

TA2 表面激光气体氮化组织结构和耐蚀性研究

付现桥 韩彬 王勇 李鹏

(中国石油大学(华东)机电学院材料系, 山东 东营 257061)

摘要 采用 DL-HL-T 型 5 kW CO₂ 快速横流激光器对 TA2 钛合金进行了激光气体氮化处理。利用体视显微镜、扫描电子显微镜、X 射线衍射和能谱分析对 TA2 激光气体氮化层进行表面形貌、微观组织和相组成的分析;利用显微硬度计和纳米力学探针测氮化区域的显微硬度及氮化层硬度的均匀性进行了测试;利用 M283 恒电位仪与 M352 测试分析软件对氮化层进行耐蚀性测试与分析。研究表明,经过激光表面氮化处理,在 TA2 表面生成了以 TiN 为增强相的氮化区域。该区域由氮化层、热影响区和基体 3 部分构成,氮化层组织主要由 TiN 和 α' -Ti 组成,厚大约 30 μm ,硬度比较均匀;热影响区主要由细小的针状 α' -Ti 构成。TA2 激光气体氮化提高了基体的耐均匀腐蚀和局部腐蚀的性能。

关键词 激光技术;氮化层;钛合金;微观组织;显微硬度;耐蚀性

中图分类号 TG665;TN249 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201138.0403004

Study on Structure and Corrosion Resistance of the TA2 Surface of Laser Gas Nitriding

Fu Xianqiao Han Bin Wang Yong Li Peng

(Material Department, College of Mechanical and Electronic Engineering China Petroleum University, Dongying, Shandong 257061, China)

Abstract The laser gas nitriding is carried out on the surface of TA2 titanium alloy by use of the DL-HL-T 5kW continuous wave CO₂ laser equipment. The stereo microscope, scanning electron microscopy, X-ray diffraction and energy spectrum analysis are adopted to analyze the surface morphology, microstructure and phase composition. The microhardness and uniformity of the hardness of the nitrided layers are measured by the microhardness tester and the nano indenter. The corrosion resistance of nitrided layers is analyzed by M283 potentiostat and M352 analyse software. The result shows that TiN is formed on the surface of TA2 which serves as a reinforcing phase. It is made up of nitrided layer, heat affected zone and the base metal after the laser gas nitriding treatment. The nitrided layer mainly consists of TiN and α' -Ti which has a uniform hardness with a thickness of 30 μm . The heat affected zone is mainly composed of needle α' -Ti. TA2 laser gas nitriding improves the uniform and localized corrosive resistance of the base metal.

Key words laser technique; nitrided layer; titanium alloy; microstructure; microhardness; corrosion resistance

OCIS codes 120.0120; 160.0160; 180.0180; 350.3390

1 引 言

钛及钛合金因具有低密度、高比强度、良好的耐腐蚀性、优异的生物相容性等特性,在航空航天、石油化工和生物医学等领域得到了广泛的应用^[1,2]。然而,钛及钛合金的表面硬度较低,在滑动摩擦条件

下,摩擦性能较差,特别是摩擦和磨损抗力相当低,严重地限制了其应用^[3]。因此,进一步提高钛及钛合金的耐磨性能就成了亟需解决的问题。除改进合金的成分和制备工艺外,对钛合金进行表面改性是目前最有效的方法。因此钛合金表面改性技术已成

收稿日期: 2010-09-15; **收到修改稿日期**: 2010-11-23

基金项目: 山东省自然科学基金(ZR2009FM030)资助课题。

作者简介: 付现桥(1984—),男,硕士研究生,主要从事材料表面改性方面的研究。E-mail: fxqpc007@foxmail.com

导师简介: 韩彬(1973—),男,博士,副教授,主要从事材料失效与表面改性、新材料连接技术等方面的研究。

E-mail: hbzhjh@upc.edu.cn(通信联系人)

为当前国内外研究的热点,目前钛合金表面改性的方法有传统气体渗氮和盐浴渗氮、物理和化学气相沉积、激光熔覆、激光表面改性等。Zhecheva 等^[4]研究了钛合金表面不同的渗氮方法;韩修训等^[5]通过物理气相沉积的方法制备出 TiN 耐磨层;梁京等^[6]在 Ti-6Al-4V 基体上利用激光诱导原位反应制备钛基复合涂层;王维夫等^[7]在 TA2 钛合金表面激光熔覆 Ni 基 Tribaloy700 制备出性能优越的涂层;孙荣禄等^[8]研究了在钛合金上用激光熔覆 NiCrBSiC 金属涂层;Jiang 等^[9,10]研究了钛合金的

