

N₂ 和 Ar 气氛下激光原位合成 TiN/钛基复合涂层

张晓伟 刘洪喜 蒋业华 王传琦

(昆明理工大学材料科学与工程学院, 云南 昆明 650093)

摘要 分别以高纯 N₂ 和高纯 Ar 为保护气体,在 TC4 钛合金基材表面激光原位合成了 TiN/钛基复合涂层。运用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜和显微硬度计对复合涂层的微观结构和力学性能进行了分析,通过空气电阻炉初步测试了复合涂层的相对高温耐氧化性。结果表明,Ar 气氛下原位合成的复合涂层含有较多未完全反应的 Ti 相,组织均匀性较差,涂层截面显微硬度分布不均;而 N₂ 气氛下的原位合成反应比较充分,原位合成复合涂层主要由 TiN 和 Ti₃Al 两相组成,涂层组织均匀致密,含较多高硬度 TiN 相,显微硬度自基体至涂层过渡平缓,且平均显微硬度较 Ar 气氛下复合涂层高约 40.7%,600 ℃ 和 800 ℃ 的相对耐氧化性值分别是 TC4 基体钛合金的 6.83 倍和 1.94 倍,较 Ar 气氛下的复合涂层提高约 17.96% 和 19.75%。

关键词 材料;高温耐氧化性;激光原位合成;TiN/钛基复合涂层;显微组织;力学性能

中图分类号 TB331 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201239.1103001

N₂/Ar Aiding Laser *In-Situ* Synthesized TiN Particle Reinforced Titanium Matrix Composite Coating

Zhang Xiaowei Liu Hongxi Jiang Yehua Wang Chuanqi

(Faculty of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming, Yunnan 650093, China)

Abstract By utilizing the high-temperature chemical reaction between Ti and AlN, TiN reinforced titanium matrix composite coating is *in-situ* synthesized on TC4 alloy substrate by laser cladding technique under nitrogen and argon atmosphere, respectively. The microstructure, micro-hardness and relative oxidation resistance of treated samples are examined by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, micro-hardness tester and air furnace. The results show that the microstructure and cross section micro-hardness distribution of laser cladding composite coating are more uniform under nitrogen atmosphere than those under argon atmosphere, and the *in-situ* combustion synthesis reaction is more fully. The composite coating is mainly composed of TiN and Ti₃Al phase under nitrogen atmosphere, while it is mainly composed of TiN and α -Ti phase under argon atmosphere. The average micro-hardness of laser *in-situ* synthesized composite coating changes gradually and increases by 40.7% under nitrogen atmosphere; however, it changes sharply under argon atmosphere. The relative oxidation resistance values of laser cladding composite coating at 600 ℃ and 800 ℃ under nitrogen atmosphere are 6.83 and 1.94 times of those of the TC4 alloy substrate, and increase by 17.96% and 19.75% than those under argon atmosphere, respectively.

Key words materials; high-temperature oxidation resistance; laser *in-situ* synthesis; TiN reinforced titanium matrix composite coating; microstructure; mechanical performance

OCIS codes 160.3900; 240.6700; 310.1515

1 引 言

过渡族金属氮化物 TiN 因其具有高熔点、超高硬度而常被用作钛、高速钢和硬质合金等材料表面

的耐磨耐蚀涂层,其较低的黏着倾向更拓宽了该防护涂层在切削刀具等许多磨损系统中的应用^[1~4]。但在空气中使用温度达到 500 ℃~600 ℃时,TiN

收稿日期: 2012-06-18; 收到修改稿日期: 2012-07-14

基金项目: 国家自然科学基金(51165015)和昆明理工大学分析测试基金(2011008,2010025)资助课题。

作者简介: 张晓伟(1984—),男,博士研究生,主要从事激光表面改性方面的研究。E-mail: zhxw72@163.com

导师简介: 刘洪喜(1972—),男,教授,博士生导师,主要从事激光表面改性方面的研究。E-mail: piiliuhx@sina.com

涂层局部会氧化生成疏松的 TiO_2 甚至成片剥落,从而失去其特有的功能^[5~7]。针对此问题,国内外学者常选择具有较好合金化特性的金属元素 Al 对 TiN 结构进行合金化^[8],形成具有优异热力学性能的 Ti-Al-N 三元氮化物表面涂层,从而保证涂层在高温条件下具有良好的摩擦学特性及优异的抗氧化性能。

