

Fe-Ti-B 激光熔敷层中 TiB₂ 晶须的原位合成*

王惜宝

梁勇

(天津大学材料学院表面工程中心, 天津 300072) (中国科学院金属研究所, 沈阳 110016)

摘要 为了降低激光熔敷 Fe-B 涂层的高度脆性, 使用不同成分的 B₄C 和 Fe-Ti 合金混合粉末在奥氏体不锈钢基体上进行了激光熔敷, 得到了具有 TiB₂ 晶须强化的复合 Fe-Ti-B 涂层. 该涂层在保持原来 Fe-B 涂层的高硬度的同时, 其抗裂性能亦得到了改善.

关键词 原位合成, 激光熔敷, TiB₂ 晶须

中图分类号 TB331, TG174.44 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2003)02-0193-06

IN SITU SYNTHESIS OF TiB₂ WHISKERS IN THE LASER CLADDING Fe-B COATINGS

WANG Xibao

The Center of Surface Engineering Research, Tianjin University, Tianjin 300072

LIANG Yong

Institute of Metals Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

Correspondent: Wang Xibao, associate professor, Tel: (022)27406261, Fax: (022)27407014,

E-mail: wangxibao@eyou.com

Supported by Natural Science Foundation of Tianjin (No.00360381)

Manuscript received 2002-04-16, in revised form 2002-07-09

ABSTRACT In order to reduce the high brittleness of laser clad Fe-B coatings, the Fe-Ti-B composite coating with TiB₂ whiskers reinforcement was developed by laser cladding with a powder mixture of B₄C and Fe-Ti alloy. Compared with Fe-B laser cladding coating, the cracking resistance of the Fe-Ti-B composite coating is obviously improved, while its hardness is not impaired.

KEY WORDS *in situ* synthesis, laser cladding, TiB₂ whisker

Fe-B 金属间化合物以其高硬度和高的热稳定性在工程中获得了广泛的应用, 渗硼是在钢铁表面制备 Fe-B 金属间化合物覆层的一种简单的工艺方法, 然而, 渗硼方法的主要缺点在于必须将工件整体加热到很高温度并保持较长时间, 这样就可能改变材料原有的组织结构并降低了工件基体的原有性能. 钢表面激光硼化时激光与工件的作用只局限于工件表面, 工件不必整体受热, 因而与渗硼工艺相比激光硼化在材料表面强化领域有独到的优势. 1985 年以来, 对钢表面进行激光硼化的研究^[1-5]引起了广泛的关注. 然而钢表面激光硼化涂层的高度脆性和裂纹敏感性尚待解决^[6-10].

在改善高硬度复合材料强度和抗裂性能研究中, 一种新的采用原位合成粒子或晶须来强化基体的方法正在引

起人们的关注^[11-13]. 研究结果认为这些原位合成的粒子和晶须在复合材料中比外加的强化粒子分布更均匀、且与基体组织有极好的润湿性, 因而具有更好的强化效果.

为了强化激光熔敷 Fe-B 涂层, 本研究通过在向 Fe-B 合金中加入 Fe-Ti 合金粉末, 在激光熔敷 Fe-Ti-B 合金的同时在涂层中原位合成了 TiB₂ 晶须. 本文主要研究 TiB₂ 晶须的微观结构、硬度和抗裂性对激光过渡复合 Fe-Ti-B 涂层的强化作用.

1 实验方法

在本实验中, 基体为奥氏体不锈钢, 成分(质量分数%)为: Cr 17.60, Ni 9.42, Ti 0.6, Mn 1.32, Si 0.53, C 0.082, 其余为 Fe; 将不锈钢加工成尺寸为 40 mm × 20 mm × 5 mm 的试样, 并用 200 号的 SiC 砂纸打磨, 然后用酒精清洗干净; 所使用的熔敷粉末为商用 Fe-B, Fe-Ti 和 B₄C 的混合物, 它们的技术指标见表 1.

采用一台波长为 10.6 μm 的 5 kW 连续 CO₂ 气体激光器进行熔敷. 试样粉末按配方称量后, 放入球磨机干

* 天津市自然科学基金资助项目 00360381

收到初稿日期: 2002-04-16, 收到修改稿日期: 2002-07-09

作者简介: 王惜宝, 男, 1964 年生, 副教授, 博士

表 1 激光熔敷粉末原料的成分和技术指标

Table 1 Nominal compositions and characteristics of powders used in laser cladding experiment

Powder	Composition (mass fraction, %)						Melting point, °C	Density g/cm ³	Size μm
	Ti	C	B	Al	Si	Fe			
Fe-Ti alloy	33.50	≤0.15	-	≤8.0	≤4.50	Balance	1085	6.15	≤150
Fe-B alloy	-	≤0.10	22.30	≤3.0	≤4.0	Balance	1502	7.15	≤150
B ₄ C		≤2.0 ¹⁾	76				2450	2.52	≤50

1) Dissociated C

混 20 min, 取出后加入特制液体粘接剂, 调和均匀涂敷于试样表面, 涂层厚度约 1 mm. 待自然干燥后进行激光熔敷, 为了保证熔敷质量, 采用氩气作为保护气体. 实验中采用的激光熔敷工艺参数如下: 激光输出功率 1.5—3.0 kW, 光斑直径 1.5—3.5 mm, 扫描速度 4.0—12.0 mm/s, 道次重叠量 30%—50%.