激光气体氮化,得到了高硬耐磨的改性层。

本文在工业纯钛 TA2 表面进行激光气体氮化,成功制成了以 TiN 为增强相的氮化层,重点分析了氮化层的组织结构、显微硬度及耐蚀性能的变化。

2 试验方法

试验用基体材料为工业纯钛 TA2,其化学成分如表 1 所示。试样大小为 80 mm×50 mm×2 mm。待处理面在砂纸上预磨到 2000 目(6.5 μm),氮化前在丙酮中用超声波清洗。

表 1 TA2 中各化学成分

Table 1 Chemical composition in TA2

Chemical composition	Ti	Fe	O	H	C	N	Other
Mass fraction /%	Balance	0.30	0.25	0.015	0.10	0.05	0.40

试验用 DL-HL-T5000 型 5 kW CO₂ 快速横流激光器,工艺参数:激光功率为 2 kW,扫描速率为 4000 mm/min,光斑为圆形,其直径为 3 mm,把高纯氮气(体积分数为 99.9993%)通过专用喷嘴侧向送入氮化区域,气流量为 4 L/min,实验装置如图 1 所示。金相试样沿氮化层横向截取,经打磨抛光后腐蚀,腐蚀液体积比为 V(HF):V(HNO₃):V(H₂O)=10:5:85 的混合液。用 DV4 型体视显微镜对氮化层表面进行观察;用 Hitachi S-520 型扫描电镜(SEM)对氮化层显微组织进行观察;用 RigakuDmax-II A 型 X 射线衍射仪(XRD)对氮化层进行物相鉴定,X 射线衍射条件为:Cu 靶 K α 线,加速电压 35 kV,电流 20 mA,扫描速度 4°/min,步长 0.02°;利用 MH-3 型显微硬度计对氮化试样进行显微硬度分析与测试;利用 Hysitron 纳米力学探针对氮化层硬度均匀性进行分析与测试,所用载荷为 6 mN,对应的加载和卸载速度分别为 4 mN/min 和 10 mN/min;采用 M283 恒电位仪与 M352 测试分析软件对 TA2 激光气体氮化层和基体进行耐蚀性的测试与对比分析。实验温度为 30 °C,在恒温水槽中进行。将试样依次使用

蒸馏水、乙醇、丙酮冲洗干净,然后浸入腐蚀液中稳定 1 h 后检测其自腐蚀电位。再进行阴极和阳极极化,电位扫描速度为 30 mV/min,以饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极,铂金电极作为辅助电极。

3 试验结果和讨论

3.1 外观形貌及相分析

通过激光气体氮化处理过的 TA2 表面,可以看出熔池凝固后中间微有隆起,边缘微有波纹,但无孔洞、裂纹等缺陷,呈金黄色。由于理想配比的 TiN 无论肉眼或用光学显微镜观察表现均为金黄色,可以初步判断生成了 TiN。

X 射线衍射分析结果如图 2 所示,通过分析,TA2 经激光气体氮化后的试样形成了氮化钛,包括 TiN(111),TiN(200),TiN_{0.3},Ti₂N 和 Ti₃N₂,其中 TiN_{0.3} 为非化学计量的 TiN,Ti 与 N 的化学计量比为 1:0.3,此结果和很多科研工作者的相似^[11~14]。由图 2 可以看出,TA2 表面经激光气体氮化后主要含有 TiN_{0.3},其原因可能有两种:1)由于氮气的流量

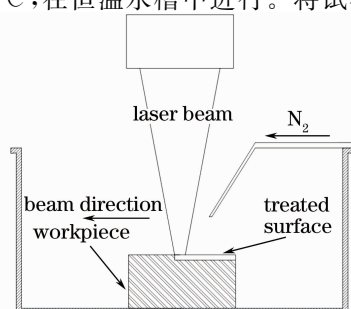


图 1 激光气体氮化装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of laser nitriding

