), 4595, MDPI, Basel, 2022.
- [238] Windecker, S.; Mayer, I.; De Pasquale, G. i dr.: “Stent Coating With Titanium-Nitride-Oxide for Reduction of Neointimal Hyperplasia“, *Circulation*, 104(8), 934–939, Lippincott Williams & Wilkins, Philadelphia, 2001.
- [239] Steeper, T. J.; Varacalle, D. J. Jr.; Wilson, G. C. i dr.: “Study on Thermal Spray Coatings“, *Journal of Thermal Spray Technology*, 2, 251–256, Springer, New York, 1993.
- [240] Fielding, G. A.; Roy, M.; Bandyopadhyay, A.; Bose, S.: “Antibacterial and Biological Characteristics of Silver Containing and Strontium Doped Plasma Sprayed Hydroxyapatite Coatings“, *Acta Biomaterialia*, 8(8), 3144–3152, Elsevier, Amsterdam, 2012.

- [241] Roy, M.; Bandyopadhyay, A.; Bose, S.: “Induction Plasma Sprayed Nano Hydroxyapatite Coatings on Titanium for Orthopaedic and Dental Implants“, *Surface and Coatings Technology*, 205, 2785–2792, Elsevier, Amsterdam, 2011.
- [242] Teodoro, J. S.; Simoes, A. M.; Duarte, F. V. i dr.: “Assessment of the Toxicity of Silver Nanoparticles In Vitro: A Mitochondrial Perspective“, *Toxicology in Vitro*, 25, 664–670, Elsevier, Amsterdam, 2011.
- [243] Park, M. V. D. Z.; Neigh, A. M.; Vermeulen, J. P.; de la Fonteyne, L. J. J.; Verharen, H.; Briede, J. J. i dr.: “The Effect of Particle Size on the Cytotoxicity, Inflammation, Developmental Toxicity and Genotoxicity of Silver Nanoparticles“, *Biomaterials*, 32, 9810–9817, Elsevier, Amsterdam, 2011.
- [244] Caverzasio, J.: “Strontium Ranelate Promotes Osteoblastic Cell Replication Through at Least Two Different Mechanisms“, *Bone*, 42, 1131–1136, Elsevier, Amsterdam, 2008.
- [245] Bose, S.; Ke, D.; Vu, A. A.; Bandyopadhyay, A.; Goodman, S. B.: “Thermal Oxide Layer Enhances Crystallinity and Mechanical Properties for Plasma-Sprayed Hydroxyapatite Biomedical Coatings“, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12(30), 33465–33472, ACS Publications, Washington, D.C., 2020.
- [246] Kumar, S.; Narayanan, T. S. N. S.; Raman, S. G. S.; Seshadri, S. K.: “Thermal Oxidation of Ti6Al4V Alloy: Microstructural and Electrochemical Characterization“, *Materials Chemistry and Physics*, 119, 337–346, Elsevier, Amsterdam, 2010.
- [247] Guleryuz, H.; Cimenoglu, H.: “Surface Modification of a Ti–6Al–4V Alloy by Thermal Oxidation“, *Surface and Coatings Technology*, 192, 164–170, Elsevier, Amsterdam, 2005.
- [248] Koivuluoto, H.: “A Review of Thermally Sprayed Polymer Coatings“, *Journal of Thermal Spray Technology*, 31, 1750–1764, Springer, New York, 2022.
- [249] Chen, Y.; Ni, H.; Park, J.-J. i dr.: “A Review of the Preparation, Modification, and Applications of Polyetheretherketone Coating“, *Coatings*, 14(11), 1451, MDPI, Basel, 2024.
- [250] Zhou, J.; Sun, K.; Huang, S. i dr.: “Facile Fabrication of Polyimide-Alumina Composite Coatings by Liquid Flame Spray“, *Coatings*, 10(9), 857, MDPI, Basel, 2020.
- [251] Anni, I. A.; Kaminskyj, M.; Uddin, K. Z. i dr.: “Cold Spray Deposition of Nylon-6 on Glass Fiber-Reinforced Composites“, *Coatings*, 2023.
- [252] Singh, S. K.; Tambe, S. P.; Raja, V. S. i dr.: “Thermally Sprayable Polyethylene Coatings for Marine Environment“, *Progress in Organic Coatings*, 60(3), 186–193, Elsevier, Amsterdam, 2007.
- [253] Stravato, A.; Knight, R.; Mochalin, V.; Picardi, S. C.: “HVOF-Sprayed Nylon-11 + Nanodiamond Composite Coatings: Production & Characterization“.
- [254] Cairncross, R.; Ivošević, M.; Gupta, V. i dr.: “Thermal Spraying of Nylon-11 and Nylon-11/Silica Coatings: Modeling and Characterization of Coating Microstructure“.