制备了 Fe-Ti 合金加入量 (质量分数, %) 分别为 70, 75 和 80 的三种 Fe-Ti+B₄C 混合粉末激光熔敷层用于熔敷层组织分析, 采用扫描电子显微镜 (SEM) 和 X 射线衍射 (XRD, CuK_α)、图像分析仪、电子探针分析 (EMPA) 和 Leitz 显微硬度机进行激光熔敷层微观组织的分析.

制备了 Fe-Ti 合金加入量 (质量分数, %) 分别为 0, 20, 50 和 75 的复合 Fe-Ti-B 激光熔敷涂层用于熔敷层硬度和抗裂性实验, 为了排除熔敷层中含硼量不同对其硬度和抗裂性带来的影响, 所有被测试的熔敷层都保持了相同的含硼量 (约 20%). 将所设计好的混合粉末用激光单道熔敷于内径为 50 mm, 外径为 70 mm, 厚度为 10 mm 的不锈钢环状试样上. 激光熔敷参数如下: 光斑直径 3 mm, 激光功率 2.5 kW, 扫描速度 6 mm/s. 熔敷完成后试样自然冷却至室温后采用着色裂纹检验法检验熔敷层表面的裂纹, 并计算出每一圈熔敷层上出现的裂纹数量作为其抗裂性能的评价指标. 裂纹检验之后, 每件样品进行硬度 (HRA) 测试.

2 实验结果及讨论

2.1 Fe-Ti-B 熔敷层组织分析

图 1 所示为采用 80(Fe-Ti)+20B₄C 混合粉末获得的激光熔敷复合 Fe-Ti-B 涂层显微组织 SEM 照片. 从该图中可见, 大量的白色针状相均匀地分布在 Fe-Ti-B 的基体组织中. 该熔敷层试样的 X 射线衍射分析结果 (见图 2) 显示, 组织中除了有极少量含碳奥氏体以外, 主要由 TiB₂, Fe₂B 和 α-Fe (马氏体) 组成. X 射线衍射结果同时表明, 尽管熔敷层中加入了很高的碳含量 (约为 5%), 但衍射图中并没有出现明显的碳化物特征峰. 同时, 在这类涂层的金相组织中, 在 TiB₂, Fe₂B 等相周围普遍存在数量较多的黑色微孔, 作者推断, 这些微孔是由于较软的石墨相在试样抛光过程中剥落后留下的. 这些现象表明, 当硼含量足够高时, 在激光熔敷条件下, Fe-Ti-B 熔敷

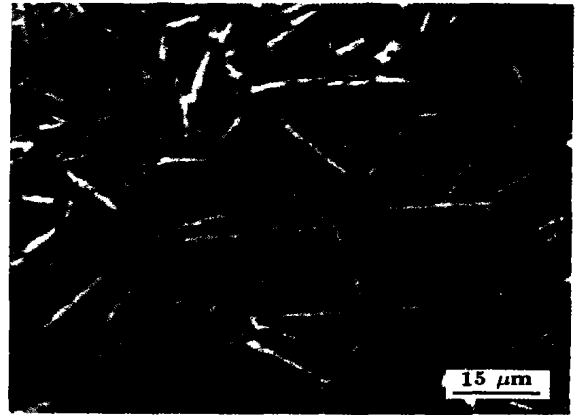


图 1 Fe-Ti-B 激光熔敷层典型组织

Fig.1 SEM image of typical microstructure of the Fe-Ti-B laser clad coating obtained with powder of 80(Fe-Ti)+20B₄C and laser energy density of 0.1375 kJ·mm⁻²

