

再制造的热喷涂合金涂层的结构完整性与 服役寿命预测研究 *

徐滨士 王海斗 朴钟宇 张显程

(装甲兵工程学院装备再制造技术国防科技重点实验室, 北京 100072)

摘要 热喷涂技术是再制造工程的支撑技术, 热喷涂涂层是再制造领域中常见的表面涂覆层, 其初始质量和服役寿命为人关注. 本文以等离子喷涂为例, 研究了与工艺相关的涂层完整性和与服役条件相关的涂层寿命和失效机理. 以不同 H_2 流量、功率和送粉量为条件, 研究了工艺参数对涂层孔隙率和微观力学性能的影响. 以接触疲劳过程为手段, 研究了涂层寿命预测方法和寿命衰退机理. 结果表明, 工艺参数可以不同程度地影响涂层的结构完整性, 通过优化设计可以大幅提高涂层质量; 基于大样本空间建立的 S-N 曲线可以直观预测涂层接触疲劳寿命, 机理分析表明, 点蚀、剥落和分层失效诱因不尽相同, 分别由粗糙接触、近表面缺陷和剪切应力导致.

关键词 再制造, 热喷涂, 合金涂层, 结构完整性, 寿命预测

中图分类号 TG174.442 文献标识码 A 文章编号 0412-1961(2011)11-1355-07

INVESTIGATION OF STRUCTURAL INTEGRITY AND LIFE TIME PREDICTION OF THE THERMAL SPRAYED ALLOY COATING FOR REMANUFACTURING

XU Binshi, WANG Haidou, PIAO Zhongyu, ZHANG Xiancheng

National Key Laboratory for Remanufacturing, Academy of Armored Forces Engineering, Beijing 100072

Correspondent: XU Binshi, professor, Tel: (010)66717145, E-mail: xubinshi@vip.sina.com

Supported by National Basic Research Program of China (Nos.2011CB013405 and 2011CB013403) and

National Natural Science Foundation of China (Nos.50735006 and 50975285)

Manuscript received 2011-05-24, in revised form 2011-08-30

ABSTRACT Thermal spray technique is one of the key techniques in remanufacture engineering. The thermal sprayed coatings are commonly used in remanufacturing applications, their initial performance and service lifetime are critical to the success of remanufacturing. In the present paper, structural integrity, lifetime and failure mechanism of plasma sprayed coatings were investigated. The influences of hydrogen gas flow, spraying powder and powder feed rate on porosity in coatings and their mechanical properties were described. The rolling contact fatigue (RCF) experiment was conducted to develop a method of life time prediction and to reveal the failure mechanism for plasma sprayed coatings. The results show that the structural integrity of coatings can be obviously influenced by spraying process and an optimal design of spraying process can remarkably promote the coating performance. For this purpose, the S-N curve was established based on the large sample space to be used to easily predict coating lifetime. It is found that corrosive pitting, spalling and hierarchical failure are the main failure modes, those results from asperity contact, subsurface defect propagation and shear stress distribution, respectively.

KEY WORDS remanufacturing, thermal spray, alloy coating, structural integrity, life prediction

* 国家重点基础研究发展计划项目 2011CB013405 和 2011CB013403 及国家自然科学基金项目 50735006 和 50975285 资助

收到初稿日期: 2011-05-24, 收到修改稿日期: 2011-08-30

作者简介: 徐滨士, 男, 1931 年生, 教授, 中国工程院院士

DOI: 10.3724/SP.J.1037.2011.00326

维修实践发现, 装备的失效取决于最薄弱零件的失效, 只要最薄弱零件的性能得以恢复或提升, 装备的整体性能就能恢复或提升, 装备的寿命就会延长. 最薄弱零件或零件最薄弱处的失效, 基本都是磨损和腐蚀失效. 解决磨损和腐蚀问题, 表面工程技术具有明显的优势. 如果将大量的废旧装备集中起来, 以拆解后的废旧零件为毛坯, 利用表面工程技术对毛坯进行批量化修复, 重新赋予废旧装备的服役能力, 那么这一过程就是“再制造”^[1]. 当然, 进入再制造流程的毛坯都经过严格的无损检测, 对于材料内部严重损伤的废旧零部件予以报废, 经过检测合格的毛坯进入再制造流程, 进行表面材料恢复和功能升级处理. 各种表面技术是再制造工程的主要技术支撑, 其中热喷涂技术(高速电弧喷涂、超音速等离子喷涂等)是经常用于再制造工程实践的表面涂层制备技术^[2], 应用广泛、效果良好.