- [255] Mashtalyar, D. V.; Pleshkova, A. I.; Piatkova, M. A. i dr.: “PTFE-Containing Coating Obtained on Ti by Spraying and PEO Pretreatment“, *Coatings*, 13(7), 1249, MDPI, Basel, 2023.
- [256] Hunadi, R. J.; Baum, K.: “Tetrafluoroethylene: A Convenient Laboratory Preparation“, *Synthesis*, 39(6), 454, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1982.
- [257] Sajid, M.; Ilyas, M.: “PTFE-Coated Non-Stick Cookware and Toxicity Concerns: A Perspective“, *Environmental Science and Pollution Research*, 24(30), 23436–23440, Springer, Berlin, 2017.
- [258] Huang, G.: “Corrosion Behavior of Low Pressure Cold Sprayed Al-PTFE Composites Coating“, *Proceedings of the 2015 3rd International Conference on Machinery, Materials and Information Technology Applications*, Advances in Computer Science Research, 2015.
- [259] Scholl, M.; Vogel, N.; Lang, S.: “Electrostatic Powder Coating as a Novel Process for High-Voltage Insulation Applications“, *Advanced Engineering Materials*, 25(19), 2300465, Wiley, Weinheim, 2023.
- [260] Abdennadher, M.; Garrido, B.; Albaladejo-Fuentes, V. i dr.: “Deposition and Characterization of Fluoropolymer–Ceramic (ECTFE/Al₂O₃) Coatings via Atmospheric Plasma Spraying“, *Journal of Manufacturing and Materials Processing*, 9(2), 50, MDPI, Basel, 2025.
- [261] Barra, G.; Guadagno, L.; Raimondo, M. i dr.: “A Comprehensive Review on the Thermal Stability Assessment of Polymers and Composites for Aeronautics and Space Applications“, *Polymers*, 15(18), 3786, MDPI, Basel, 2023.
- [262] Tikkanen, J.; Gross, K. A.; Berndt, C. C. i dr.: “Characteristics of the Liquid Flame Spray Process“, *Surface and Coatings Technology*, 90(3), 210–216, Elsevier, Amsterdam, 1997.
- [263] Chen, T. K.; Shun, T. T.; Yeh, J. W. i dr.: “Nanostructured Nitride Films of Multi-Element High-Entropy Alloys by Reactive DC Sputtering“, *Surface and Coatings Technology*, 188–189, 193–200, Elsevier, Amsterdam, 2004.
- [264] Murty, B. S.; Yeh, J.-W.; Ranganathan, S. i dr.: “High-Entropy Alloys“, 2nd ed., Springer, Cham, 2019.
- [265] Hsu, W. L.; Tsai, C. W.; Yeh, A. C. i dr.: “Clarifying the Four Core Effects of High-Entropy Materials“, *Nature Reviews Chemistry*, 8, 471–485, Nature Publishing Group, London, 2024.
- [266] Tandoc, C.; Hu, Y.-J.; Qi, L.; Liaw, P. K.: “Mining of Lattice Distortion, Strength, and Intrinsic Ductility of Refractory High Entropy Alloys“, *npj Computational Materials*, 9, 53, Springer Nature, London, 2023.
- [267] Wang, B.; Yao, Y.; Yu, X.; Wang, C.; Wu, C.; Zou, Z.: “Understanding the Enhanced Catalytic Activity of High Entropy Alloys: From Theory to Experiment“, *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, Issue 35, Royal Society of Chemistry, London.