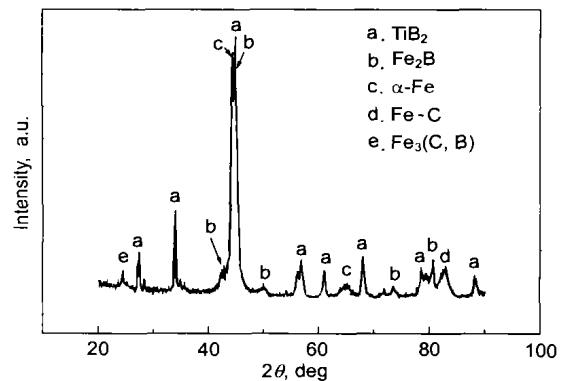


图 2 Fe-Ti-B 激光熔敷层的 X 射线衍射图

Fig.2 X-ray diffraction diagram of composite Fe-Ti-B laser clad coating (80(Fe-Ti)+20B₄C)

层中的 Ti 和 Fe 元素很难与 C 化合获得 TiC 和 Fe₃C 等纯碳化物, 其中的 C 元素大多可能以石墨形式或以共晶 C, B 复合碳化物的形式, 存在于组织中. 其原因可能与 Ti, Fe 硼化物的稳定性显著高于其碳化物有关.

图 3a, b 表明组织中针状相内含有大量 Ti, 却不含 Fe. 在此基础上, 又采用 EMPA 方法对激光熔敷 Fe-Ti-B 显微组织中的针状相组织和涂层基体组织的成分进行了定量测定, 结果见表 2.

针状组织中 Ti/B 原子比约为 1/2, 很好地对应于 TiB₂ 的成分, 由此可以推断组织中的针状相是在激光熔敷过程中原位合成的 TiB₂ 晶须; 而基体组织则主要由 Fe₂B, Fe₃(C, B) 马氏体和奥氏体所组成的共晶组织。

为了分析激光熔敷参数对 Fe-Ti-B 涂层中的原位合成 TiB₂ 的影响, 将熔敷区单位面积内输入的激光能量密度 (K) 设定为激光熔敷参数对原位合成 TiB₂ 的影响的综合因素, 即

$$K = \frac{P \cdot t}{D \cdot v \cdot t} = \frac{P}{Dv} \quad (\text{kJ} \cdot \text{mm}^{-2}) \quad (1)$$

其中 K 是熔敷区单位面积上的激光束能量密度 ($\text{kJ} \cdot \text{mm}^{-2}$), P 是输出激光能量 (kW), D 是激光束光斑直径 (mm), v 是激光束扫描速度 ($\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$), t 是时间 (s)。

研究表明, 相同成分的粉末, 在采用不同的激光能量密度熔敷时, 所获得熔敷层中的 TiB₂ 的形态是不相同的。图 4a, b 和 c 分别是相同成分的粉末 (75(Fe-Ti) +

25B₄C) 在不同激光能量密度 (0.1375, 0.1953 和 0.2604 $\text{kJ} \cdot \text{mm}^{-2}$) 熔敷后熔敷层中获 TiB₂ 晶须的形态。从中可以看出, 随着激光能量密度的增加, 熔敷层中 TiB₂ 的形态逐渐由细针状变成球状。TiB₂ 晶须的图像分析表明, 当激光能量密度 K 值从 0.1375 增加到 0.1953 $\text{kJ} \cdot \text{mm}^{-2}$ 时, 在成分为 75(Fe-Ti)+25B₄C 熔敷层中 TiB₂ 晶须的宽长比从 0.35 增加到 0.75; 特别是当 K 值达到 0.2604 $\text{kJ} \cdot \text{mm}^{-2}$ 时, 熔敷层中大部分 TiB₂ 晶须已完全球化 (参见图 4c)。图 5a, b 则为成分为 80(Fe-Ti)+20B₄C 混合粉末在不同激光能量密度条件下所获得的 Fe-Ti-B 熔敷层中 TiB₂ 晶须的图像分析结果。结果表明当激光能量密度 K 从 0.1375 增加到 0.1953 $\text{kJ} \cdot \text{mm}^{-2}$ 时, 熔敷层中 TiB₂ 晶须的宽长比平均从 0.22 增加到 0.30, 显著小于成分为 75(Fe-Ti)+25B₄C

