

Vliv povrchové úpravy na korozní odolnost oceli v tekutém Pb

Influence of surface treatment on corrosion resistance of steel in liquid Pb

Pazderová M., Rozumová L., Košek L., Hojná A.

Centrum výzkumu Řež

E-mail: martina.pazderova@cvrez.cz

Tato práce se zabývá chováním oceli v prostředí tekutého olova a možností zvýšení protikorozi odolnosti a zlepšení vlastností v daném prostředí. Využití tekutých kovů jako chladiwa představuje slibnou alternativu v oblasti energetiky. Je ovšem nezbytné najít vhodné materiály, které by byly v prostředí tekutého olova ovlivněny pouze minimálně. Chování austenitické oceli 316L bez povlaku a s deponovanou vrstvou TiSiC bylo studováno v proudícím tekutém olovu za podmínek simulujících reálné prostředí. Ukázalo se, že aplikací ochranné vrstvy došlo ke zvýšení odolnosti základního materiálu vůči degradaci vlivem prostředí, teploty i mechanického namáhání. Přítomnost Si ve vrstvě zvýšila schopnost povrchu vytvářet stabilní oxid, který přispívá ke zlepšení ochrany oceli.

This work deals with behaviour of steel in liquid lead environment and possibilities of corrosion resistance improvement. Liquid metal cooled systems are under wide investigation and development and represent a good alternative. It is necessary to find materials, which would be affected by liquid lead minimally. Austenitic steel 316L without coating and coated with TiSiC was studied in flowing liquid lead. Conditions of the experiment simulated real environment of the system. Deposition of protective barrier reduced the metals dissolution and diffusion of liquid lead into the steel substrate, degradation of substrate due to high temperature and mechanical stress. Presence of Si in the layer increased the surface ability to form stable oxide and contribute to steel's protection.

ÚVOD

Vývoj povrchových úprav vhodných pro prostředí tekutého kovu se v posledních letech rozvíjí poměrně zásadním způsobem. Zásadní problém v systému chlazeném tekutým kovem představuje koroze, ostatně jako ve většině případů použití povrchové úpravy. Na rozdíl od korozního poškození ve vodném prostředí, kde je jedním z hlavních principů poškození elektrochemický proces, v případě působení tekutých kovů dochází k poškození na principu fyzikálních nebo fyzikálně-chemických procesů jako jsou rozpouštění materiálu, vyluhování legur a penetrace chladiwa do povrchu materiálu. Rozsáhlý výzkum prokázal, že působení tekutého kovu na povrch oceli způsobuje změny v morfologii povrchu, mikrostrukturu a složení materiálu a díky těmto změnám dochází k ovlivnění mechanických a fyzikálních vlastností s následným poškozením, případně selháním základního materiálu.

Jedním ze slibných kandidátů na materiál vhodný jako chladiwo pro reaktory nové generace je tekuté olovo, jednak díky svým chemickým ale i tepelně-fyzikálním vlastnostem. Nicméně zásadní problém, který je potřeba

vyřešit, je korozní poškození základního materiálu. Degradace materiálu je způsobena jednak působením tekutého olova, dále také prouděním chladiwa, díky kterému dochází k narušování ochranné oxidické vrstvy a snižování celkové odolnosti systému a v neposlední řadě systém pracuje při teplotách 480-550 °C. Poslední výzkumy se zaměřují na studium mechanismů korozního poškození oceli v prostředí tekutého olova a na možnosti zvýšení jejich korozní odolnosti. Důležitým prvkem, zvyšujícím odolnost základního materiálu proti působení tekutého olova, je stabilní vrstva oxidu, která snižuje korozní rychlost a může chránit povrch před poškozením. Jednou z účinných metod je použití inhibitoru koroze, který umožňuje vytvoření ochranné vrstvy na povrchu. Inhibitory se dělí do dvou kategorií – kovové a nekovové, přičemž nejčastěji používaným inhibitorem je kyslík, který ve vhodné koncentraci zajišťuje optimální podmínky pro vytváření ochranné vrstvy na povrchu a snižuje korozní poškození materiálu. [1-14] Nicméně při teplotách nad 500 °C se zvyšuje rychlost růstu oxidických vrstev, klesá jejich tepelná vodivost a efektivita působení kyslíku se tak snižuje. Je experimentálně prokázáno, že stabilní vrstva oxidu

může vzniknout při teplotách nižších než 550 °C a při koncentraci kyslíku 10^{-7} - 10^{-8} hm.%. Se zvyšováním teploty roste pravděpodobnost penetrace tekutého olova do základního materiálu a následně dochází k poklesu korozní odolnosti a základní materiál se rozpouští.