长期以来,有关 Ti-Al-N 三元氮化物薄膜(涂层)的研究主要集中于离子注入、化学气相沉积(CVD)、等离子体增强化学气相沉积(PECVD)和物理气相沉积(如真空蒸镀、磁控溅射、离子镀)等表面改性技术^[9~12]。在这些常用的材料表面改性技术中,气体组分和气体分压作为关键工艺参数,对表面涂层材料的组成和结构有着至关重要的影响。如在溅射沉积涂层工艺中,活性气体压力的增加就极易导致靶材中毒,从而影响涂层的结构与性能^[8]。

近年来,基于反应物之间高放热化学反应的自蔓延高温合成(SHS)方法,因其具有合成产物纯度高、反应时间短、合成过程能耗低及反应转化率接近 100% 等优点,成为制备无机化合物高温材料的一条新途径^[13]。然而,目前自蔓延高温合成工艺中,“合成过程难控制”仍是最大问题。因此,利用外场(如激光场等物理场)控制自蔓延反应过程不失为一种有效手段^[14]。

通过前期研究^[15,16]发现,同上述材料表面改性技术一样,保护气氛(组分、流量、压力和气流方向等)对激光原位合成复合涂层的宏观形貌、组成结构和综合性能一定会产生不同程度的影响。从目前的文献来看,尽管激光原位合成复合涂层的研究不少,但有关保护气体压力等参数对该工艺所制备复合涂层结构与性能影响的报道,尤其是不同保护气体种类对复合涂层组成与结构影响的研究尚很少涉及。因此,研究保护气体种类在具有涂层一次沉积厚度可达毫米数量级、涂层成分可灵活方便设计以及涂层与基材呈冶金结合等独特优势的激光原位合成复合涂层工艺中所起的作用不但具有十分重要的理论意义,同时对推动该工艺在工业生产中的应用还具有一定的现实意义。

采用了目前工业生产中常用的高斯分布激光束,分别用高纯 N_2 和高纯 Ar 作为保护气,以 Ti 粉与 AlN 粉高温下的化学反应为依据,在 TC4 钛合金表面原位合成 TiN/钛基复合涂层,探讨了不同保护气氛对涂层宏观形貌、组成结构、显微硬度分布和相对耐高温氧化性的影响。本文内容为激光原位合

成复合涂层在工业生产中的进一步广泛应用提供了一定的理论指导和数据积累。

2 实验方法

2.1 试样制备及涂层合成

实验用基体材料为 TC4 钛合金,其主要合金元素质量分数为 Al 6.02%,V 4.0%,Fe 0.30%,C 0.08%,其余为 Ti。试样尺寸为 80 mm×40 mm×3 mm。激光原位合成复合涂层前,先将基体材料表面用 400# 金相水砂纸机械打磨后分别用丙酮和无水乙醇反复清洗 10 min。粉末材料包括 2 种组分:Ti 粉末(纯度为 99.5%,粒度为 75 μm)和 AlN 粉末(纯度为 99.6%,粒度为 9.6 μm)。将 2 种组分粉末按照物质的量之比 4:1 称量配比后机械混合,置于真空干燥箱中干燥 48 h,然后加入适量的自制粘接剂将其搅拌混合均匀,预置在处理好的 TC4 钛合金基材表面后自然晾干,预置层厚度约为 0.9 mm。

激光原位反应合成复合涂层实验在 GS-TFL-6000 型横流多模 CO_2 激光器及其配套西门子数控机床上进行,激光光束作用平面为近似圆形,尺寸约为 5 mm。采用单道扫描模式,激光功率为 4.0 kW,扫描速度为 400 mm/min。原位合成复合涂层试样分别在流速为 10 L/h 的高纯 Ar 和高纯 N_2 (纯度均为 99.99%)保护气氛下进行,采用熔池侧吹方式供气,其对应试样编号分别为 T1 和 T2,无涂层的基体试样编号为 T0。