- [268] Ron, T.; Shirizly, A.; Aghion, E.: “Additive Manufacturing Technologies of High Entropy Alloys (HEA): Review and Prospects“, *Materials*, 16(6), 2454, MDPI, Basel, 2023.
- [269] Arshad, M.; Amer, M.; Hayat, Q.i dr.: “High-Entropy Coatings (HEC) for High-Temperature Applications: Materials, Processing, and Properties“, Coventry University, Coventry, UK, 2025.
- [270] Rayyif, S. M. I.; Mohammed, H. B.; Curuțiu, C. i dr.: “ZnO Nanoparticles-Modified Dressings to Inhibit Wound Pathogens“, University of Bucharest, Politehnica University of Bucharest, Academy of Romanian Scientists, Bucharest, Romania, 2021.
- [271] Berretti, E.; Calisi, N.; Capaccioli, A.; i dr.: “Electrodeposited white bronzes on brass: Corrosion in 3.5 % sodium chloride solution“, *Corrosion Science*, 175, 108898, [mjesto izdavanja], 2020.
- [272] Kadir, A.; Beg, O.; Jouri, W.: “High-temperature corrosion protection of gas turbine blades with micro-coatings and nano-coatings: simulation and experiments“, University of Salford, Salford, 2025.
- [273] Kamnis, S.; Sfikas, A.K.; Allcock, B.; i dr.: “HVOF Processed CoCrFeMnNi High-entropy Alloy Coatings: A Combined Computational and Experimental Validation Approach“, *J. Therm. Spray Tech.*, 31, 1000–1010, 2022.
- [274] Batraev, I.S.; Ulianitsky, V.Yu.; Sova, A.A.; i dr.: “A Feasibility Study of High-Entropy Alloy Coating Deposition by Detonation Spraying Combined with Laser Melting“, *Materials* (Basel), 15(13), 4532, 2022.

SAŽETAK

Toplinsko naštrcavanje predstavlja skup tehnologija koje omogućuju nanošenje zaštitnih i funkcionalnih prevlaka na različite podloge zagrijavanjem materijala do rastaljenog ili polurastaljenog stanja i njegovim ubrizgavanjem prema podlozi velikim brzinama. Ovisno o metodi (plameno, plazma, HVOF, elektrolučno, hladno), razlikuju se izvori energije, temperatura taljenja i kinetika čestica, no svi sustavi imaju zajednički cilj: formirati homogeni sloj s dobrim prianjanjem, mehaničkom stabilnošću i ciljanim funkcionalnim svojstvima.

U ovom radu analizirane su različite metode nanošenja tankih slojeva, uključujući PVD, CVD i rjeđe korištene tehnike, s posebnim fokusom na metode toplinskog naštrcavanja. Opisane su ključne varijante, njihove tehničke karakteristike i područja primjene. Detaljno su obrađeni glavni parametri naštrcavanja (omjer plinova, udaljenost pištolja, temperatura podloge, veličina i oblik čestica) te njihova uloga u konačnoj strukturi i kvaliteti prevlake. Prikazana su i istraživanja koja pokazuju kako promjena svakog pojedinačnog parametra može značajno utjecati na rezultat.

Parametri poput temperature podloge, hrapavosti i brzine taloženja pokazali su se ključnima za adheziju, poroznost i mikrostrukturu sloja. Analizom različitih vrsta prevlaka, metalnih, keramičkih, biokompatibilnih, kompozitnih i visokoentropijskih, uočene su razlike u ponašanju i pogodnosti pojedinih tehnika za određene primjene. Naglašena je važnost odabira odgovarajućih parametara za svaki sustav kako bi se postigli optimalni rezultati.

Cilj ovog rada bio je pružiti sustavni pregled metoda toplinskog naštrcavanja i faktora koji utječu na kvalitetu prevlaka, kako bi se stvorila osnova za budući eksperimentalni rad. Ovaj pregled olakšava selekciju tehnika i parametara za specifične primjene, poput biomedicinskih implantata, antikorozijskih sustava ili visokotemperaturnih zaštita, i omogućuje učinkovitije planiranje istraživačkog i inženjerskog rada.