Je tedy zřejmé, že pouhé dávkování inhibitorů není dostatečné pro ochranu povrchu před poškozením. Další možností je nanesení ochranného povlaku, který funguje jednak jako bariéra mezi korozním prostředím a základním materiálem a zároveň má vyšší protikorozní odolnost. S ohledem na tuto skutečnost je optimální volit materiály, které mají vyšší schopnost oxidace a mohou se tak lépe pasivovat. Korozní odolnost systému povlak/substrát do značné míry také závisí na adhezi povlaku, homogenitě vrstvy a mechanické a tepelné stabilitě systému. Tzn. že povlak, který je odolný v tekutém olovu musí být zcela kompaktní, bez trhlin a poškození, chemicky odolný, s vysokou přilnavostí k substrátu a odolný vůči mechanickému poškození. Chemická odolnost vrstvy závisí na jejím složení, přičemž určitých úspěchů bylo dosaženo s vrstvami na bázi Al, případně Si [15-38]. Lze předpokládat, že přítomnost těchto prvků zajišťuje lepší schopnost povrchu se oxidovat a zvyšovat ochrannou schopnost povrchu. Adhezi, kompaktnost povlaku a odolnost proti tvorbě trhlin do značné míry ovlivňuje metoda a podmínky nanášení vrstvy.

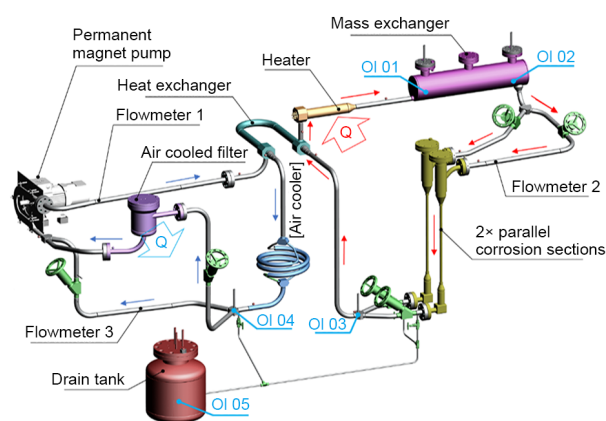
Keramické povlaky se zdají být zajímavým řešením dané problematiky. Tyto vrstvy jsou vysoce chemicky odolné, chrání povrch i při teplotách vyšších než 500 °C a pasivují povrch ocelí. Tato práce se zabývá možností zvýšení korozní odolnosti oceli v prostředí tekutého Pb pomocí ochranné vrstvy TiSiC. Korozní odolnost byla ověřována v podmínkách simulujících reálné prostředí, tzn. byl ověřován vliv tekutého Pb, proudění, obsahu kyslíku a teploty. Míra korozního poškození, změny složení a mikrostruktura byly sledovány ve vývoji v čase.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Zkušební vzorky byly připraveny z austenitické nerezové oceli 316L, chemické složení viz Tab. 1. Na očištěný povrch byla nanášena vrstva TiSiC. Depozice byla provedena při teplotě 450 °C a tlaku 1-3 Pa. Na vzorky bylo vloženo předpětí 40-100 V a depozice probíhala po dobu 5 h. Tloušťka výsledné vrstvy byla 6 µm.

Protikorozní odolnost aplikovaného povlaku byla ověřována v experimentální smyčce MatLoo (Obr. 1),

kteřá simuluje podmínky reálného provozu. Smyčka obsahuje dvě paralelní sekce pro umístění vzorků do prostředí tekutého Pb, proudícího rychlostí max 3 m s⁻¹. Obsah kyslíku byl sledován pomocí čtyř sensorů, jejichž umístění je vidět ve schématu na Obr. 1 a koncentrace kyslíku byla udržována na hodnotě 1×10^{-7} hm.%. Pracovní teplota byla udržována na 480 °C a hodnocení vzorků probíhalo po 1 000 h, 2 000 h a 4 000 h expozice. Vyhodnocením získaných dat bylo možné získat informace o časové závislosti změn probíhajících na povrchu materiálu i změn zasahujících až k základnímu materiálu.