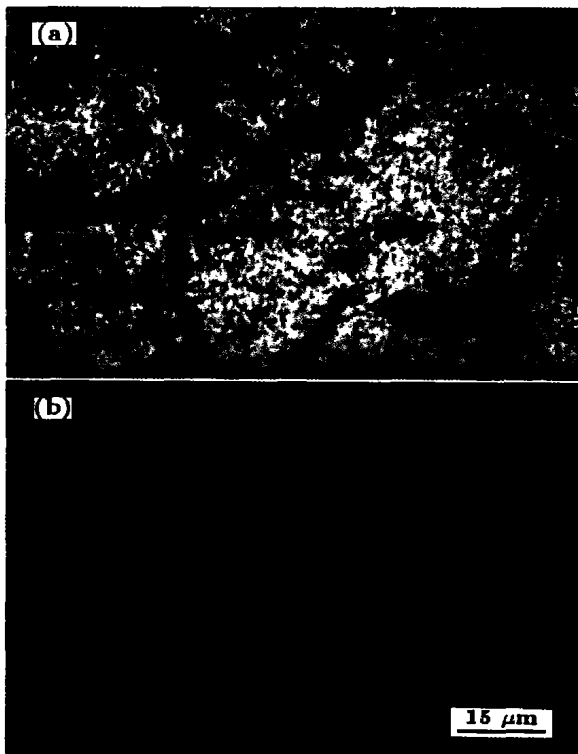


图 3 在 Fe-Ti-B 激光熔敷层组织中的 Fe, Ti 元素分布

Fig.3 EDS images showing Fe (a) and Ti (b) element distribution in microstructure of Fe-Ti-B laser clad coating

表 2 Fe-Ti-B 激光熔敷层组织的电子探针成分分析结果

Table 2 EMPA analysis results of needle-like phase and matrix phase

Phase	(atomic fraction, %)			
	Ti	Fe	B	C
Needle-like	31.32	0.68	65.18	3.72
Matrix	4.21	45.33	24.84	25.62

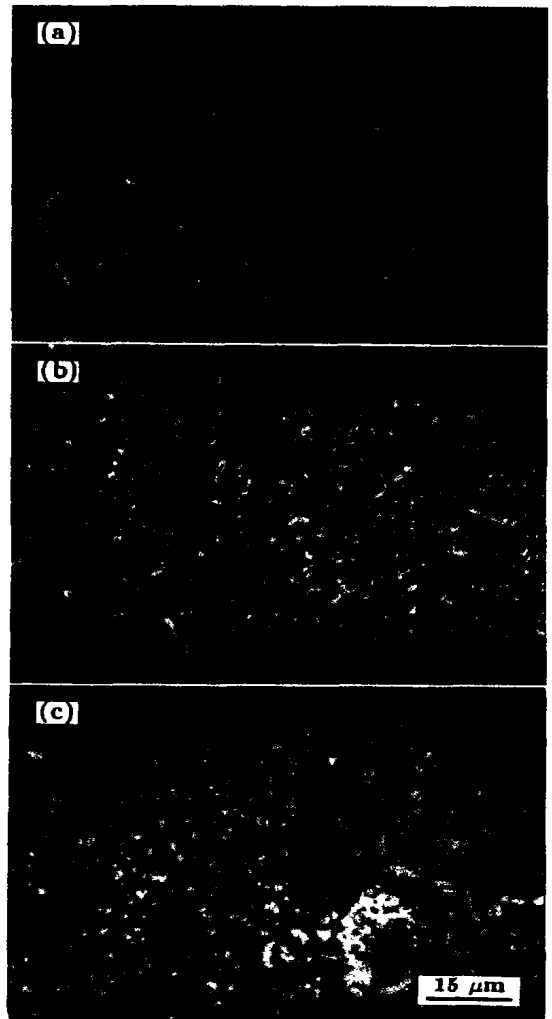


图 4 激光能量密度对 Fe-Ti-B 激光熔敷层组织中 TiB₂ 晶须形态的影响

Fig.4 The influence of laser energy density on shape of TiB₂ whiskers in the Fe-Ti-B coatings obtained with powder composition of 75(Fe-Ti)+25 B₄C and laser energy density of 0.1375 (a), 0.1953 (b) and 0.2604 $\text{kJ} \cdot \text{mm}^{-2}$ (c)

熔敷层中 TiB₂ 晶须的宽长比增加值. 上述说明在 Fe - Ti + B₄C 混合粉末激光熔敷时, 激光能量密度对 TiB₂ 晶须形态的影响会随着粉末中 B₄C 数量的增加变得更加重要.

图 6a, b, c 为采用相同的激光熔敷参数 ($K = 0.1375 \text{ kJ} \cdot \text{mm}^{-2}$) 熔敷不同的粉末组成 (80(Fe-Ti) + 20B₄C, 75(Fe-Ti) + 25B₄C 和 70(Fe-Ti) + 30B₄C) 所获得的不同激光熔敷层中 TiB₂ 晶须的不同形貌. 比较不同粉末组成所获得的熔敷层中 TiB₂ 晶须形态、分布可以看出, 混合粉末的成分对复合 TiB₂ 晶须的数量、形状和尺寸都有显著的影响, 随着混合粉末中添加的 B₄C 比例的增加, 熔敷层中 TiB₂ 晶须不但显著细化, 而且数量明显多, 形态也逐渐从针状变为粒状. 这说明随着混合

粉末中 B/Ti 比率的增加以及 B 和 Ti 含量的增加, 在 Fe-Ti-B 激光熔敷层中原位合成的 TiB₂ 晶须数量逐渐增多, 而且形态尺寸也变得更圆更细.