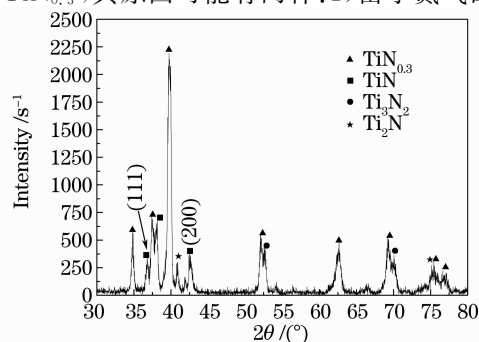


图 2 激光气体氮化表面 X 射线衍射图谱

Fig. 2 XRD pattern of laser gas nitriding layer

偏小;2)由于激光扫描速度太快,造成 N_2 分解的活性 N 原子与高温 TA2 金属液反应时间太短。

3.2 组织结构分析

图 3(a)为 TA2 激光气体氮化后表层典型的扫描电子显微组织,可以看出,激光气体氮化层厚度约为 $30\ \mu\text{m}$,氮化层与基体之间呈冶金结合,表层组织可以分为 3 个区域:

第一区域为基体,这部分的结构明显异于氮化区和热影响区(HAZ),保持着钛合金原有的结构特点。

第二区域为热影响区,从图 3(b)中可以看出该区域组织以针状结构为主^[15]。针状结构是活性氮原子浓度不足而使氮原子固溶于基体 TA2 晶格点阵间隙位置的相变产物,针状结构有可能形成的是 α' -Ti^[16]。

第三区域为激光气体氮化层,由大量枝晶状的 TiN 及层片状组织组成。大部分 TiN 枝晶的主轴方向垂直于表面生长,也就是沿最大的散热方向生

长。随着层深的增加枝晶密度逐渐降低,枝晶的一次晶轴逐渐缩短^[17]。熔池凝固过程中,主要有两种晶核形成:1)合金元素或杂质的悬浮质点;2)熔合区半熔化晶粒表面,形成所谓的联生结晶。靠近基体一侧晶粒尺寸比较小,而靠近熔池表层晶粒尺寸粗大,这主要是由于靠近基体处温度梯度较大,形核率高,因此晶粒细小;而熔池的上部温度较高,熔池表层的温度梯度较小,形核率低,晶粒能够充分长大。从图 3(b)中可以看出,在氮化层的底部还观察到另外一种特殊的细小针棒状组织形貌,Yilbas 等^[18]指出,针棒状组织是活性氮原子浓度不足形成的钛氮化合物为 $TiN_{0.3}$ 。从图 3(c)可以看出,层片状组织分布在枝晶之间。在熔池凝固过程中,熔点高的 TiN 枝状晶会首先析出,在其长大过程中,会把一些熔点低、氮含量低的钛氮化物排挤到晶界(TiN 熔点 $3223\ \text{K}$,而 Ti 熔点为 $1941\ \text{K}$),最后结晶形成的层片状组织。图 3(d)为枝晶间层片状组织的放大图,并对该组织做了能谱仪(EDS)成分分析,其结果见