1 热喷涂合金涂层的制备及结合机理

1.1 热喷涂涂层的制备

热喷涂涂层的制备主要分 3 个阶段^[3]: (1) 通过热源加热使喷涂材料成为液态; (2) 通过气流或焰流使液态的材料细化成熔滴; (3) 使熔滴高速冲击沉积到基体材料上形成涂层. 上述过程是在极短的时间内进行的, 特别是过程 (1) 与 (2) 几乎是同时进行的. 在粉末喷涂时, 由于喷涂材料为粉末, 就不存在过程 (2), 而过程 (3) 所占时间略长. 在丝材火焰喷涂时, 若熔滴的飞行速度为 50—80 m/s, 则熔滴从喷枪到达基材表面所需时间大约为 10^{-2} — 10^{-3} s. 对于高速电弧喷涂、超音速等离子喷涂等, 由于其喷涂粒子的飞行速度已提高到接近音速或数倍于音速, 故相应的飞行时间大大减少, 涂层与基体的结合强度明显提高.

利用数字高速摄像和脉冲激光光屏法观测高速电弧喷涂 Fe_3Al 粉芯丝材时, 丝端(电极端部)接触短路后, 电弧导致的熔滴形成与分离过程如图 1 所示^[4]. 测试表明, 在宏观的电弧正常燃烧过程中存在着较频繁的断弧现象, 电弧始终处于引弧—断弧—再引弧的循环之中; 粒子(熔滴)最初形态及尺寸与喷涂材料、电极极性、气流速度、电流大小等参数有关; 粒子在飞行过程中受高速气流的作用而不断地雾化(如喷涂 Al 丝材时, 平均粒子尺寸由距枪口 15 mm 处的 $42.1 \mu\text{m}$ 下降到距枪口 315 mm 处的 $30.82 \mu\text{m}$); 高速电弧喷涂形成的粒子比普通电弧喷涂更为细小和均匀.

1.2 热喷涂涂层的结合机理

“晶内结合”和“晶间结合”是热喷涂涂层的 2 种结合方式. 晶内结合是指涂层材料与基体材料共同参与在界面形成晶粒, 或者相互间发生反应生成了金属间化合物; 晶间结合是指涂层材料与基体材料之间不形成共同晶粒而只是相互接触. 热喷涂涂层材料与基体的结合以晶间

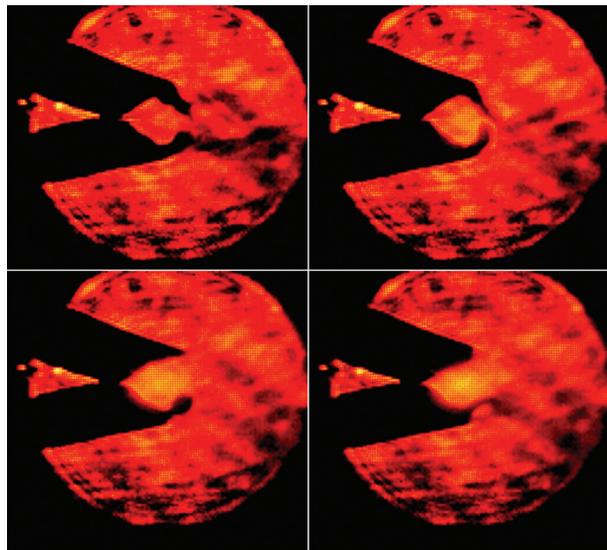


图 1 高速电弧喷涂时电极端部的 4 帧图像^[4]

Fig.1 Four frame images of electrode tip during high velocity electric arc spraying^[4]

结合为主^[5], 也就是说, 涂层材料在基体表面上的结晶过程不是对基体晶格的外延, 原因主要是基体与涂层材料的差异及基体温度较低. 基体材料一般为黑色金属, 而涂层材料以合金(或合金/陶瓷)为主, 基体材料与涂层材料的晶格类型、晶格常数均不匹配, 这使在基体上外延结晶比较困难. 热喷涂过程中, 基体的温度不高于 200—300 °C, 目的是减小基体的热变形, 并确保涂层的化学成分不至于在喷涂过程中发生较大的偏离. 基体温度低, 一方面为熔滴的结晶提供了极大的过冷度, 在基体表面上迅速发生形核和长大的结晶过程, 另一方面使熔滴所具有的能量(包括热能和动能)还不足以克服原子间的势垒达到晶内结合, 因此, 涂层与基体之间有一条明显的晶粒界限, 相互不能外延生长. 尽管晶间结合的结合强度低于晶内结合强度, 但已满足通常苛刻工况的要求.