Obr. 1. Experimentální smyčka MatLoo, zobrazeno umístění kyslíkových sensorů (OI 1-5)

Fig. 1. Experimental loop MatLoo, oxygen sensors (OI 1-5)

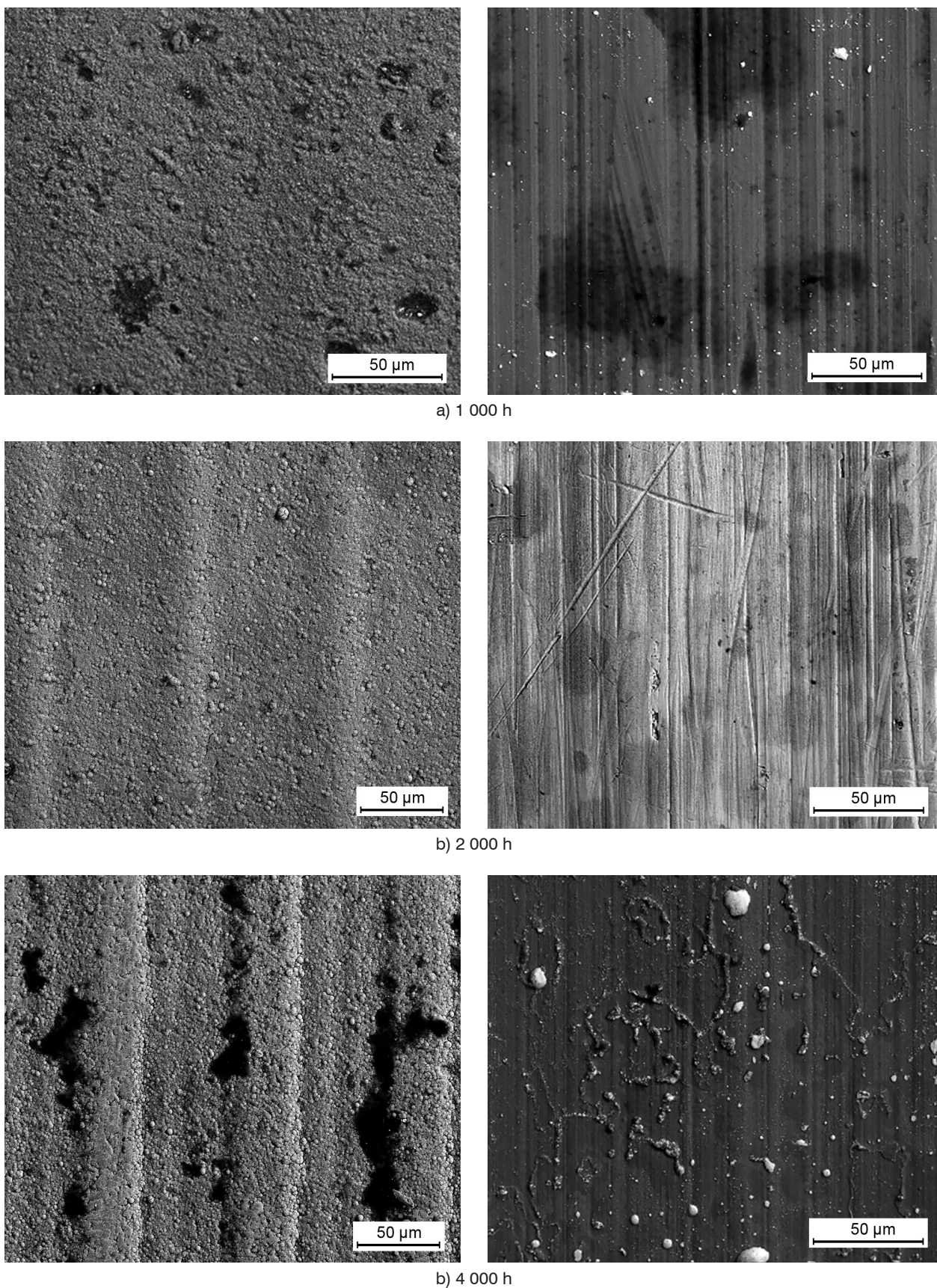
Povrch vzorků s povlakem i bez vystavených působení korozního prostředí byl nejprve studován pomocí skenovací elektronové mikroskopie (SEM) s použitím mikroskopu TESCAN LYRA3 (TESCAN, Brno). Následně byl proveden řez, aby bylo možné ověřit vlastnosti povlaku, adhezi k povrchu substrátu, poškození vrstvy, přítomnost trhlin, penetraci Pb povlakem a v případě vzorků bez povrchové úpravy také intenzitu korozního poškození základního materiálu.