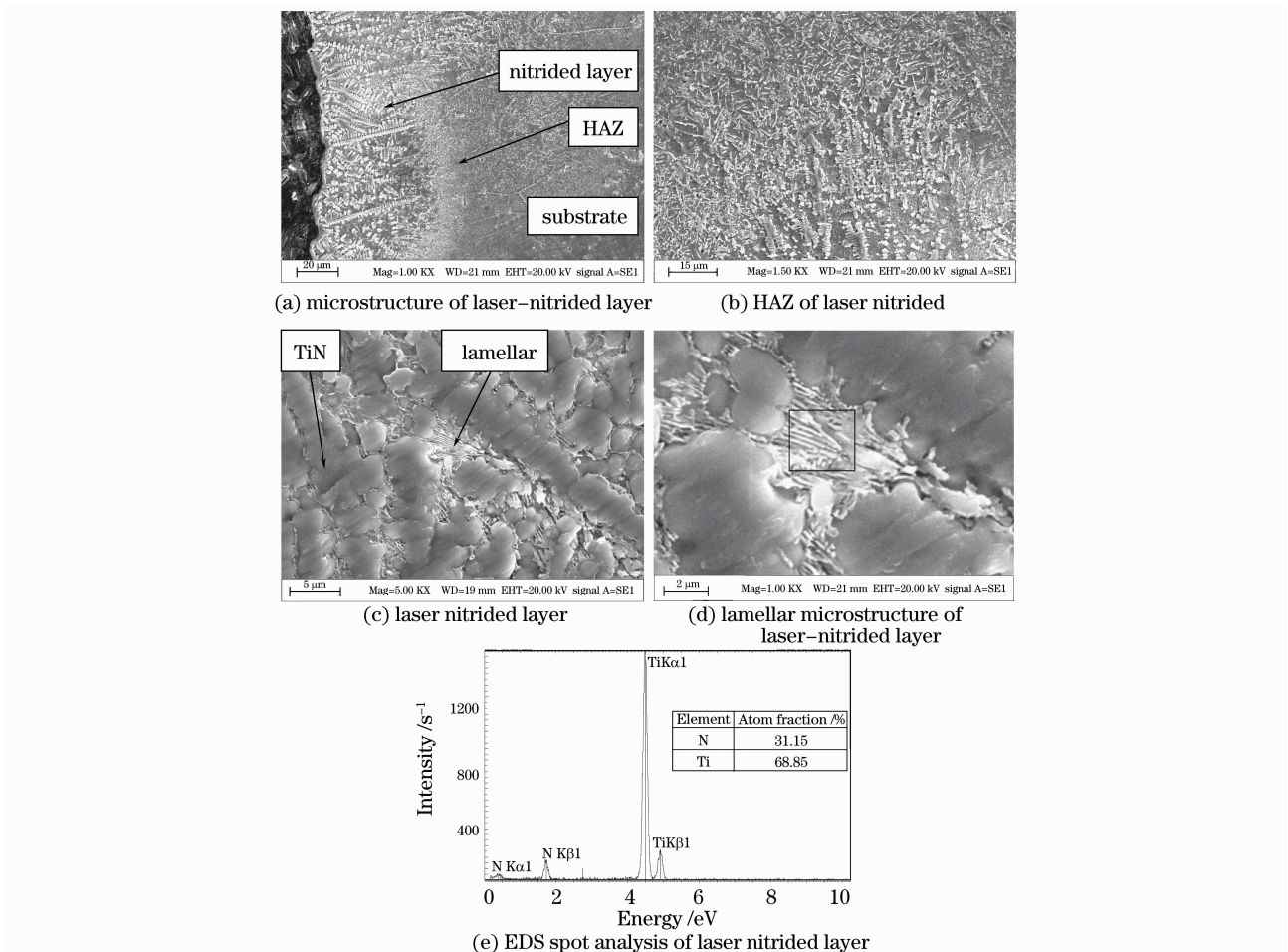


图 3 激光气体氮化试样的微观组织及能谱分析

Fig. 3 Microstructures and EDS spot analysis of laser gas nitriding sample

图 3(e)层片状组织 EDS 分析,可以看出 N 元素原子数分数为 31.15%, Ti 元素原子数分数为 68.85%。层片状组织可能为 TiN 和 α' -Ti(N) 的机械混合物,其中 α' -Ti(N) 是 N 在 Ti 中的间隙固溶体,长度为 1~2 μm 。

3.3 硬度分析

图 4 给出了激光气体氮化层显微硬度随层深的变化。观察曲线可以发现,氮化层硬度与渗氮层深密切相关,距离表面 10 μm 处硬度高达 1051.2 $\text{HV}_{0.01}$,随着层深的增加硬度降低,30 μm 处硬度约 489.4 $\text{HV}_{0.01}$,略高于基体热影响区的硬度 340 $\text{HV}_{0.01}$,而基体的硬度仅为 230 $\text{HV}_{0.01}$ 左右。

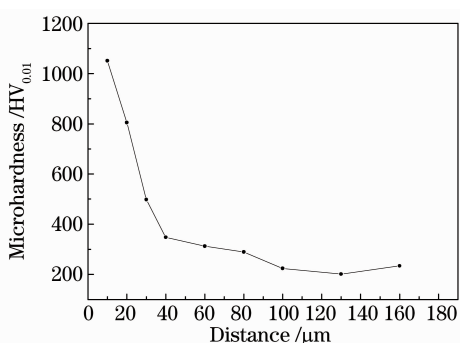


图 4 激光气体氮化层显微硬度

Fig. 4 Microhardness of laser-nitrided layer

由硬度和相应组织分析可知,随着至表层距离的增加,硬度迅速下降,这与氮化层的结构特点相对应。氮化层中,随层深的增加,输入该区域的激光能量密度降低,氮原子扩散困难,氮浓度减小,反应生成物 TiN 所占体积分数下降,硬度随之下降。