2.2 涂层性能表征

金相试样经线切割取自垂直于激光扫描方向的截面,将其机械打磨抛光后腐蚀,腐蚀剂选用体积比为 $V_{\text{HF}}:V_{\text{HNO}_3}:V_{\text{H}_2\text{O}}=2:1:12$ 的混合溶液,腐蚀时间为 10 s。将被处理试样表面依次用 200#、400# 和 800# 水砂纸轻微打磨后,经丙酮和无水乙醇反复清洗吹干,用于 X 射线衍射(XRD)分析。通过线切割将涂层从基体剥离成尺寸为 15 mm×5 mm×0.7 mm 的块状试样,打磨后用无水乙醇和丙酮各清洗 10 min,干燥后在感量为 0.1 mg 的电子天平上称重,用于高温抗氧化性能测试。

采用 XL30 ESEM-TMP 型扫描电子显微镜(SEM)及所附 Phoenix+OIM 能谱仪(EDS)分析涂层截面组织形态。通过 D/max-3BX 型 XRD($\text{Cu K}\alpha$)衍射仪分析激光原位合成复合涂层试样表面物相组成,管压为 40 kV,管流为 30 mA,工作在连续扫描模式,衍射角范围为 $20^\circ\sim 90^\circ$ 。利用 HVS-1000 显微硬度计测量试样截面的显微硬度分布,载

荷为 1.96 N, 加载持续时间为 15 s。

高温抗氧化性能测试在 SX2-4-10 型箱式空气电阻炉中进行, 因 TC4 钛合金和 TiN 氧化极限温度一般分别为 600 ℃ 和 800 ℃, 故设定氧化实验温度为 600 ℃ 和 800 ℃, 恒温氧化时间为 15 h。定义相对耐氧化性^[17] 作为评价复合涂层抗氧化性能优劣的一个指标, 其值为

$$\epsilon_r = \Delta W_r / \Delta W_s, \quad (1)$$

式中 ϵ_r 为试样的相对耐氧化性, ΔW_r 和 ΔW_s 分别为参考试样(T0)和复合涂层试样(T1 和 T2)在单位时间内单位面积的氧化增重。显然, ϵ_r 越大, 涂层的高温抗氧化性能越好。

3 实验结果与分析

3.1 复合涂层表面宏观形貌

在激光原位合成复合涂层工艺中, 惰性气体 Ar 只起到保护熔池不被氧化的作用, 而高纯 N₂ 作为氮化物涂层制备工艺中经常用到的一种气体, 除保护熔池不被氧化外, 还在一定程度上参与氮化反应。因此, 高纯 N₂ 的引入对复合涂层宏观形貌和微观结构必然会产生不同程度的影响。图 1 所示为两种保护气氛下激光原位合成复合涂层的表面宏观形貌。由图 1 可知, 高纯 Ar 保护气氛下得到的复合涂层表面没有被明显氧化的痕迹, 说明高纯 Ar 气较好地起到了保护熔池的作用。与高纯 Ar 保护气氛不同, 高纯 N₂ 保护气氛下得到的复合涂层表面和涂层边缘基体表面均有淡蓝色/蓝白色(彩图请见网络电子版)的钛氧化膜层^[18] 出现。因此, 单从保护熔池表面不被氧化的角度来看, 高纯 Ar 要优于高纯 N₂。出现这种现象的原因很大程度上是因为高纯 N₂ 作为氮化元素主要参与了熔池冶金化学反应, 加上 N₂ 采用侧吹供气方式, 在激光原位合成熔池快速凝固的很短时间内, 有限的 N₂ 流量不足以保护熔池及涂层边缘基体不被氧化。

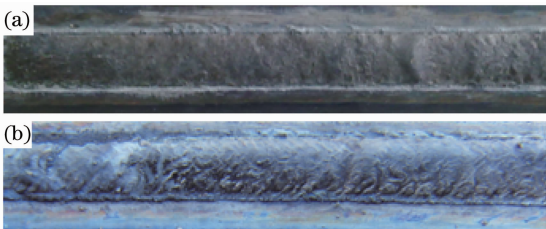


图 1 不同保护气氛下复合涂层试样表面宏观形貌。

(a) T1; (b) T2

Fig. 1 Macro morphology of composite coatings.