Ključne riječi: toplinsko naštrcavanje, parametri naštrcavanja, zaštitne prevlake, mikrostruktura sloja

ABSTRACT

Thermal spraying represents a group of technologies that enable the deposition of protective and functional coatings onto various substrates by heating the material to a molten or semi-molten state and accelerating it toward the substrate at high velocities. Depending on the method used (flame, plasma, HVOF, arc, or cold spraying), the energy source, melting temperature, and particle kinetics vary, but all systems share the same goal: to form a homogeneous coating with good adhesion, mechanical stability, and targeted functional properties.

This paper analyzes various thin film deposition methods, including PVD, CVD, and less commonly used techniques, with a particular focus on thermal spraying. Key variants, their technical characteristics, and application areas are described. The main parameters of spraying (gas ratio, spray distance, substrate temperature, particle size and morphology) are thoroughly examined, along with their influence on the final structure and coating quality. Research studies are presented that show how changing each individual parameter can significantly impact the outcome.

Parameters such as substrate temperature, surface roughness, and deposition speed have proven crucial for coating adhesion, porosity, and microstructure. By analyzing different types of coatings, metallic, ceramic, biocompatible, composite, and high-entropy alloys, differences in behavior and suitability for specific applications were identified. Emphasis is placed on selecting the right set of parameters for each system to achieve optimal performance.

The goal of this paper was to provide a systematic overview of thermal spraying methods and the factors affecting coating quality, in order to create a foundation for future experimental work. This review facilitates the selection of techniques and parameters for specific applications, such as biomedical implants, anti-corrosion systems, or high-temperature protection and enables more efficient planning of research and engineering work.

Keywords: thermal spraying, spraying parameters, protective coatings, layer microstructure,

POPIS OZNAKA I KRATICA

304L	Nehrđajući čelik (niskouglični, austenitni, tip 304)
316L	Nehrđajući čelik (niskouglični, austenitni, tip 316)
8YSZ	Yttrijem stabilizirani cirkonij oksid (8 mol% Y_2O_3 - ZrO_2)
AAS	Atomic Absorption Spectroscopy - Atomske apsorpcijska spektroskopija
Ag	Srebro
Al_2O_3	Aluminij oksid (korund)
AlCoCrFeNiY	Visokoentropijska legura na bazi aluminija, kobalta, kroma, željeza, nikla i itrija
ALD	Atomic Layer Deposition - Taloženje atomski tankih slojeva
APS	Atmospheric Plasma Spraying - Konvencionalno atmosfersko plazma naštrecavanje
A-SPS	Axial-Suspension Plasma Spraying - Aksijalno plazma naštrecavanje iz suspenzije
Au	Zlato
BCC	Body Centered Cube – Prostorno centrirana kubična rešetka
C_2H_2	Acetilen
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	Hidroksiapatit
CAD	Cathodic Arc Deposition - Katodna lučna depozicija.
CAGR	Compound Annual Growth Rate - Složena godišnja stopa rasta
Co-Cr	Legura kobalta i kroma
CoCrMo	Legura kobalta, kroma i molibdena
CoNiCrAlY	Legura kobalta, nikla, kroma, aluminija i itrija
COVID-19	Korona virus 2019.
CrN	Krom nitrid
Cu-BG	Bioaktivno staklo dopirano bakrom