激光熔敷时随着熔敷过程中激光能量密度的增加, 熔敷层材料的被稀释的程度也逐渐增加, 同时熔池的冷却速率也随之降低. 因此, 对于成分一定的粉末熔敷层来说, 随着激光能量密度的增加, 将导致熔池中主要合金元素的浓度的降低和熔池结晶速度的降低. 故此, 当一定成分的混合粉末采用较大的激光能量密度熔敷时, 随熔池中 Ti 和 B 浓度的降低, 熔池结晶时产生的 TiB₂ 晶核将减少, 而随熔池冷却速度的降低, 少量的 TiB₂ 晶核也将得到更加充分的生长时间和空间, 因而其形态将更趋球化.

实验所用粉末为 B₄C 和含 Ti 为 33%(质量分数, 下

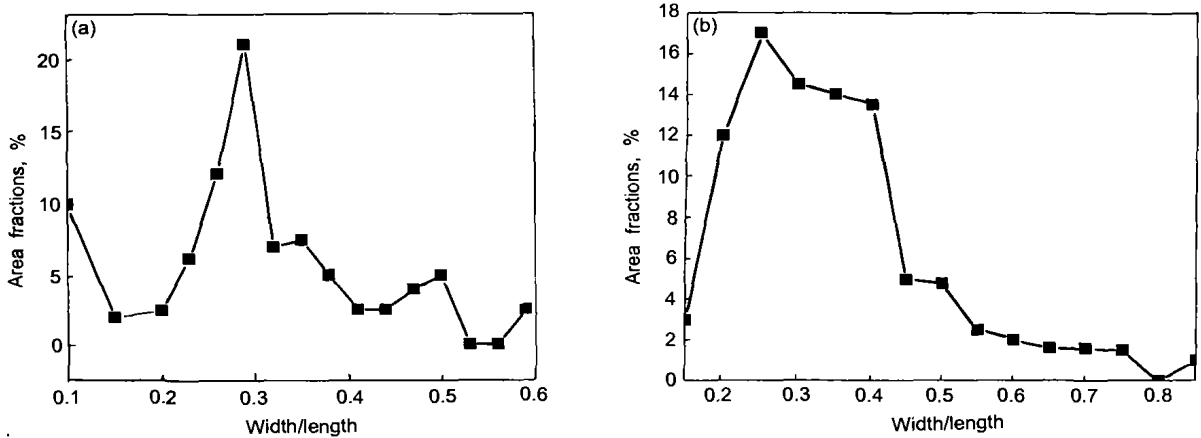


图 5 激光能量密度对 Fe-Ti-B 激光熔敷层组织中 TiB₂ 晶须宽 / 长比的影响

Fig.5 The influence of laser energy density on width / length ratio of TiB₂ whiskers in the clad obtained with powder 80(Fe-Ti)+20 B₄C

(a) 0.1375 kJ·mm⁻² (b) 0.1953 kJ·mm⁻²

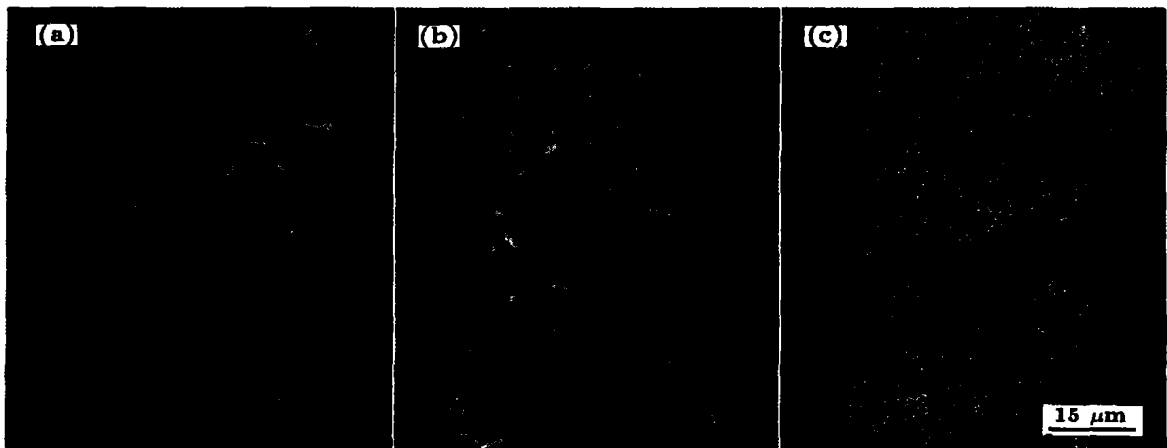


图 6 熔敷粉末成分对 Fe-Ti-B 激光熔敷层组织中 TiB₂ 晶须形态的影响

Fig.6 The influence of powder compositions on the appearance of TiB₂ whiskers at laser power output 2.2 kW, laser spot diameter 2.0 mm and scanning speed 8 mm·s⁻¹