为了进一步提高涂层的结合强度, 可采取措施使基体与涂层材料之间发生扩散并生成化合物. 比如, 在正式喷涂之前, 先在基体表面喷涂一层很薄的 Ni 包 Al 粉末涂层, 其在 660—680 °C 时发生剧烈的放热反应, 在熔滴到达基体表面之后, 放热反应仍可持续一段时间, 有充分的热量促成其与基体之间发生反应, 在某些显微点上出现局部熔化, 导致该点形成晶内结合, 从而提高了涂层与基体的结合强度^[6].

2 表面喷涂层的结构完整性

多年实践表明, 通过高速电弧喷涂和超音速等离子喷涂进行再制造后得到的表面涂层, 其与基体的结合强度已满足服役要求. 但是, 表面涂层的综合服役性能及其服役寿命并不能仅用结合强度这一个指标来衡量, 而须用涂层的结构完整性来衡量.

对涂层的结构完整性评价主要包括涂层结构中所含缺陷对满足预期功能要求及安全性和可靠性的影响程度. 对再制造零件的表面涂层而言, 其缺陷主要指涂层中的孔隙、微裂纹等结构缺陷, 同时也涵盖了涂层微观力学性能等指标 [7]. 本课题组 [8-10] 以超音速等离子喷涂 NiCrBSi 涂层为研究对象, 以涂层孔隙率和纳米硬度为评价标准, 对气流量、喷涂功率和送粉量等参数对涂层结构完整性的影响规律进行了研究.

2.1 涂层孔隙率的参数优化

采用基于灰度分析的分析软件对涂层的孔隙率在大样本空间下进行计算, 采用两参数 Weibull 分布对具有一定分散性的数据进行统计学分析, 分别得到不同 H₂ 流量、喷涂功率和送粉量与涂层孔隙率的关系. 图 2 显示了 95% 的置信水平下, H₂ 流量对涂层孔隙率的特征值和名义值的影响 [8]. 可见, H₂ 流量不同条件下, 特征值和名义值的上限和下限也不相同, 但总体看来, 涂层的孔隙率随着 H₂ 流量的增加而降低. H₂ 流量的增加显著提高主气的电离电压和等离子弧的热导率和热焓, 从而提高喷涂颗粒的温度, 从而提高颗粒的熔融程度, 使颗粒更充分地铺展和搭接, 所以显著地降低了孔隙等结构缺陷的产生 [11,12].

图 3 显示了在置信水平为 95% 的情况下, 喷涂功率

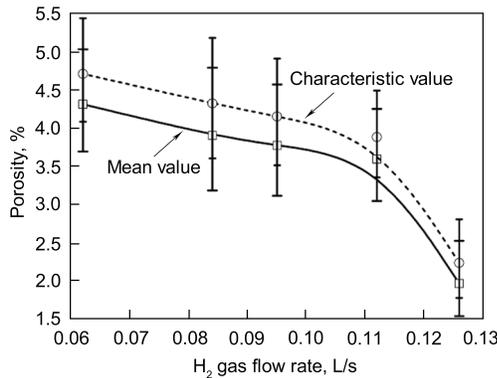


图 2 涂层孔隙率与 H₂ 流量的关系 [8]

Fig.2 Variations of characteristic value and mean value of the coating porosity as functions of H₂ flow rate[8]

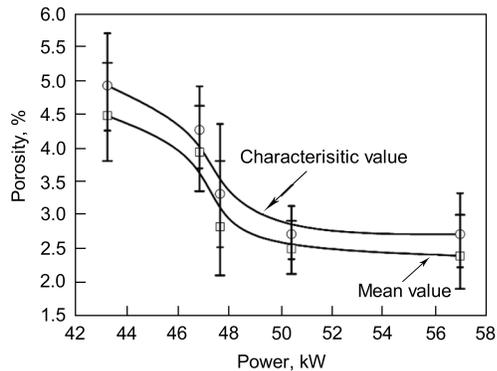


图 3 涂层孔隙率与喷涂功率的关系 [8]

Fig.3 Variations of characteristic value and mean value of the coating porosity as functions of power[8]

对涂层孔隙率大小的影响 [8]. 可见, 当功率低于 50 kW 时, 孔隙率的特征值和名义值随着喷涂功率的增加而下降; 当喷涂功率高于 50 kW, 孔隙率几乎不受功率大小的影响. 这种现象产生的主要原因是低功率时, 喷涂颗粒的熔化数量较低, 而且很多颗粒处于半熔化状态, 当这些半熔化熔滴或未熔颗粒沉积到基体表面时, 不能完全铺展开, 在冷却过程中, 会产生局部的收缩, 造成大量孔洞的产生; 而功率较高时, 颗粒熔融充分能够很好地填充层状结构搭接边缘的微观缺陷, 当喷涂功率达到 50 kW 时, 绝大部分喷涂颗粒已经被熔化, 而且形成的熔滴流动性很好, 此时如果继续增加喷涂功率, 对涂层孔隙率影响很小, 但可能会导致涂层颗粒的过熔.