由于激光气体氮化层仅有 30 μm 左右,不容易测出其显微硬度的变化,故使用纳米力学探针测量其硬度的均匀性。选取硬度测试点之前,必须先进行预扫描,保证表面起伏度小于 10 nm,才可以进行测试。

通过图 5 给出的激光气体氮化层纳米力学硬度随层深的变化可以看出,氮化层在表层硬度可达到 8.3 GPa,随着层深的增加,硬度稍微降低,25 μm 处为 6.8 GPa。总体来说氮化层硬度比较均匀,在 7 GPa 左右,N 元素分布较均匀,形成的 TiN 分布相对均匀。

从图 5 还可以看出,激光气体氮化层相应的弹性模量在 150~190 GPa 之间,比纯钛基体的 90 GPa 高 1 倍左右。文献[19,20]报道 TiN 的纳米硬度和弹性模量分别在 20~30 GPa 和 250~640 GPa 之间,远高于 α -Ti 的纳米硬度和弹性模量(2.1~2.7 GPa

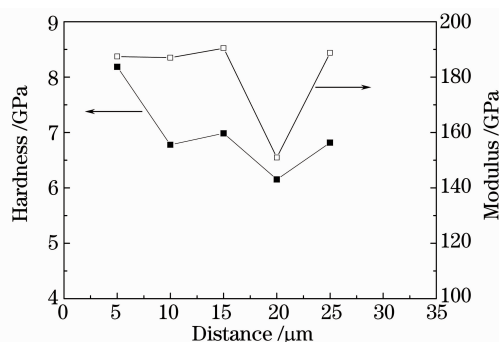


图 5 激光气体氮化层纳米力学硬度和弹性模量分布

Fig. 5 Nano-mechanical hardness of laser-nitrided layer and distribution of elastic modulus

和 110 GPa)^[19,21]。实验中,6 mN 载荷下的纳米硬度和弹性模量分别为 6.2~8.3 GPa 和 150~190 GPa。这是因为实验获得的氮化层主要成分是枝状晶 TiN 相和层片状组织的复合结构,所以氮化层的纳米硬度和弹性模量也是上述两种相共同贡献的结果。此结论和金永吉等^[22]的研究结果相似。在距表面 20 μm 处,弹性模量出现一个 150.9 GPa 的低谷,可能是由于该点正处于 TA2 表面激光气体氮化层中层片状组织处。层片状组织的一些性能不如枝晶状的 TiN,故它会相应地减弱氮化层的机械性能。但由图 3(c)可以看出,层片状组织弥散分布于整个氮化层中,对于整个氮化层性能影响不大。

由于硬度和弹性模量之间类似的增长规律,有研究指出^[23,24],两者之间的比率决定材料的抗磨损性能。往往材料的抗磨损性能越高,摩擦系数越小,两者的比值就越高^[25]。图 6 为硬度和弹性模量的比值,可以看出整个氮化层的硬度/弹性模量(H/E)值相对比较稳定,也可以相应说明氮化层的均匀性较好,抗磨损性能也应该较稳定。