(a) T1; (b) T2

3.2 复合涂层 XRD 物相分析

为分析复合涂层表面物相组成, 图 2 给出了两种保护气氛下试样表面的 XRD 图谱。由图 2 可知, T1 试样由 TiN 和 Ti 两种物相组成, 而 T2 试样由 TiN 和 Ti₃Al 两相组成, 其中, Ti₃Al 金属间化合物兼有金属键和共价键的特点, 有望表现出高温结构材料所期望的优异性能。图 3 所示为采用参比强度法分别计算得出的两种保护气氛下复合涂层表面物相质量分数的分布图^[19]。由图 3 可知, T2 试样表面 TiN 含量约是 T1 试样表面 TiN 含量的 1.17 倍。这表明, N₂ 保护气氛下复合涂层原位反应进行得比较充分, 涂层中未出现没有完全反应的 Ti, 合成产物转化率近 100%, 而 Ar 保护气氛下的复合涂层含有较多未反应的 Ti, 原位合成反应很不充分, 合成产物转化率相对较低。因此, N₂ 的引入在一定程度上促进了原位合成反应的发生, 也就是说 N₂ 的引入使得原位合成复合涂层中 TiN 的比率增加, 这与文献研究结论基本一致^[8]。

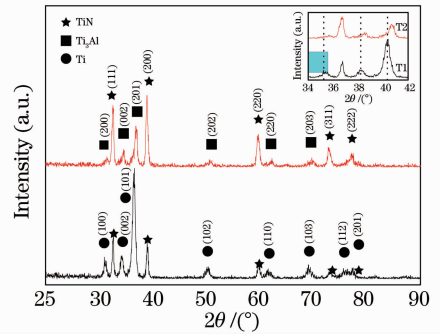


图 2 原位合成复合涂层试样表面 XRD 图谱
Fig. 2 XRD patterns of the composite coating samples T1 and T2

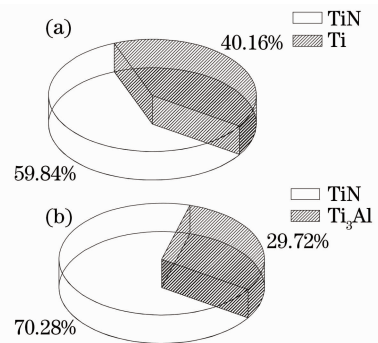


图 3 复合涂层表面 TiN 质量分数。(a) T1; (b) T2

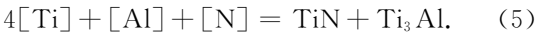
Fig. 3 Mass fraction of TiN in the composite coatings. (a) T1 and (b) T2

由图 2、3 可知, 不同气氛所得复合涂层中 TiN 出现了不同的择优取向。Ar 和 N₂ 气氛下复合涂层中 TiN 的择优取向分别出现在 (111) 和 (200) 晶

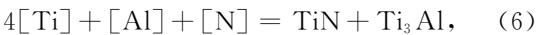
面。这可能是由于复合涂层中 Al 含量的增加^[20], (111)取向减弱,(200)取向增强。对 TiN 来说,(111)是密排面,沿密排面生长的涂层具有最低的表面能,Al 的引入改变了各晶面的晶面能,同时还会引起晶格畸变,产生畸变能,择优取向的变化可能是晶面能和畸变能改变引起的结果。

3.3 激光原位合成复合涂层基本原理

图 4 所示为激光原位合成 TiN/钛基复合涂层反应机理示意图。结合图 2 中的 XRD 物相分析可知,在高纯 Ar 辅助下,AlN 粉受高能激光束辐照后分解产生活性[N]和[Al],活性[N]和部分活性[Ti]首先结合生成 TiN,而活性[Al]有可能在随后的冷却凝固过程中固溶在 α -Ti 晶格中;而在高纯 N₂ 辅助下,AlN 和 N₂ 分解产生的活性[N]和[Ti]同样结合生成 TiN,活性[Al]和[Ti]则通过金属键和共价键化合生成富钛的 Ti₃Al 金属间化合物。在整个原位合成反应过程中,预置层在高能激光束作用下的反应可表示为