VÝSLEDKY A DISKUZE

Vzorky oceli 316L bez povrchové úpravy a s depozovanou vrstvou TiSiC byly exponovány v proudícím Pb při teplotě 480 °C po dobu 4 000 h. V průběhu expozice byly odebrány vzorky po 1 000 h a 2 000 h, aby bylo možné sledovat vývoj degradace materiálu v závislosti

Tab. 1. Chemické složení oceli AISI 316L (hm. %) / Chemical composition of AISI 316L steel [wt. %]

	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Co	N	Cu
AISI 316L	0,018	0,53	1,11	0,023	0,001	17,18	12,55	2,52	0,036	0,1	0,08



Obr. 2. SEM zobrazení povrchu povlaku TiSiC (vlevo) a substrátu bez vrstvy (vpravo), vývoj v čase

Fig. 2. SEM surface images of TiSiC coating (left) and substrate without coating (right), development in time

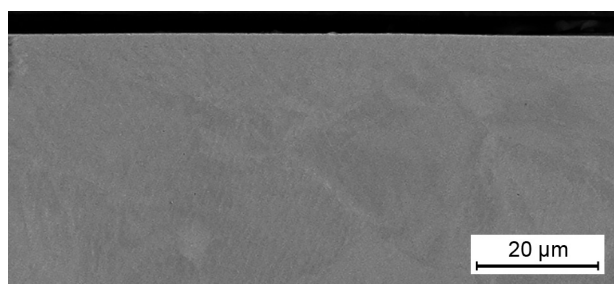
na čas. V průběhu expozice v proudícím prostředí došlo k vytvoření oxidické vrstvy o různé tloušťce na oceli bez povrchové úpravy a k mírné degradaci ochranné vrstvy a následně i základního materiálu u systému substrát/povlak.

Na Obr. 2 je vidět povrch a jeho změny v závislosti na čase působení prostředí. Povrch vykazoval typický vzhled pro podélně broušený vzorek. Ze srovnání vzorků s povlakem a bez něj je zřejmé, že deponovaná vrstva kopíruje povrch substrátu, tzn. i po nanesení povlaku zůstaly zachovány drážky po broušení.

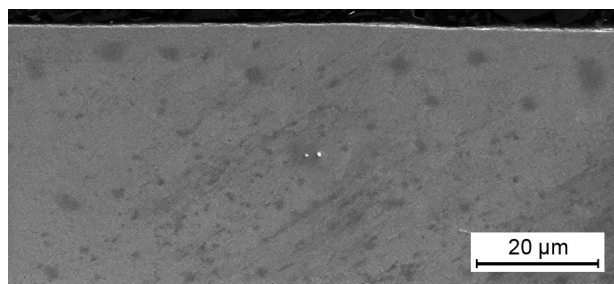
Při delší expozici je na SEM snímku (Obr. 3) vidět změna charakteru povrchu. Na vzorcích, jejichž povrch nebyl chráněn povlakem, docházelo ke vzniku velmi tenké vnější vrstvy magnetitu a po 4 000 h expozice je zřejmé i vytvoření vnitřní spinelové vrstvy. V případě, že by vytvořená oxidická vrstva byla homogenní a bez přítomných trhlin, chovala by se jako ochranná bariéra před přímým kontaktem s Pb. Pokud by vrstva souvisle pokrývala celý povrch oceli a neobsahovala žádné

trhliny, docházelo by k dalšímu kontaktu substrátu s tekutým Pb pouze prostřednictvím difúze oxidickou vrstvou. Výsledky analýz ovšem ukázaly, že vytvořená oxidická vrstva nejsou homogenní, části povrchu byly zasaženy oxidací intenzivněji a části povrchu vykazovaly minimální pokrytí vrstvou oxidu. Vzhledem ke skutečnosti, že testování probíhalo v proudícím prostředí, je možné, že vznikající vrstva oxidu neměla dobrou přilnavost k substrátu a vlivem proudění došlo k jejímu odloupenutí. Zároveň byly pod mikroskopem patrné trhliny vedoucí z povrchu napříč celou vrstvou oxidu a nebyla tak zajištěna kompaktnost povrchu.