(a) 80(Fe-Ti)+20 B₄C (b) 75(Fe-Ti)+25 B₄C (c) 70(Fe-Ti)+30 B₄C

同)的铁钛合金混合粉末。由于 B₄C 的熔点(大约 2450 ℃)远高于 Fe-Ti 合金(大约 1085 ℃), B₄C 的平均比热(25—2450 ℃, 大约 1.803 J·g⁻¹·k⁻¹)^[4] 远高于 Fe+33%Ti 合金(25—1100 ℃, 约为 0.521·g⁻¹·k⁻¹)^[14], 这表明当混合粉末中 B₄C 比例增加时, 为了保证混合粉末物充分熔化及熔敷层成形, 必须增大激光能量密度。另一方面, 如果在激光熔敷过程中保持激光能量密度(*K*)恒定, 那么随着混合粉末中 B₄C 比例的增加, 不但会导致熔池中 B 含量的显著增加, 而且由于熔化 B₄C 所吸收的热量要远大于熔化 Fe-Ti 合金, 因而也会造成熔池温度降低及其冷却速度增加。由此可见, 在激光熔敷能量密度(*K*)恒定的情况下, 熔池中 B 元素浓度将随着混合粉末中 B₄C 比例的增加而增加, 液态金属中产生的 TiB₂ 晶核数量也将随之增加, 而且由于熔池凝固速度的增加, TiB₂ 晶须的尺寸也随之进一步细化。基于上述分析, 就不难理解为什么激光熔敷涂层中 TiB₂ 晶须的形貌、尺寸、数量会随着激光能量密度和熔敷粉末中 B₄C 比例的变化而变化。根据上述实验结果可知, 激光熔敷 Fe-Ti-B 涂层中原位合成的 TiB₂ 晶体的宽长主要依赖于熔敷粉末中的含 B 量和所用的激光熔敷能量密度, 只有当粉末成分和激光能量密度相匹配时才可能获得针状 TiB₂ 晶须。

2.2 TiB₂ 晶须对激光熔敷涂层硬度和抗裂性的影响

由于熔敷层脆性较大, 在硬度压痕的周围很容易产生显微裂纹。显微裂纹的存在将显著影响硬度值, 因此, 硬度分析时如果在一个试样同一区域中检测到的某个硬度值远低于其它硬度值, 那么该硬度值被认为无效。由图 7 看出, 对于一定含 B 量的激光熔敷层来说, 与单纯的 Fe-B 激光熔敷层相比, 由于添加了 Fe-Ti 合金, 复合 Fe-Ti-B 激光熔敷涂层的硬度和抗裂性能同时得到了改善。在所有被测试的含 B 量都约为 20% 的激光熔敷层中, 没有添加 Fe-B 合金的 75(Fe-Ti)+25B₄C 激光熔敷涂层具有最好

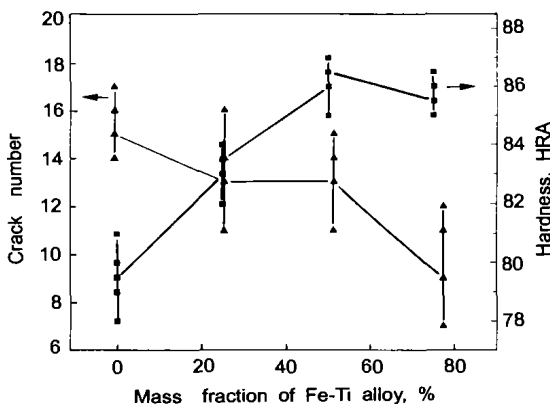


图 7 Fe-Ti-B 激光熔敷层抗裂性和表面硬度(HRA)与熔敷粉末中 Fe-Ti 合金比例的关系

Fig.7 Coating cracking resistance and hardness (HRA) vs Fe-Ti alloy content in powder mixture