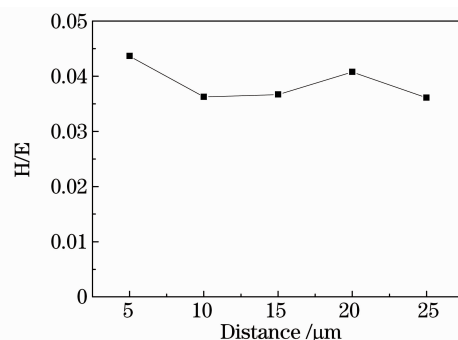


图 6 硬度和弹性模量的比值

Fig. 6 Ratio between hardness and elastic modulus

3.4 耐蚀性分析

图 7 为 TA2 基体和激光气体氮化后的动电位极化曲线,从图中可知 TA2 激光气体氮化层和基体

的阳极极化曲线中电流密度随电位的增加而增大,当增大到一定程度时,都开始钝化,然后击穿,再次钝化。激光气体氮化处理后的 TA2 试样自腐蚀电位比基体高出 66 mV,说明激光气体氮化处理可以明显降低 TA2 的自腐蚀倾向,这主要是由于 TiN 的自腐蚀电位比较高,起到保护作用。TA2 表面经过激光气体氮化后,通过显微组织观察可以看出,有一层厚约 30 μm 的枝状晶 TiN 层,由于 TiN 本身耐蚀性能比较高,故也相应提高了其耐蚀性能。TA2 激光气体氮化层动电位极化曲线明显左移,分析知其维钝电流密度是基体的 52%,且其曲线较稳定,故耐局部腐蚀和均匀腐蚀能力以及钝态稳定性都要好于 TA2 基体。在极化过程中氮化层和 TA2 基体都存在电流突然增大的拐点(此点称为击穿电位,用 E_b 表示)。击穿电位 E_b 高低和钝化区宽窄可以用于评价材料耐点蚀和缝隙腐蚀的能力。 E_b 越高,钝化区越宽,耐点蚀性越好。可以看出激光气体氮化层和 TA2 基体的 E_b 和 ΔE (击穿电位与外加电流为零时电位之间差值)相差在 6% 以内,说明激光气体氮化没有改变 TA2 的耐点蚀和缝隙腐蚀性能。在氮化层腐蚀过程中,层片状组织由于耐蚀性能相对差,应最先腐蚀,在表面会出现一些点蚀坑。

根据法拉第定律,把表面改性层的腐蚀电流密度 I_{corr} 转化成表面改性层及基材在腐蚀介质中的腐蚀速度,计算公式^[26,27]为

$$v = MI_{\text{corr}}/nF, \quad (1)$$

式中 M 为金属的摩尔数, n 为金属原子价, F 为法拉第常数, v 为腐蚀速度。

表 2 为由动电位极化曲线拟合获得的腐蚀参数,可以看出极化曲线 Tafel 区拟合出的激光气体氮化层的自腐蚀电流仅为 TA2 的 1/10, TA2 基体的腐蚀速度由 6.611 $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 降为 0.637 $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$,这说明激光气体氮化处理可以大大提高 TA2 耐均匀腐蚀的性能。

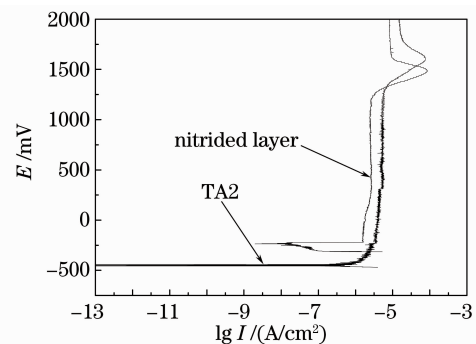


图 7 动电位极化曲线

Fig. 7 Potentiodynamic polarization curves

表 2 由动电位极化曲线获得的腐蚀参数

Table 2 Corrosion parameters obtained from the potentiodynamic polarization curve

Parameters	Corrosion potential	Corrosion current density	Corrosion rate	Viton current	Breakdown potential	Passive potential range
	$E_{\text{corr}}/\text{mV}$	$I_{\text{corr}}/(\mu\text{A}/\text{cm}^2)$	$v/[\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})]$	$I_p/(\mu\text{A}/\text{cm}^2)$	E_b/mV	$\Delta E/\text{mV}$
TA2	-210	1.4770	6.611	3.906	1370	1540
Laser gas nitriding	-144	0.1423	0.637	2.038	1290	1487

4 结 论

1) 在 TA2 表面,利用激光气体氮化技术制得以 TiN, $\text{TiN}_{0.3}$, Ti_2N 和 Ti_3N_2 为增强相的氮化层,厚度大约为 30 μm 。TA2 激光气体氮化试样表层结构由氮化层、热影响区和基体 3 部分构成,氮化层组织主要为 TiN 和 α' -Ti,热影响区主要是细小的针状 α' -Ti。

2) TA2 激光气体氮化层硬度比较均匀,纳米力学硬度在 7 GPa 左右,弹性模量为 150~190 GPa。氮化层显微硬度最高可达 1051.2 $\text{HV}_{0.01}$,而基体仅为 230 $\text{HV}_{0.01}$ 。