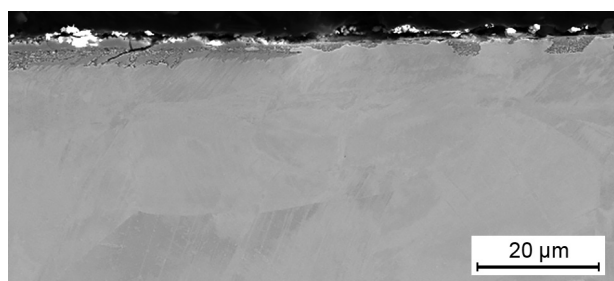
Analýzou vzorků oceli, jejíž povrch byl chráněn povlakem, bylo zjištěno, že s rostoucí dobou expozice docházelo k zeslabení vrstvy povlaku z původních 6 μm na téměř 4 μm a změně charakteru vrstvy (Obr. 4).



a) 1 000 h

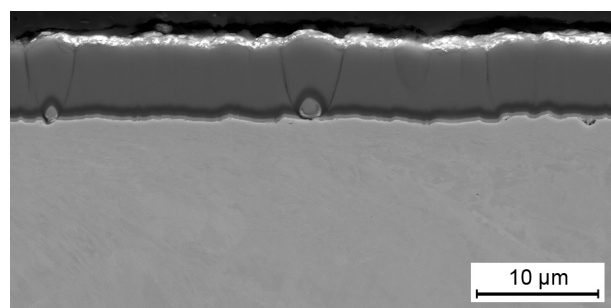


b) 2 000 h

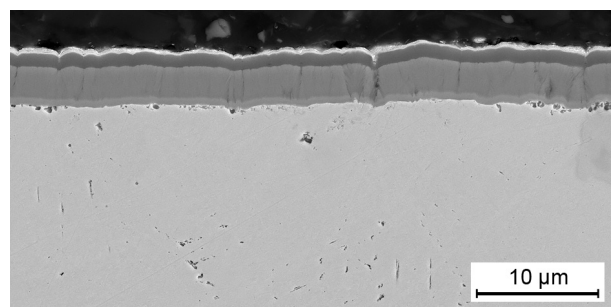


c) 4 000 h

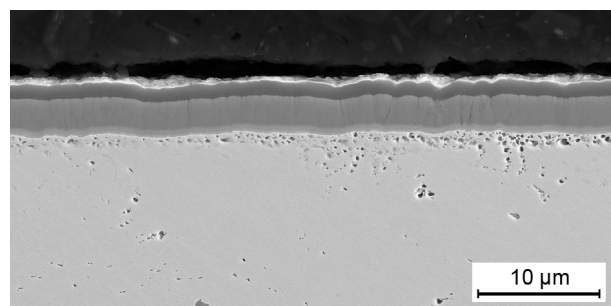
Obr. 3. Vliv doby expozice na degradaci základního materiálu bez povrchové úpravy (1 000 h, 2 000 h a 4 000 h)
Fig. 3. Impact of exposure time on degradation of base material without surface treatment (1 000 h, 2 000 h and 4 000 h)



a) 1 000 h



b) 2 000 h



c) 4 000 h

Obr. 4. Vliv doby expozice na degradaci povlaku TiSiC a základního materiálu (1 000 h, 2 000 h a 4 000 h)
Fig. 4. Impact of exposure time on degradation of TiSiC and base material (1 000 h, 2 000 h and 4 000 h)

Povlak, který nebyl vystavený působení korozního prostředí, byl homogenní, kompaktní, s dobrou přilnavostí k substrátu, pouze v místě vytvoření vměstků byly patrné jemné trhliny vedoucí kolmo k povrchu. V prostředí proudícího Pb vytvářel povlak ochrannou bariéru zabráňující kontaktu oceli s korozním prostředím. Díky homogennímu charakteru povlaku nedocházelo ke kontaktu Pb a základního materiálu. Na povrchu povlakovaného vzorku byla vytvořena stabilní vrstva oxidu Si o tloušťce $\approx 1 \mu\text{m}$, která zvyšovala odolnost systému vůči koroznímu poškození. Prvková analýza provedená na řezu vzorku ukázala, že difúze kyslíku povlakem směrem k substrátu je zpomalena a i po 4 000 h expozice došlo k minimálním změnám v povrchové vrstvě oceli a pouze zanedbatelnému růstu oxidu směrem dovnitř.