图 4 显示了在置信水平为 95% 的情况下, 涂层孔隙率的特征值和名义值与送粉量的关系 [8]. 可见, 孔隙率随送粉量的增加而提高, 送粉量较低时, 涂层微观结构致密, 孔隙率较低, 送粉量达到 40 g/min 时, 孔隙率较高. 在等离子喷涂中, 送粉量主要影响喷涂过程中喷涂颗粒与等离子焰流的相互作用 [13], 从而对颗粒的温度和飞行速度产生影响. 送粉量增加到一定程度, 等离子焰流中的热量不足以使得所有的喷涂颗粒完全熔化, 喷涂结束后, 涂层内部保留着大量未熔和半熔状态的喷涂颗粒, 严重影响涂层的致密度.

2.2 涂层微观力学性能

再制造涂层的微观力学性能主要指其纳米硬度和弹性模量, 它们都对涂层的服役质量有关键影响. 在大样本空间下分别考察气流量、喷涂功率和送粉量对涂层微观力学性能的影响, 并采用统计学的方法总结工艺参数对微观力学性能的关系. 图 5 显示了在置信水平为 95% 的条件下, H₂ 流量对涂层硬度和 Young's 模量特征值和名义值的影响 [9]. 可见, 随着 H₂ 流量的增加, 涂层硬度和 Young's 模量并非线性增加, 而是增加到某一临界值后再下降. 导致这种现象的产生主要有两个原因: 首先, 当 H₂ 流量较低时, 随着 H₂ 流量的增加, 涂层内部的孔隙率下

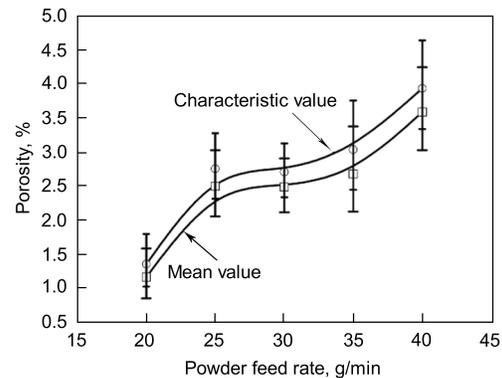


图 4 涂层孔隙率与送粉量的关系 [8]

Fig.4 Variations of characteristic value and mean value of the coating porosity as a function of powder feed rate[8]

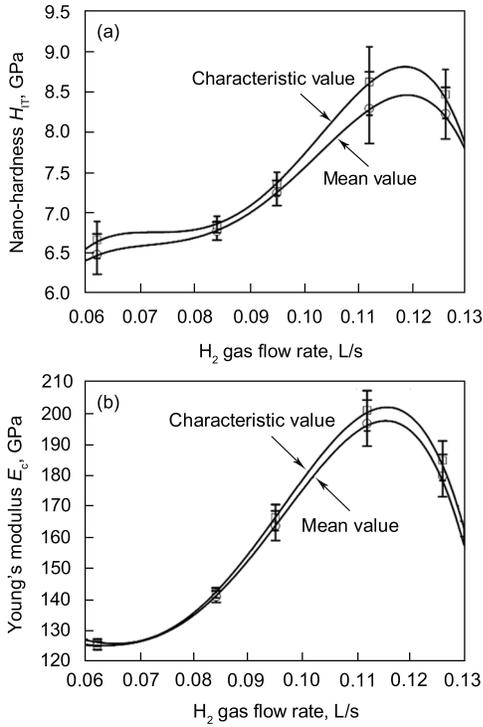


图 5 涂层微观硬度和 Young's 模量与 H_2 流量的关系 [9]

Fig.5 Variations of micro-hardness (a) and Young's modulus (b) of the coating with H_2 gas flow rate [9]

降,但氧化物条带含量增加,涂层的微观力学性能增加,这与文献 [14] 和 [15] 给出的结果一致;其次,随着 H_2 流量的增加,在喷涂过程中,所有喷涂颗粒都被加热至熔融状态,沉积在基体表面的熔滴冷却速度降低,各熔滴的不均匀冷却可能导致涂层表面的微观力学性能测定值的分散程度较高,所以继续提高 H_2 流量,涂层的微观性能变化不大.考虑实验误差可以推断,随着 H_2 流量的增加,涂层的硬度和 Young's 模量增加,当 H_2 流量增加到一个临界值后,涂层的硬度和 Young's 模量几乎不变甚至略有下降.