的抗裂性能。而且当保持涂层中的 B 为一恒定值时, 随着 Ti/B 原子比的增加, 复合 Fe-Ti-B 涂层的硬度和抗裂性能也将随之提高。

Fe-B 激光熔敷层主要由 FeB, Fe₂B 和及其共晶相组成。各熔敷层的 B 含量保持一致, 随着熔敷层中 Ti 元素的加入及其 Ti/B 比例的增加, 熔敷层中 FeB 相的数量显著降低。当熔敷粉末中的 Ti 与 B 的质量比达到 1:1 时, 熔敷层中的 FeB 相几乎完全消失(见图 2)。FeB 相是最脆的相之一, 与 FeB 相比, TiB₂ 晶须具有更高的弹性模量(约 5.40×10⁵ MPa)^[14], 更高的硬度(约 2500—3300 HV100), 更高的抗压压缩(约 1350 MPa)^[14], 因此, 随着 FeB 相逐渐被 TiB₂ 取代, 熔敷层的硬度和脆性逐渐得到改善。另外, 在 25—1300 ℃ 范围内, TiB₂ 的热膨胀系数为 8.1×10⁻⁶ K⁻¹, 与 Fe₂B (约 8.0×10⁻⁶ K⁻¹)^[14] 非常接近。因而, 主要由 TiB₂, Fe₂B 及其共晶相组成的熔敷层凝固时产生的内部组织应力也很小; 同时, 由于整个熔敷层的热膨胀系数显著低于铁基母材, 熔敷层冷却时将产生压应力。所以, 随着熔敷层中 TiB₂ 体积分数的增加, 复合 Fe-Ti-B 熔敷层的抗裂性能得到了改善。

2.3 Fe-Ti-B 激光熔敷涂层与基体的结合界面

通过分析典型 Fe-Ti-B 激光熔敷层的横截面微观组织后可以发现, 在激光熔敷条件下, Fe-Ti-B 激光熔敷层与不锈钢基体的结合界面呈现一种完全的连续的冶金结合界面, 如图 8 所示。熔敷层底部为 Fe-Ti-B 涂层与不锈钢基体的共熔混合区, 涂层内的奥氏体枝晶以未熔化的不锈钢基体的奥氏体晶粒为基础开始生长, 形成主要由枝晶奥氏体组成的组织。随着离熔合线距离的增加, 涂层内所熔敷的 Fe-Ti-B 成分受不锈钢基体成分的稀释逐渐减少, 组织中逐渐出现了 Fe₂B 相及 TiB₂ 晶须, 最后形成如前面分析的由 TiB₂ 晶须和 Fe₂B, Fe₃(C, B), 马氏体和奥氏体所组成的共晶组织所组成的复合组织。

由此可见, TiB₂ 晶须在熔敷层横截面上的分布并不均匀。图 9a 所示为在熔敷层深度方向上 TiB₂ 晶须在整

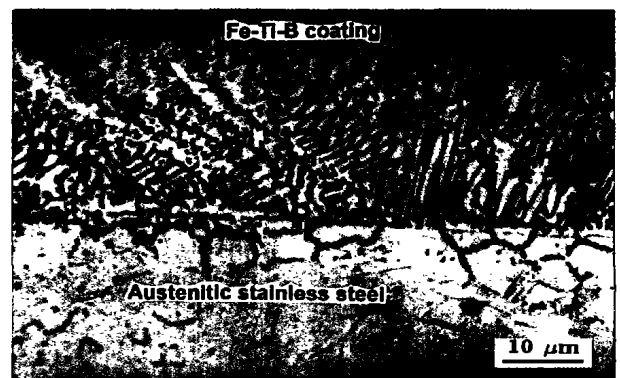


图 8 Fe-Ti-B 激光熔敷层与不锈钢基体的结合界面

Fig.8 Morphology of the interface between Fe-Ti-B composite coating and stainless steel substrate