ZÁVĚR

Bylo provedeno experimentální ověření vlivu povrchové úpravy na korozní odolnost oceli 316L v prostředí tekutého kovu. Vzorky byly v experimentální smyčce vystaveny působení proudícímu prostředí Pb o teplotě 480°C s obsahem kyslíku $1 \times 10^{-7} \text{ hm.}\%$. Chování oceli s povlakem TiSiC bylo hodnoceno po 1 000 h, 2 000 h a 4 000 h expozice a výsledky byly porovnávány s hodnotami získanými u vzorků oceli bez povlaku. V případě oceli bez povlaku docházelo na povrchu vlivem prostředí ke vzniku oxidu. Tato oxidická vrstva měla tendenci k poškození vlivem proudění prostředí a neměla souvislý a homogenní charakter. Z tohoto pohledu nelze povrch považovat za dostatečně chráněný. Vzorky na jejichž povrchu byla nanášena vrstva TiSiC vykazovaly velmi dobrou homogenitu, dobrou přilnavost deponovaného povlaku k substrátu, a to i při dlouhodobém působení tekutého Pb. Přítomnost Si ve vrstvě zvýšila schopnost povrchu vytvářet stabilní oxid, který přispívá ke zlepšení ochrany oceli. Po 4 000 h expozice došlo u oceli chráněné vrstvou TiSiC k minimálním změnám v povrchové vrstvě oceli, zatímco vzorky bez ochranného povlaku byly nerovnoměrně oxidovány. Experimenty ukázaly, že i tenká vrstva s vhodným složením může zvýšit odolnost oceli 316L v prostředí tekutého kovu.

Poděkování

The presented work was financially supported by the Ministry of Education, Youth and Sport Czech Republic – project LQ1603 Research for SUSEN. This work has been realized within the SUSEN Project (established in the framework of the European Regional Development Fund (ERDF) in project CZ.1.05/2.1.00/03.0108 and of the European Structural and Investment Funds (ESIF) in the project CZ.02.1.01/0.0/0.0/15_008/0000293). The research leading to these results was partly funded by the

EC H2020 FP under the H2020 GEMMA (Generation IV Materials Maturity) project GA No.755269, as a part of the JPNM activities in EERA.

LITERATURA

1. J. Zhang: A review of steel corrosion by liquid lead and lead-bismuth, *Corrosion Science*, **2009**, 38, 1207–1227.
2. A. Hojná, P. Halodová, L. Rozumová, M. Chocholoušek, Z. Špirit: Environmentally assisted cracking of the T91 in heavy liquid metals, *Corrosion Reviews*, **2020**, 38, 183–194.
3. G. Müller, A. Heinzl, J. Konys, G. Schumacher, A. Weisenburger, F. Zimmermann, V. Engelko, A. Rusanov, V. Markov: Results of steel corrosion tests in flowing liquid Pb/Bi at 420–600 $^\circ\text{C}$ after 200 h, *J. Nuc. Mat.*, **2002**, 301, 40–46.
4. A. Weisenburger, K. Aoto, G. Müller, A. Heinzl, G. Schumacher, T. Furukawa: Behaviour of chromium steels in liquid Pb-55.5Bi with changing oxygen content and temperature, *J. Nuc. Mat.*, **2006**, 358, 69–76.
5. A. Kimura, R. Kasada, N. Iwata, H. Kishimoto, C.H. Zhang, J. Isselin, P. Dou, J.H. Lee, N. Muthukumar, T. Okuda, M. Inoue, S. Ukai, S. Ohnuki, T. Fujisawa, T.F. Abe: Development of Al added high-Cr ODS steels for fuel cladding of next generation nuclear systems, *J. Nuc. Mat.*, **2011**, 417, 176–179.
6. L. Tan, M.T. Machut, K. Sridharan, T.R. Allen: Corrosion behavior of a ferritic/martensitic steel HCM12A exposed to harsh environments, *J. Nuc. Mat.*, **2007**, 371, 161–170.
7. J. Lim, I.S. Hwang, J.H. Kim: Design of alumina forming FeCrAl steels for lead or lead-bismuth cooled fast reactors, *J. Nuc. Mat.*, **2013**, 441, 650–660.
8. Y. Yano, S. Yamashita, S. Ohtsuka, T. Kaito, N. Akasaka, T. Shibayama, S. Watanabe, H. Takahashi: Mechanical properties and microstructural stability of 11Cr-ferritic/martensitic steel cladding under irradiation, *J. Nuc. Mat.*, **2010**, 398, 59–63.
9. V. Tsisar, C. Schroer, O. Wedemeyer, A. Skrypnik, J. Konys: Corrosion behavior of austenitic steels 1.4970, 316L and 1.4571 in flowing LBE at 450 and 550 $^\circ\text{C}$ with 10^{-7} mass% dissolved oxygen, *J. Nuc. Mat.*, **2014**, 454, 332–342.
10. A. Heinzl, A. Weisenburger, G. Müller: Corrosion behavior of austenitic steels in liquid lead bismuth containing 10^{-6} wt% and 10^{-8} wt% oxygen at 400–500 $^\circ\text{C}$, *J. Nuc. Mat.*, **2014**, 448, 163–171.
11. F. Gnecco, E. Ricci, C. Bottino, A. Passerone: Corrosion behavior of steels in lead-bismuth at 823 K, *J. Nuc. Mat.*, **2004**, 335, 185–188.
12. K. Lambrinou, V. Koch, G. Coen, J. Van den Bosch, C. Schroer: Corrosion scales on various steels after exposure to liquid lead-bismuth eutectic, *J. Nuc. Mat.*, **2014**, 450, 244–255.
13. M. Del Giacco, A. Weisengurger, A. Jianu, F. Lang, G. Mueller: Influence of composition and microstructure on the corrosion behavior of different Fe–Cr–Al alloys in molten LBE, *J. Nuc. Mat.*, **2012**, 421, 39–46.
14. A. Weisenburger, A. Jianu, S. Doyle, M. Brunus, R. Fetzer, A. Heinzl, M. DelGiacco, W. An, G. Müller: Oxide scales formed on Fe-Cr-Al-based model alloys exposed to oxygen containing molten lead, *J. Nuc. Mat.*, **2013**, 437, 282–292.