图 6 显示了在 95% 置信水平下,喷涂功率与涂层微观力学性能的关系 [10].可见,当喷涂功率较低时,涂层的硬度和 Young's 模量随着功率的增加而增加;当喷涂功率增大到一定程度,功率对硬度和 Young's 模量的影响不大.这是由于功率到达一定程度后,颗粒可以达到全熔,所以再提高功率微观硬度和 Young's 模量就没有明显增加了,Chwa 等 [16] 也得到了相似的结论.

图 7 显示了在 95% 置信水平下,送粉量与涂层微观力学性能的关系 [11].可见,随着送粉量的增加,涂层的硬度和 Young's 模量先降低后增加;当送粉量为 20 g/min 时,涂层内部的微观缺陷含量很少,涂层组织致密均匀,所以涂层有很好的微观力学性能;当送粉量增加到 30 g/min 时,虽然喷涂颗粒大部分被熔化,但是在熔滴冷却过程中,会产生一定的微观缺陷.由图 4 可知,随着送粉量的增加,

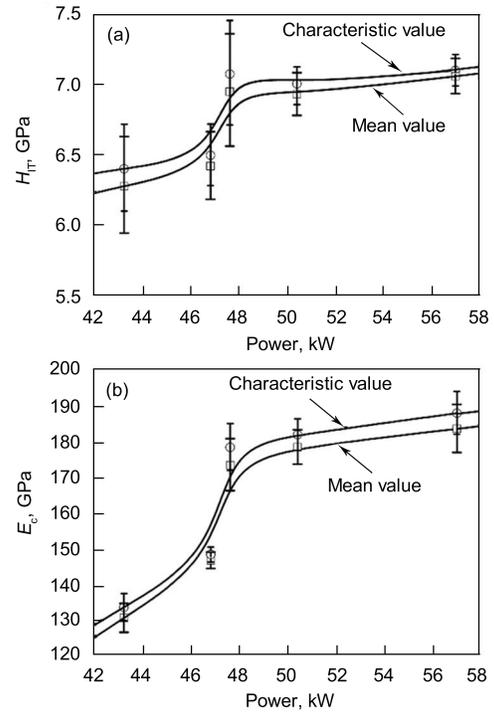


图 6 涂层微观硬度和 Young's 模量与喷涂功率的关系 [10]

Fig.6 Variations of micro-hardness (a) and Young's modulus (b) of the coating with spraying power [10]

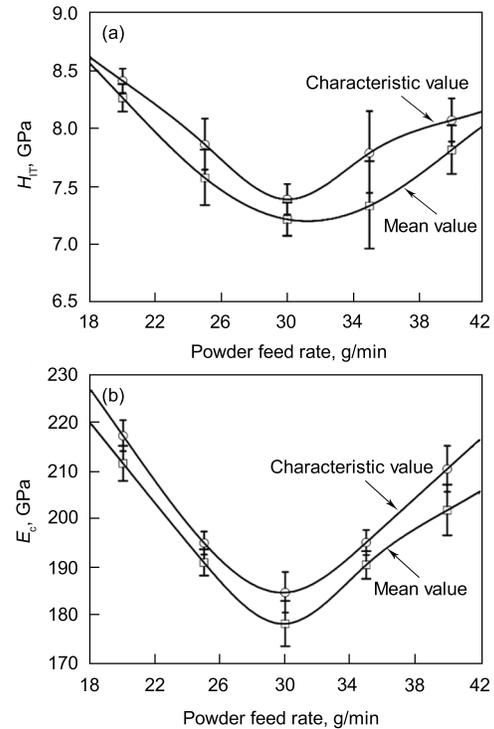


图 7 涂层微观硬度和 Young's 模量随送粉量的变化 [11]

Fig.7 Variations of micro-hardness (a) and Young's modulus (b) of the coating with the powder feed rate [11]

涂层内部的微观缺陷增加,这些微观缺陷会导致涂层微观力学性能降低.如果送粉量继续增加,涂层内部还会存在

着大量的未熔颗粒和半熔颗粒，由于硬度测定过程中，压头位置随机选取，这些颗粒会明显提高硬度测试值。

3 表面喷涂层的服役寿命预测

3.1 寿命预测方法

经过结构完整性控制的再制造零件，始终都要进入最终服役的流程，研究其服役过程中寿命衰退和功能丧失的内在规律，对于建立寿命预测模型和丰富再制造基础理论都至关重要。在再制造零件寿命预测研究中，引入 Weibull 分布、最小二乘法等数学方法，建立 Weibull 失效概率曲线和 S-N 曲线的方式，预测涂层在一定应力范围内的寿命。