CVD	Chemical Vapor Deposition - Kemijsko taloženje iz pare
DC	Istosmjerna struja
DE	Deposition efficiency – Učinkovitost nanošenja
EB-PVD	Electron Beam – Physical Vapor Deposition - Isparavanje elektronskim snopom
EDS	Energetski disperzivna spektroskopija
EPD	Electrophoretic Deposition - Elektroforetsko taloženje
FCC	Face Centered Cube - Plošno centrirana kubična rešetka
FeCrAl	Legura željeza, kroma i aluminija
FeMnCoCr	Legura željeza, mangana, kobalta i kroma
FS	Flame Spraying – Plameno naštrcavanje
HAp	Hidroksiapatit
HCP	Hexagonal Close-Packed - Heksagonalno gusto pakirana rešetka
HEA	High-Entropy Alloys- Visoko entropijske legura
HT	High Temperature – Visoka temperatura
HVAF	High Velocity Air-Fuel - Visokobrzinsko naštrcavanje pomoću zraka i goriva
F	High Velocity Oxy-Fuel - Visokobrzinsko naštrcavanje kisikom i gorivom
LB	Langmuir-Blodgett metoda
LPCVD	Low-pressure Chemical Vapor Deposition - Kemijsko taloženje iz pare pri niskom tlaku
LT	Low Temperature – Niska temperatura
MBE	Molecular Beam Epitaxy - Epitaksija molekularnim snopom
MCrAlY	Legura metala (M) s kromom (Cr), aluminijem (Al) i itrijem (Y).
MEMS	Microelectromechanical System - Mikroelektromehanički sustav

MFPI	Model-Free PI kontroler
Mo	Molibden
MT	Medium Temperature – Srednja temperatura
N_2	Dušik
NACE	National Association of Corrosion Engineers - NACE Međunarodno udruženje za koroziju
NbN	Niobij nitrid
NH_3	Amonijak
NiCoCrAlY	Legura nikla, kobalta, kroma, aluminija i itrija
NiCrAlY	Legura nikla, kroma, aluminija i itrija
O_2	Kisik
PA	Poliamid
PE	Polietilen
PECVD	Plasma Enhanced CVD - Plazmom pojačano kemijsko taloženje iz pare
PIFF	PI kontroler s feed-forward komponentom
PLD	Pulsed Layer Deposition - Pulsno taloženje slojeva
PP	Polipropen
PSD	Particle Size Distribution - Distribucija veličine čestica
PTFE	Politetrafluoretilen
PVD	Physical Vapor Deposition - Fizikalno taloženje iz pare
RF	Visokofrekventni (radiofrekventni)
RHEED	Reflektirajuća visokoenergetska elektronska difrakcija
RTCVD	Rapid Thermal CVD - Brzo termalno kemijsko taloženje iz pare
SEM	Skenirajuća elektronska mikroskopija
S-HVOF	Suspension High-Velocity Oxy-Fuel Spraying - Visoko-brzinsko naštrecavanje iz suspenziju s pomoću kisika i goriva
$Si(OC_2H_5)_4$ - TEOS	Tetraetil ortosilikat

Si_3N_4	Silicijev nitrid
SiO_2	Silicijev dioksid
SiC	Silicijev karbid
SOFC	Solid Oxide Fuel Cells - Kruto oksidne gorivne ćelije
SPPS	Solution Precursor Plasma Spraying -Naštrcavanje iz otopine
SPS	Suspension Plasma Spraying - Plazma naštrcavanje suspenzijom
Sr	Stroncij
SrO	Stroncijev oksid
SS304L	Nehrđajući čelik 304L (niskouglična varijanta)
TBC	Thermal Barrier Coating - Toplinsko izolacijska prevlaka
TGA	Thermo Gravimetric Analysis - Termogravimetrijska analiza
TGO	Thermally Grown Oxide - Toplinski nastali oksidni sloj
Ti6Al4V	Titanova legura s aluminijem i vanadijem (Ti-6Al-4V)
TiN	Titan nitrid
TiO_2	Titanov dioksid
TiSiN	Titan silicij nitrid
TWAS	Twin Wire Arc Thermal Spray - Termalno naštrcavanje dvostrukom žicom
UHVCVD	Ultra High Vacuum Chemical Vapor Deposition - Kemijsko taloženje iz pare pri visokom vakuumu
WC-Co	Volfram karbid s kobaltom
WC-CoCr	Volfram karbid s kobaltom i kromom
X6CrNi18-8	Nehrđajući čelik (tip 304, EN oznaka)
XRD	Rendgenska difrakcija
ZrB_2	Cirkonijev diborid
ZrN	Cirkonijev nitrid

ZrO_2Ag_2O

λ

Cirkonijev oksid dopiran srebrom

Lambda - Topinska provodljivost