3) 激光气体氮化处理提高了 TA2 的耐均匀腐蚀和局部腐蚀性能,TA2 激光气体氮化层的自腐蚀电位 E_{corr} 由母材的 -210 mV 提高到 -144 mV,自

腐蚀电流密度 I_{corr} 降低为母材的 1/10,腐蚀速度降低为母材的 52%。

参 考 文 献

- 1 Y. S. Tian, C. Z. Chen, L. X. Chen *et al.*. Effect of RE oxides on the microstructure of the coatings fabricated on titanium alloys by laser alloying technique[J]. *Scripta Materialia*, 2006, **54**(5): 847~852
- 2 Zhang Wenguang, Wang Chengtao, Liu Weimin. Tribological behavior of surface-modified layers on Ti alloy[J]. *Tribology*, 2003, **23**(2): 91~94
张文光,王成焘,刘维民. 钛合金表面改性层的摩擦学性能[J]. *摩擦学学报*, 2003, **23**(2): 91~94
- 3 B. Courant, J. Hantzpergue, S. Benayoun. Surface treatment of titanium by laser irradiation to improve resistance to dry-sliding friction[J]. *Wear*, 1999, **236**(1-2): 39~46
- 4 Ani Zhecheva, Wei Sha, Savko Malinov *et al.*. Enhancing the microstructure and properties of titanium alloy through nitriding and other surface engineering methods[J]. *Surface and Coatings*