以超音速等离子喷涂 CrC-NiCr 金属陶瓷涂层的接触疲劳寿命预测为例 [17,18]。在 4 种载荷条件下进行涂层的接触疲劳实验，不同接触应力作用下，涂层疲劳寿命的 Weibull 分布曲线如图 8 所示 [7]，纵坐标为失效概率，横坐标为循环周次。结合最小二乘法建立了涂层的应力寿命 (S-N) 曲线如图 9 所示 [7]，图中寿命参数 L_{10} 、 L_{50} 和 L_{90} 分别为失效概率为 10%、50% 和 90% 时的循环周次，通过该曲线可以直观地预测涂层在一定应力范围的接触疲劳寿命。利用图 8 和 9 所示的 Weibull 分布曲线和 S-N 曲线进行寿命预测兼顾了大样本空间和随机性，且以

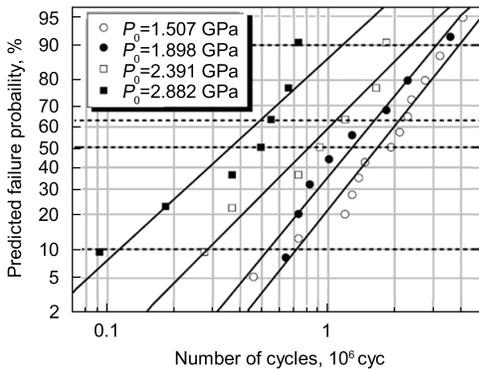


图 8 涂层疲劳寿命的 Weibull 分布曲线 [7]

Fig.8 Weibull distributions of the coating rolling contact fatigue lifes [7]

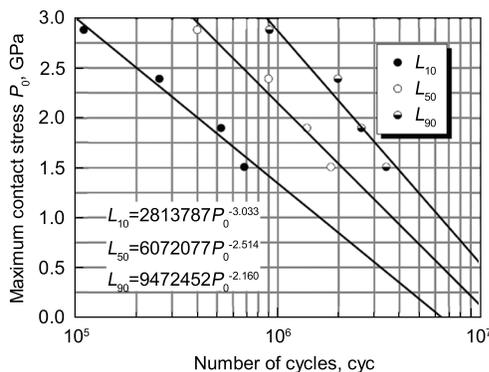


图 9 CrC-NiCr 涂层的 S-N 曲线 [7]

Fig.9 S-N curves for the CrC-NiCr coatings [7]

实验数据为基础，真实可信同时又直观方便，是一种行之有效的寿命预测方法。

3.2 寿命演变规律

再制造涂层的寿命演变是功能丧失、材料去除的基本规律。仍以超音速等离子喷涂 CrC-NiCr 金属陶瓷涂层为例，通过对失效后涂层的断口分析，建立涂层的接触疲劳失效机制。通过失效断口观察，典型的涂层接触疲劳失效形式主要有点蚀失效、剥落失效和分层失效 [19]。

图 10 示出了典型的点蚀形貌 [7]。从整体形貌来看，涂层表面的点蚀坑呈现密而浅的分布态势。点蚀主要由于涂层与对摩轴承球相互接触时，涂层表面粗糙不平，引起局部的塑性变形和接触区域的微观滑移以及随后的磨屑进入接触区域而导致。实际上，任何零部件的表面都存在一定的粗糙度。如果在涂层接触疲劳实验过程中，润滑油的油膜厚度与涂层表面平均粗糙度比值较低，涂层表面的微凸体就会与轴承球相互接触。在接触区域形成的黏着磨损和微观滑移，会在微凸体的边缘产生很高的剪切应力。这种较高的微观剪切应力足够导致微凸体与涂层的分离，形成磨屑。磨屑的产生机制可能不尽相同，如微观剪切和犁沟等。一旦磨屑在接触区域产生，这些磨屑对涂层接触疲劳失效的作用不尽相同，主要依赖于磨屑大小、涂层厚度和表面粗糙度的关系、涂层硬度等。在实验早期，这些磨屑可能从微凸体尖端附近堆积；随着时间的延长，这些磨屑可能在接触区域堆积成层，形成一个新的摩擦副。在这种情况下，涂层最终可能由于三体磨损而加速失效 [20]。

图 11 示出了典型的剥落坑形貌 [7]。可见，剥落坑宏观形貌呈现圆形或椭圆形，而且尺寸一般小于接触宽度，剥落坑底部底面比较平整，距离表面的距离较小。关于剥落失效的形成机制，目前还存在着一定的争议，本文中认为这类失效不应该由宏观的剪切应力所导致，而由涂层内部的微观应力所导致。在循环载荷作用下，涂层内部微观缺陷的周围会存在较大的应力集中，促使微观裂纹的萌生