15. A. Weisenburger, G. Müller, A. Heinzl, A. Jianu, H. Muscher, M. Kieser: Corrosion, Al containing corrosion barriers and mechanical properties of steels foreseen as structural materials in liquid lead alloy cooled nuclear systems, *Nuc. Eng. Design*, **2011**, 241, 1329–1334.
16. A. Heinzl, M. Kondo, M. Takahashi: Corrosion of steels with surface treatment and Al-alloying by GESA exposed in lead-bismuth, *J. Nuc. Mat.*, **2006**, 350, 264–270.
17. V. Engelko, G. Mueller, A. Rusanov, V. Markov, K. Tkachenko, A. Weisenburger, A. Kashtanov, A. Chikiryaka, A. Jianu: Surface modification/alloying using intense pulsed electron beam as a tool for improving the corrosion resistance of steels exposed to heavy liquid metals, *J. Nuc. Mat.*, **2011**, 415, 270–275.
18. S. Majumdar, A. Borgohain, V. Kain: Interaction between liquid lead-bismuth eutectic and aluminized Inconel 625 superalloy at 600 and 850 °C, *J. Nuc. Mat.*, **2019**, 518, 54–61.
19. U. Jain, A. Mukherjee, S. Sonak, S. Kumar, R. Mishra, "Interaction of alumina with liquid $Pb_{83}Li_{17}$ alloy, *Fusion Eng. And Design*, **2014**, 2554–2558.
20. Ch. Sun, X. Zhou, Ch. Xie: Effect of processing conditions on Al-based amorphous/nanocrystalline coating by cold-spraying, *Surf. Coat. Tech.*, **2019**, 362, 97–104.
21. E. Miorin, F. Montagner, V. Zin, D. Giuranno, E. Ricci, M. Pedroni, V. Spaninato, E. Vasallo, S.M. Deambrosis: Al rich PVD protective coatings: A promising approach to prevent T91 steel corrosion in stagnant liquid lead, *Surf. Coat. Tech.*, **2019**, 377, 124–890.
22. E. Vassallo, M. Pedroni, V. Spaninato, S.M. Deambrosis, E. Miorin, E. Ricci, V. Zin: Effect of alumina coatings on corrosion protection of steels in molten lead, *J. Vac. Sci. Technol.*, **2018**, 36.
23. F. García Ferré, A. Mairov, D. Iadicicco, M. Vanazzi, S. Bassini, M. Utili, M. Tarantino, M. Bragaglia, F.R. Lamastra, F. Nanni, L. Ceseracciu, Y. Serruys, P. Trocellier, L. Beck, K. Sridharan, M.G. Geghi, F. Di Fonzo: Corrosion and radiation resistant nanoceramic coatings for lead fast reactors, *Cor. Sc.*, **2017**, 124, 80–92.
24. P. Lorusso, S. Bassini, A. Del Nevo, I. Di Piazza, F. Giannetti, M. Tarantino, M. Utili, "GEN-IV LFR development: Status & perspectives, *Prog. Nuc. En.*, **2018**, 105, 318–331.
25. F.G. Ferré, M. Ormellese, F. Di Fonzo, M.G. Beghi: Advanced Al_2O_3 coatings for high temperature operation of steels in heavy liquid metals: a preliminary study, *Cor. Sci.*, **2013**, 77, 375–378.
26. F.G. Ferré, E. Bertarelli, A. Chiodoni, D. Carnelli, D. Gastaldi, P. Vena, M.G. Beghi, F. Di Fonzo: The mechanical properties of a nanocrystalline $Al_2O_3/a-Al_2O_3$ composite coating measured by nanoindentation and Brillouin spectroscopy, *A. Mat.*, **2013**, 61, 2662–2670.