原位合成过程总反应式为



TiN 和 AlN 两种物质的自由能分别是-40300 和-8400(单位为卡/克原子氮)^[21],TiN 的生成自由能远低于 AlN,从热力学角度看,该反应完全有可能发生,这进一步证实了激光原位合成反应发生的必然性。在高纯 Ar 辅助激光原位合成过程中,AlN 分子获得激光能量而解离出活性[N],为 TiN 的生成提供了动力学基础,TiN 生成自由能最低,故应该首先生成,另外,Ti 作为典型的负电性元素,与

氮具有极大的亲和力,也给 TiN 的首先生成提供了有利条件。反应生成的 TiN 不断使更多 Al 原子游离在熔池中,从而固溶于 Ti 晶格。在高纯 N₂ 辅助激光原位合成过程中,N₂ 在高能激光束下产生更多活性[N],使反应(4)比在高纯 Ar 辅助下更容易进行,多余游离 Al 原子和 Ti 结合生成 Ti₃Al 金属间化合物。由于 TiN 的熔点(2955 ℃)^[22] 远高于 Ti₃Al 金属间化合物(约为 1670 ℃),TiN 优先形核长大,而 Ti₃Al 以 TiN 为核生长,形成 Ti₃Al 包裹 TiN 的形态。

3.4 涂层截面显微组织

图 5 为不同保护气氛、不同放大倍数下原位合成复合涂层的截面显微组织形貌。其中,图 5(a),(c)和(e)分别为 T1 试样在不同放大倍数下的显微组织形貌,图 5(b),(d)和(f)分别为 T2 试样不同放大倍数下的显微组织形貌。比较图 5(a),(c)和图 5(b),(d)可知,Ar 保护气氛下得到的复合涂层截面显微组织极不均匀,而 N₂ 保护气氛下原位合成复合涂层的截面显微组织却较为均匀且致密。

图 5(e)和(f)分别为两种保护气氛下复合涂层中两相的显微组织形貌,可知,Ar 保护气氛下,复合涂层内含有大量由取向紊乱的 α -Ti 片层呈交错分布组成的网篮状组织,同时 TiN 相以颗粒状和未完全发展的枝晶杂乱无章地分布在 α -Ti 片层基体组织中;N₂ 保护气氛下,复合涂层内颗粒状 TiN 相弥散分布在细针状 Ti₃Al 相的组织中,且涂层未出现因底部和表面温度梯度差异引起的不同部位组织明显差异的现象,这对改善复合涂层的韧性将起到有益作用。结合涂层表面宏观形貌及 XRD 物相分析可推测出,Ar 和 N₂ 混合气氛更有助于优质涂层的合成。

通常情况下,复合涂层中增强相的形态和分布在很大程度上决定着涂层的综合性能^[23,24],同时,涂层和基材的热膨胀系数是否匹配也在很大程度上决定了涂层与基材的结合性能。查阅相关数据^[25]可知,TiN 和 TC4 合金基材的热膨胀系数分别约为 $9.35 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 和 $9.20 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$,两者相差很小,有利于复合涂层综合性能的提高。因此,通过本实验工艺原位合成高性能 TiN/钛基复合涂层是完全可行的。

3.5 涂层截面显微硬度

图 6 所示为复合涂层截面显微硬度分布曲线。由图 6 可知,T1 试样涂层截面显微硬度分布不均,出现了较大的跳跃性,而 T2 试样涂层截面显微硬

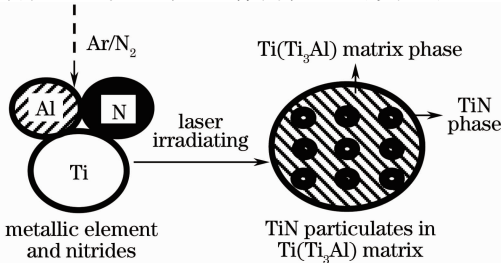


图 4 激光原位合成复合涂层反应机理示意图

Fig. 4 Schematic diagram of laser combustion *in-situ* synthesis reaction mechanism