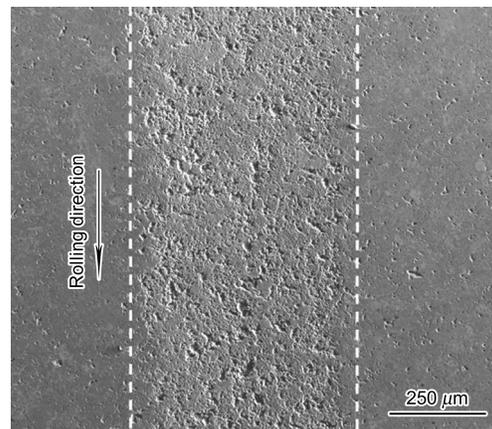


图 10 表面磨损导致的典型点蚀形貌 [7]

Fig.10 Morphology of pitting corrosion caused by surface abrasion [7]

和扩展. 这种微观裂纹的扩展方向可能是随机的, 一旦相邻裂纹相互连接, 可能会向涂层表面继续扩展, 最终导致涂层层状结构逐层开裂, 形成阶梯分布. 另外, 在循环载荷作用下, 涂层次表面形成较大的剪切力作用. 这样的剪切力不足以使涂层成分层剥落, 但可能会在局部位置引发较大的塑性变形. 这样的塑性变形可能会导致涂层内部硬质相的剥离. 所以, 涂层内部的未熔颗粒与涂层的剥离也可能是涂层剥落坑形成的一个因素.

图 12 所示为典型的分层失效形貌^[7]. 总体分层有

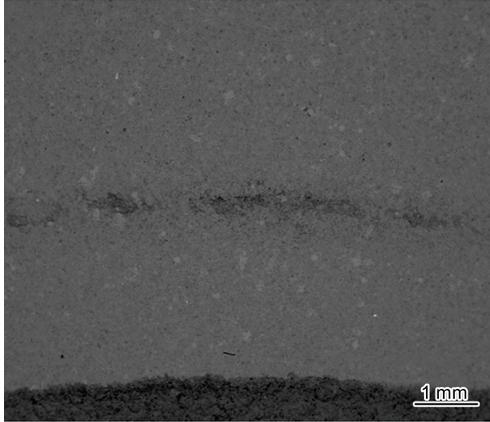


图 11 试样的表面剥落坑形貌^[7]
Fig.11 Morphology of surface spalling^[7]

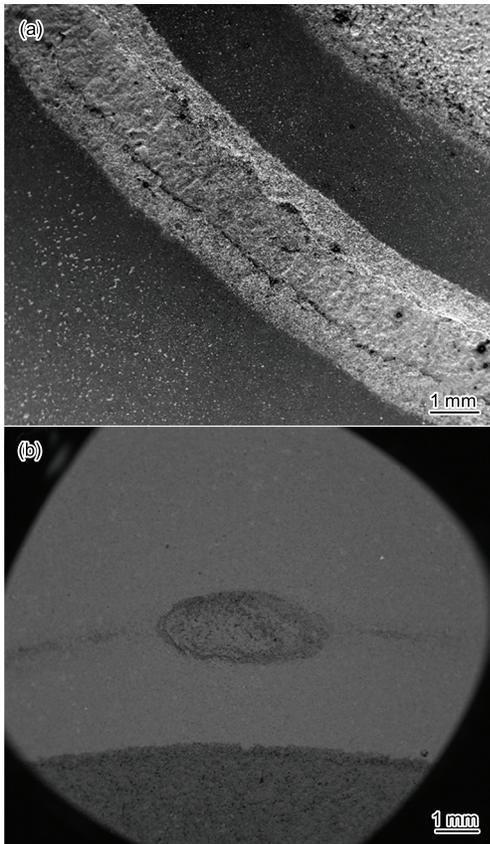


图 12 界面分层失效和层内分层失效形貌^[7]
Fig.12 Morphology of cohesive delamination (a) and adhesive delamination (b)^[7]

界面分层和层内分层 2 种形式: 界面分层指涂层与界面开裂, 涂层整体剥离; 层内分层主要是指涂层内部开裂, 但其形成了比磨痕宽的分层区域, 同时也比剥落失效深很多. 研究表明有几个原因影响着分层失效的形成. 首先, 涂层内部微观组织的不均匀性和涂层内部的微观缺陷大小可能影响分层失效的产生时间; 其次, 涂层和基体的界面状态可能影响分层失效产生的形貌. 在涂层界面处, 经常会堆积着由于喷涂过程导致的污染物和微观缺陷, 严重影响涂层和基体的结合强度. 而且, 由于涂层与基体材料失配, 在界面区域会存在较大的残余应力不连续; 再次, 在接触应力作用下, 涂层内部的最大剪切应力的位置可能影响着分层失效的深度.