27. F.G. Ferré, A. Mairov, D. Iadicicco, M. Vanazzi, S. Bassini, M. Utili, M. Tarantino, M. Bragaglia, F.R. Lamastra, F. Nanni, L. Ceseracciu, Y. Serruys, P. Trocellier, L. Beck, K. Sridharan, M.G. Beghi, F. Di Fonzo: Corrosion and radiation resistant nanoceramic coatings for lead fast reactors, *Cor. Scie.*, **2017**, 124, 80–92.
28. R. Kasada, P. Dou: Sol-gel composite coatings as anti-corrosion barrier for structural materials of lead-bismuth eutectic cooled fast reactor, *J. Nuc. Mat.*, **2013**, 440, 647–653.
29. P. Dou, P. Kasada: Preliminary study on nano- and micro-composite sol-gel based alumina coatings on structural components of lead-bismuth eutectic cooled fast breeder reactors, *J. Nuc. Mat.*, **2011**, 409, 177–182.
30. Q. Jiao, F. Guo, Ch. Li, G. Zheng, J. He, H. Zhao, Y. Qin, F. Yin: Effects of Mo addition on tribological performance of plasma-sprayed Ti-Si-C coatings, *Ceramics International*, **2020**, 46, 12948–12954.
31. M. Braic, A. Vladescu, A.C. Parau, C.I. Pruncu, V. Braic: Tribological properties of alloyed TiSi-stainless steel carbide coatings deposited by reactive cathodic arc method, *Wear*, **2020**, 460–461, 203456.
32. S.K. Mishra, V.A. Sherbakov: In-situ synthesis of Ti-Si-C fine grained composite with different amount of TiC: Microstructure and mechanical properties, *Int. J. Ref. Met. H. Mat.*, **2016**, 59, 19–25.
33. C. Vetelaru, M. Balaceanu, A. Parau, C.R. Luculescu, A. Vladescu: Investigation of nanostructured TiSiC-Zr and TiSiC-Cr hard coatings for industrial applications, *Surf. Coat. Tech.*, **2014**, 251, 21–28.
34. M. Braic, A. Vladescu, M. Balaceanu, C. Luculescu, S.C. Padmanabhan, L. Constantin, M.A. Morris, V. Braic, C.E.A. Grigorescu, P. Ionescu, M.D. Dracea, C. Logofatu: A comparative study of the structural, mechanical and tribological characteristics of TiSiC-Cr coatings prepared in CH_4 and C_2H_2 reactive atmosphere by cathodic vacuum arc, *J. Nuc. Mat.*, **2017**, 400, 318–328.
35. K.A. Kuptsov, Ph.V. Kiryukhantsev-Korneev, A.N. Sheveyko, D.V. Shtansky: Comparative study of electrochemical and impact war behavior of TiCN, TiSiCN, TiCrSiCN, and TiAlSiCN, *Surf. Coat. Tech.*, **2013**, 216, 273–281.
36. S.K. Mishra, Hkusboo, V.A. Sherbakov: Fabrication of in-situ Ti-Si-C fine grained composite by the self propagating high temperature synthesis (SHS) process, *Int. J. Ref. Met. H. Mat.*, **2011**, 29, 209–213.
37. J. Lauridsen, P. Eklund, T. Joelsson, H. Ljungcranz, Å. Öberg, E. Lewin, U. Jansson, M. Beckers, H. Högberg, L. Hultman: High-rate deposition of amorphous and nanocomposite Ti-Si-C multifunctional coatings, *Surf. Coat. Tech.*, **2010**, 205, 299–305.
38. A. Iveković, S. Novak, G. Dražić, D. Blagojeva, S. Gonzalez de Vincente: Current status and prospects of SiC/SiC for fusion structural application, *J. Eu. Cer. Soc.*, **2013**, 33, 1577–1589.