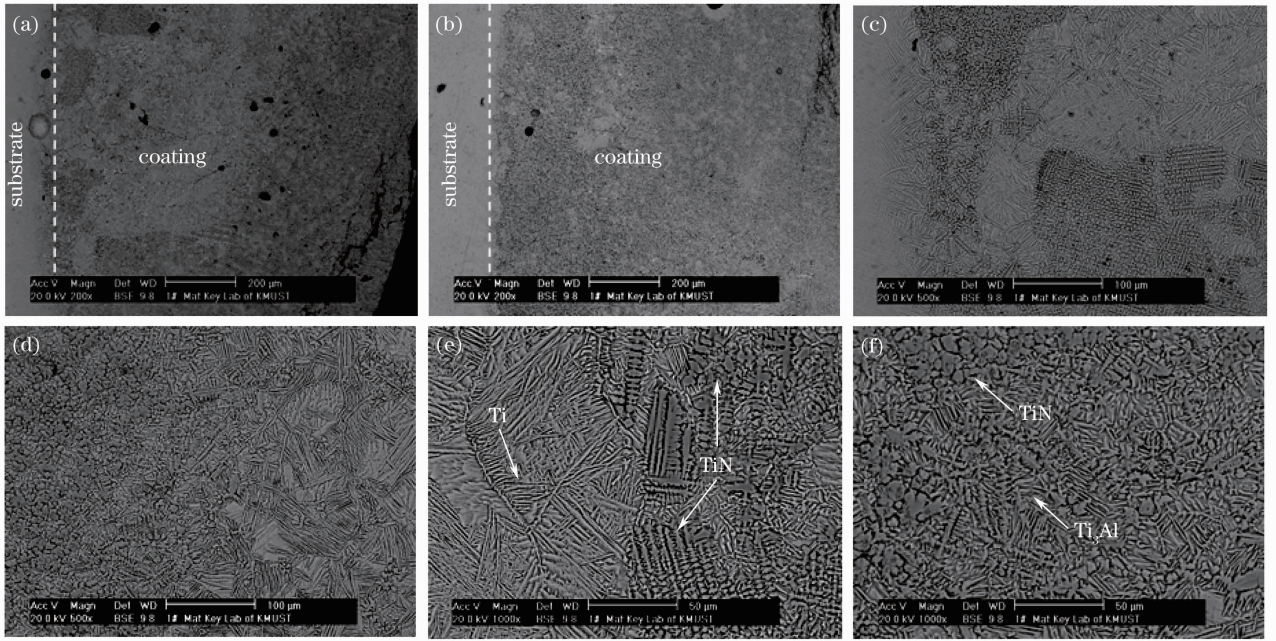


图 5 不同保护气氛、不同放大倍数下复合涂层截面显微组织形貌。(a) T1, 200×; (b) T2, 200×; (c) T1, 500×; (d) T2, 500×; (e) T1, 1000×; (f) T2, 1000×

Fig. 5 SEM images of composite coatings under different atmosphere conditions and different magnification factors. (a) T1, 200×; (b) T2, 200×; (c) T1, 500×; (d) T2, 500×; (e) T1, 1000×; (f) T2, 1000×

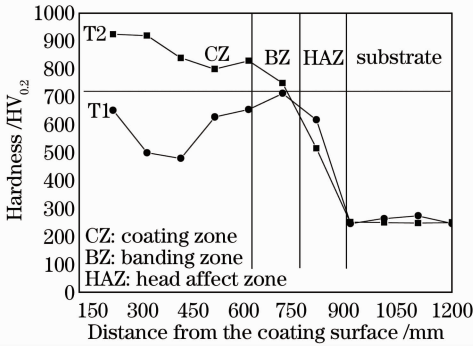


图 6 不同保护气氛下复合涂层试样沿层深的显微硬度分布

Fig. 6 Micro-hardness distribution of the composite coating samples under different atmosphere conditions