4 结论

(1) 工艺参数显著影响涂层结构完整性, 随着 H_2 流量的增加, 孔隙率下降, 硬度和弹性模量先升高后减小; 随着功率的增加, 孔隙率下降, 硬度和弹性模量增大; 随着送粉量的增加, 孔隙率升高, 硬度和弹性模量先减小后增大; 喷涂颗粒的熔融状态和硬质相分布是影响孔隙率和微观力学性能的主要原因.

(2) 疲劳寿命的 Weibull 分布曲线和 S-N 曲线可在一定的应力范围内直观地预测接触疲劳寿命.

(3) 点蚀、剥落和分层是典型的涂层接触疲劳失效形式, 点蚀主要是由于表面粗糙接触造成, 剥落是由于涂层近表层缺陷在接触应力诱发下引起的失效, 分层主要是由于涂层内部的剪切应力引发失效.

参考文献

- [1] Xu B S. *China Surf Eng*, 2010; 23: 1
(徐滨士. 中国表面工程, 2010; 23: 1)
- [2] Xu B S. *Remanufacturing Engineering and Its Application*. Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 2005: 1
(徐滨士. 再制造工程基础及其应用. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2005: 1)
- [3] Xu B S, Zhu S H. *Surface Engineering Theory and Technology*. 2nd Ed. Beijing: National Defense Industry Press, 2010: 1
(徐滨士, 朱绍华. 表面工程的理论与技术. 第 2 版. 北京: 国防工业出版社, 2010: 1)
- [4] Zhu Z X, Liu Y, Xu B S, Ma S N. *Trans China Weld Inst*, 2005; 26: 1
(朱子新, 刘燕, 徐滨士, 马世宁. 焊接学报, 2005; 26: 1)
- [5] Wu Z J. *Thermal Spray Technology and Applications*. Beijing: China Machine Press, 2005: 1
(吴子健. 热喷涂技术与应用. 北京: 机械工业出版社, 2005: 1)
- [6] Piao Z Y, Xu B S, Wang H D, Pu C H. *Tribol Int*, 2010; 43: 252
- [7] Zhang X C. *PhD Thesis*, Shanghai Jiao Tong University, 2007
(张显程. 上海交通大学博士学位论文, 2007)

- [8] Zhang X C, Xu B S, Xuan F Z, Wang H D, Wu Y X, Tu S D. *J Alloys Compd*, 2009; 467: 501
- [9] Zhang X C, Xu B S, Wu Y X, Xuan F Z, Tu S D. *Appl Surf Sci*, 2008; 254: 3879
- [10] Zhang X C, Xu B S, Tu S D, Xuan F Z, Wang H D, Wu Y X. *Appl Surf Sci*, 2008; 254: 6318
- [11] Pfender E. *Surf Coat Technol*, 1987; 34: 1
- [12] Bianchi L, Leger A C, Vardelle M, Vardelle A, Fauchais P. *Thin Solid Films*, 1997; 305: 35
- [13] Gawne D T, Liu B, Bao Y, Zhang T. *Surf Coat Technol*, 2005; 191: 242
- [14] Sampath S, Jiang X, Kulkarni A, Matejicek J, Gilmore D L, Neiser R A. *Mater Sci Eng*, 2003; A348: 54
- [15] Gnaeupel-Herold T, Prask H J, Barker J, Biancaniello F S, Jiggetts R D, Materjicek J. *Mater Sci Eng*, 2006; A421: 77
- [16] Chwa S O, Klein D, Toma F L, Bertrand G, Liao H L, Coddet C, Ohmori A. *Surf Coat Technol*, 2005; 194: 215
- [17] Zhang X C, Xu B S, Xuan F Z, Wang H D, Wu Y S, Tu S D. *Wear*, 2008; 265: 1875
- [18] Zhang X C, Xu B S, Xuan F Z, Tu S D, Wang H D, Wu Y X. *Appl Surf Sci*, 2008; 254: 3734
- [19] Zhang X C, Xu B S, Xuan F Z, Tu S D, Wang H D, Wu Y X. *Int J Fatigue*, 2009; 31: 906
- [20] Holmberg K, Matthews A, Ronkainen H. *Tribol Int*, 1998; 31: 107