- Technology*, 2005, **200**(7): 2192~2207
- 5 Han Xiuxun, Yan Pengxun, Yan Fengyuan *et al.*. Structure and tribological properties of TiN coatings deposited with two different PVD methods[J]. *Tribology*, 2002, **22**(3): 175~178
韩修训, 阎鹏勋, 闫逢元等. 两种物理气相沉积氮化钛涂层的结构及摩擦性能研究[J]. *摩擦学报*, 2002, **22**(3): 175~178
 - 6 Liang Jing, Gao Mingyuan, Liu Changsheng *et al.*. Laser Induced in-situ formation of titanium composite coatings[J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(12): 3272~3276
梁京, 高明媛, 刘常升等. 激光诱导原位反应制备钛基复合涂层的工艺研究[J]. *中国激光*, 2009, **36**(12): 3272~3276
 - 7 Wang Weifu, Sun Fengjiu, Wang Maocai. Laser cladding Ni based Triballoy 700 coatings on TA2 titanium alloy[J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34**(12): 1710~1715
王维夫, 孙凤久, 王茂才. TA2 钛合金表面激光熔覆 Ni 基 Triballoy 700 涂层[J]. *中国激光*, 2007, **34**(12): 1710~1715
 - 8 Sun Ronglu, Liu Zhiyong, Niu Wei *et al.*. Influence of Ti substrate dilution on the microstructure of NiCrBSiC laser clad coatings[J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(11): 1741~1745
孙荣禄, 刘智勇, 牛伟等. 钛合金稀释作用对 NiCrBSiC 激光熔覆层微观结构的影响[J]. *中国激光*, 2008, **35**(11): 1741~1745
 - 9 P. Jiang, X. L. He, X. X. Li *et al.*. Wear resistance of a laser surface alloyed Ti-6Al-4V alloy [J]. *Surface and Coating Technology*, 2000, **130**(1): 24~28
 - 10 Liu Changjiu, Chen Suiyuan, Shang Lijuan. Microstructure and property of laser gas Ni triding on γ -TiAl alloy[J]. *Chinese J. Lasers*, 2002, **A29**(3): 277~280
刘长久, 陈岁原, 尚丽娟. γ -TiAl 合金激光表面气相组织与性能[J]. *中国激光*, 2002, **A29**(3): 277~280
 - 11 H. Xin, C. Hu, L. M. Watson *et al.*. Analysis of the phases developed by laser nitriding Ti-6Al-4V alloys [J]. *Acta Materialia*, 1997, **45**(10): 4311~4322
 - 12 M. G. Pérez, N. R. Harlan, F. Zapirain *et al.*. Laser nitriding of an intermetallic TiAl alloy with a diode laser[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2006, **200**(16-17): 5152~5159
 - 13 J. H. Abboud, A. F. Fidel, K. Y. Benyounis. Surface nitriding of Ti-6Al-4V alloy with a high power CO₂ laser[J]. *Optics & Laser Technology*, 2008, **40**(2): 405~414
 - 14 Mohmad Soib Selamat, T. N. Baker, L. M. Watson. Study of the surface layer formed by the laser processing of Ti-6Al-4V alloy in a dilute nitrogen environment[J]. *Journal of Material Processing Technology*, 2001, **113**(1-3): 509~515
 - 15 B. S. Yilbas, M. S. J. Hashmi. Laser treatment of Ti-6Al-4V alloy prior to plasma nitriding [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2000, **103**(2): 304~309
 - 16 Fan Ding, Dai Jingjie, Sun Yaoning *et al.*. Laser gas nitriding of commercial pure titanium TA2 [J]. *Journal of Lanzhou University of Technology*, 2006, **32**(3): 1~3
樊丁, 戴景杰, 孙耀宁等. 工业纯钛 TA2 的激光气体氮化[J]. *兰州理工大学学报*, 2006, **32**(3): 1~3
 - 17 L. Covelli, F. Pierdominici, I. Smurov *et al.*. Surface microstructure of titanium irradiated by Nd:YAG pulsed laser in present of carbon and nitrogen [J]. *Surface and Coating Technology*, 1996, **78**(1-3): 196~204
 - 18 B. S. Yilbas, M. S. J. Hashmi. Laser treatment of Ti-6Al-4V alloy prior to plasma nitriding [J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2000, **103**(2): 304~309
 - 19 M. Guemmaz, A. Mosser, J. J. Grobet. Ion implantation processing of sub-stoichiometric titanium nitrides and carbonitrides: chemical structural and micromechanical investigations[J]. *Appl. Phys. A.*, 1997, **64**(4): 407~415
 - 20 M. Wittling, A. Bendavid, P. J. Martin *et al.*. Influence of thickness and substrate on the hardness and deformation of TiN film[J]. *Thin Solid Films*, 1995, **270**(1-2): 283~288
 - 21 S. Gorsse, Y. L. Petitcorps, S. Matar. Investigation of the Young's modulus of TiB needles in situ produced in titanium matrix composite[J]. *Mater. Sci. Eng. A.*, 2003, **340**(1-2): 80~87
 - 22 Jin Yongji, Shao Tianmin, Yin Liang *et al.*. Investigation on surface nitridation of titanium by pulsed laser[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2006, (1): 53~56
金永吉, 邵天敏, 尹亮等. 脉冲激光诱导钛表面氮化的研究[J]. *材料工程*, 2006, (1): 53~56
 - 23 S. P. Wen, R. L. Zong, F. Zeng *et al.*. Nanoindentation and nanoscratch behaviors of Ag/Ni multilayers[J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2009, **255**(8): 4558~4562
 - 24 A. Leyland, A. Matthews. On the significance of the H/E ratio in wear control: A nanocomposite approach to optimised tribological behaviour[J]. *Wear*, 2000, **246**(1-2): 1~11
 - 25 Ni Wangyang, Cheng Yang-Tse, J. Lukitsch Michael *et al.*. Effects of the ratio of hardness to Young's modulus on the friction and wear behavior of bilayer coatings[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **85**(18): 4028~4030
 - 26 Fan Ailan, Qin Yanmei, Qin Lin *et al.*. Structure and corrosion behavior of Mo modified layer on Ti-6Al-4V alloy with plasma surface alloying technique [J]. *Journal of Chinese Society Corrosion and Protecting*, 2007, **27**(1): 31~34
范爱兰, 秦妍梅, 秦林等. Ti-6Al-4V 合金离子渗镀 Mo 组织结构及其腐蚀性能研究[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2007, **27**(1): 31~34
 - 27 Hu Hongjuan, Qin Yanmei, Fan Ailan *et al.*. Electrochemical behavior of Mo-N modified layer on pure titanium with plasma surface alloying technique [J]. *Rare Metals Letters*, 2005, **24**(11): 21~24
胡红娟, 秦妍梅, 范爱兰等. 纯钛 Mo-N 共渗改性层在 H₂SO₄ 溶液中的腐蚀行为研究[J]. *稀有金属快报*, 2005, **24**(11): 21~24