度自基体至涂层过渡平缓,且涂层截面显微硬度分布较为均匀,其平均值(844 HV_{0.2})较 T1 试样涂层截面平均显微硬度(600 HV_{0.2})高约 40.7%。这与图 5(a),(b)显微组织形貌基本一致。在 Ar 保护情况下,由于涂层表面具有较多 Ti 金属相和少量 TiN 相,且两相组织分布不均[图 5(e)],因此涂层显微硬度出现很大程度的跳跃,其平均显微硬度值也较低。在 N₂ 保护气氛下得到的复合涂层组成为较多 TiN 颗粒相弥散分布在 Ti₃Al 基体组织中,因此其截面显微硬度分布均匀,且平均显微硬度值较 Ar 气氛下原位合成复合涂层的平均显微硬度值高。

3.6 涂层高温抗氧化性能

图 7 给出了 T1 和 T2 涂层试样在 600 °C 和 800 °C 下的相对耐氧化性数值,以考察 TiN/钛基复合涂层的高温抗氧化性能。由图 7 可知,N₂ 气氛下复合涂层 600 °C 和 800 °C 的相对耐氧化性值分别是 TC4 基体钛合金的 6.83 倍和 1.94 倍,较 Ar 气氛下的复合涂层提高约 17.96% 和 19.75%。这说明 600 °C 和 800 °C 下涂层试样的相对耐氧化性均明显优于未加涂层的 TC4 基体钛合金 T0。同一温度下,N₂ 保护气氛下原位合成复合涂层的相对耐氧化性优于 Ar 气氛下的复合涂层;同一试样 600 °C 时的相对耐氧化性高于 800 °C 时的相对耐氧化性。表面

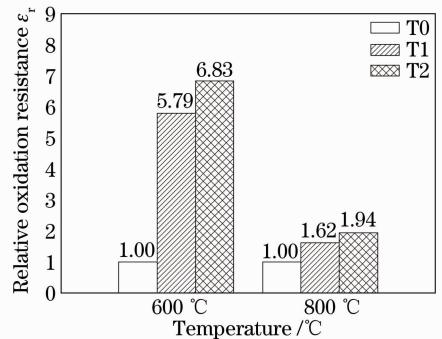


图 7 不同保护气氛下涂层的相对耐氧化性
Fig. 7 Relative oxidation resistance of composite coating samples T0, T1 and T2

复合涂层的合成显著提高了 TC4 基体钛合金的高温抗氧化性能, N_2 的引入更有利于 TiN/钛基复合涂层高温抗氧化性能的改善。其原因可能是复合涂层在高温氧化条件下, 由于 Al 原子的存在, 在涂层表面形成了稳定的 Al_2O_3 抗氧化薄层, 防止了涂层被进一步氧化; 另外, N_2 辅助激光原位合成得到的复合涂层, 其较为致密的显微组织更有利于复合涂层高温抗氧化性能的提高。

4 结 论

分别以高纯 Ar 气和高纯 N_2 气为辅助气体, 采用激光原位合成工艺在 TC4 钛合金表面合成了 TiN/钛基高温抗氧化复合涂层。 N_2 气氛下的原位反应较充分, 原位合成复合涂层主要由 TiN 和 Ti_3Al 两相组成, 涂层组织均匀致密, 且含有较多硬度的 TiN 相; 而 Ar 气氛下原位合成的复合涂层含有较多没有完全反应的 Ti 元素, 组织均匀性较差。 N_2 辅助激光原位合成的复合涂层截面显微硬度自基体至涂层表面过渡比较平缓, 且平均显微硬度值较 Ar 气氛下复合涂层的显微硬度值高约 40.7%, 其在 600 °C 和 800 °C 下的相对耐氧化性值分别是 TC4 基体钛合金的 6.83 倍和 1.94 倍, 分别较 Ar 气氛下复合涂层提高约 17.96% 和 19.75%。