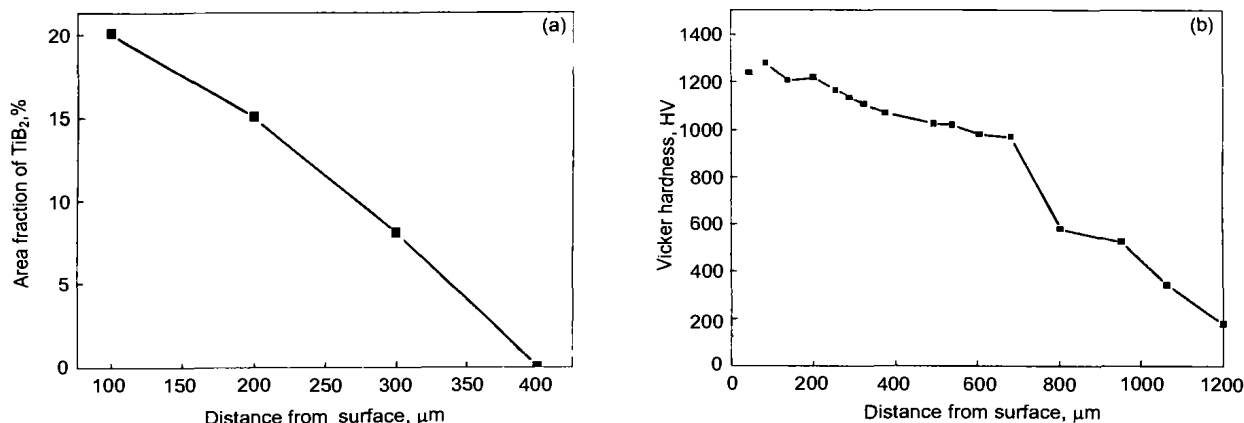


图9 Fe-Ti-B 激光熔敷层横截面组织中 TiB₂ 晶须数量和显微硬度的梯度分布

Fig.9 Gradient distributions of TiB₂ content (a) and hardness (b) on the coating cross section as a function of coating depth 75(Fe-Ti)+25B₄C, laser power 2.5 kW, spot diameter 3.0 mm and scanning speed 6 mm·s⁻¹)

个组织中所占的面积百分比与熔敷层深度之间的关系图。从中可以看出 Fe-Ti-B 激光熔敷层中 TiB₂ 的数量由熔敷层底部到表面逐步增加到最大值约 21%(面积比)。图 9b 所示为该熔敷层在深度方向的硬度分布,基本上与 TiB₂ 的数量分布一致。

由于 TiB₂ 的熔点为 2980 °C,远高于组织中的其它相(Fe₂B, FeB 等),因此在熔池中 TiB₂ 晶须将先于 Fe₂B 和 FeB 成核和长大。由于 TiB₂ 的密度(g/cm³)为 4.5,远低于液态铁基金属(约 7.32), Fe₂B(7.31)和 FeB(7.15)^[14],因此在结晶过程中 TiB₂ 晶须将逐渐上浮,从而形成其数量在熔敷层深度方向上梯度分布。

在熔敷层-母材交界处区域,尽管 Fe₂B 相的密度(7.31 g/cm³)与液态熔池金属非常接近,然而研究发现 Fe₂B 相的数量在熔敷层深度方向上的分布仍然呈梯度分布。作者认为这主要是由于熔敷层材料中的 B 元素浓度在激光熔敷过程中被母材金属稀释所致。

从 Fe-Ti-B 激光熔敷层与不锈钢基体的这种梯度结合界面层结构及其硬度的梯度过渡可以判断, Fe-Ti-B 激光熔敷层与不锈钢基体的结合是可靠的。

3 结论

(1) 在 Fe-Ti-B 激光熔敷层中可以实行 TiB₂ 晶须的原位合成。

(2) Fe-Ti-B 激光熔敷层中 TiB₂ 晶须的形态、尺寸和数量取决于熔敷粉末的成分(主要是 B 和 Ti 含量和比例)和激光能量密度。采用同样的混合粉末和同样的激光

能量密度时,随着 B/Ti 比例的增加,所合成的 TiB₂ 晶须的平均宽长比也随之增加。

(3) Fe-Ti-B 激光熔敷层中的 TiB₂ 晶须,可以显著改善该熔敷层的硬度和抗裂性能。

参考文献

- [1] Draper C W, Poate J M. *Int Met Rev*, 1985; 30: 85
- [2] Mollart T P, Baker M, Haupt J, Steiner A, Hammer P, Gissler W. *Surf Coat Technol*, 1995; 74-75: 491
- [3] Yu Zuo, Latanision R M. *J Mater Sci*, 1992; 27: 3014
- [4] Wang X B, Liu H. *Surf Coat Technol*, 1998; 106: 156
- [5] Molian P, Rajasekhara H. *Wear*, 1987; 14: 19
- [6] Pei Y T, Ouyang J H, Lei T C. *Surf Coat Technol*, 1996; 81: 131
- [7] Pei Y T, Ouyang J H, Lei T C. *Metall Mater Trans*, 1996; A27: 391
- [8] Zhang S Y, Wang B B, Zheng K Q. *Acta Phys Sin*, 1994; 43: 678
(张思玉, 王必本, 郑克全. 物理学报, 1994; 43: 678)
- [9] Ariely S, Shen J, Bamberger M, Dausiger F, Hugel H. *Surf Coat Technol*, 1991; 45: 403
- [10] Abbas G, West D R F. *Wear*, 1991; 43: 353
- [11] Elders J, Quist P A, Rooswijk B, Van Voorst J D W, Van Nieuwkoop J. *Surf Coat Technol*, 1991; 45: 105
- [12] Dey G K, Arya A, Sekhar J A. *J Mater Res*, 2000; 15: 63
- [13] Chang Hee Lee, Euipak Yoon. *Surf Coat Technol*, 1998; 99: 203
- [14] Samsonov G V. *Handbook of Refractory Compounds*. Moskva: 1963: 307
(Самсонов ГВ. Тугоплавкие Соединения. Металлургиядат. Москва: 1963: 307)