参 考 文 献

- Liu Hongxi, Tang Baoyin, Wang Langping *et al.*. Improvement on surface properties of titanium alloy by plasma immersion ion implantation technique [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2005, **34**(8): 1318~1321
刘洪喜, 汤宝寅, 王浪平等. 钛合金的等离子体浸没离子注入表面强化处理[J]. *稀有金属材料与工程*, 2005, **34**(8): 1318~1321
- Luo Qinghong, Lou Yanzhi, Zhao Zhenye *et al.*. Effect of annealing on microstructure and mechanical properties of AlTiN multilayer coatings[J]. *Acta Physica Sinica*, 2011, **60**(6): 066201
罗庆洪, 娄艳芝, 赵振业等. 退火对 AlTiN 多层薄膜结构及力学性能影响[J]. *物理学报*, 2011, **60**(6): 066201
- E. Soroka, B. Lyashenko, S. G. Qiao *et al.*. Tribological behaviour and cutting performance of PVD-TiN coating/substrate system with discontinuous surface architecture[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2011, **40**(4): 580~584
E. Soroka, B. Lyashenko, S. G. Qiao *et al.*. Tribological behaviour and cutting performance of PVD-TiN coating/substrate system with discontinuous surface architecture[J]. *稀有金属材料与工程*, 2011, **40**(4): 580~584
- Zheng Liyun, Zhao Lixin, Zhang Jingjun *et al.*. Tribological properties of TiN/TiAlN coated cermets [J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2007, **36**(z3): 492~495
郑立允, 赵立新, 张京军等. TiN/TiAlN 涂层金属陶瓷的摩擦学性能研究[J]. *稀有金属材料与工程*, 2007, **36**(z3): 492~495
- Li Jia, Xia Changqing, Liu Changbin *et al.*. Effect of Al content on crystalline structure and properties of (Ti, Al)N coating[J].

- Materials Review*, 2003, **17**(12): 29~31
李 佳, 夏长清, 刘昌斌等. Al 含量对 (Ti, Al)N 涂层结构性能的影响[J]. *材料导报*, 2003, **17**(12): 29~31
- Yin Sumin, Ye Yong, Feng Aixin *et al.*. Experimental study on non-bounding layer TiN coating by pulsed-laser shock scratching [J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(1): 316~320
殷苏民, 叶 勇, 冯爱新等. 脉冲激光冲击划痕无约束层的 TiN 涂层的实验研究[J]. *中国激光*, 2010, **37**(1): 316~320
 - Y. P. Kathuria, Y. Uchida. Pulsed Nd-YAG laser deposition of TiN and TiAlN coating [J]. *Physics Procedia*, 2011, **12A**: 506~511
 - Song Guihong, Du Hao, He Chunlin. Hard and Superhard Coatings: Structure, Properties, Preparation and Characterization[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007. 67
宋贵宏, 杜 昊, 贺春林. 硬质与超硬涂层——结构、性能、制备与表征[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007. 67
 - Xie Zhiwen, Wang Langping, Wang Xiaofeng *et al.*. High temperature oxidization resistance and wear properties of TiAlN coatings deposited by MPIHD [J]. *Tribology*, 2011, **31**(2): 175~180
解志文, 王浪平, 王小峰等. MPIHD 制备 TiAlN 涂层的高温抗氧化及摩擦性能[J]. *摩擦学学报*, 2011, **31**(2): 175~180
 - Tian Yongsheng, Chen Chuazhong, Wang Deyun *et al.*. Fabricating ceramic hard thin films by vapor deposition techniques [J]. *Materials Science and Technology*, 2007, **15**(3): 439~444
田永生, 陈传忠, 王德云等. 气相沉积技术制备 TiN 类硬质膜 [J]. *材料科学与工艺*, 2007, **15**(3): 439~444
 - Huang Bilong, Wu Xinwei, Kong Ming *et al.*. Microstructures and micro-hardness of TiN/AlON nanomultilayers synthesized by reactive magnetron sputtering [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2008, **44**(2): 193~197
黄碧龙, 吴昕蔚, 孔 明等. 反应磁控溅射 TiN/AlON 纳米多层膜的微结构与显微硬度 [J]. *金属学报*, 2008, **44**(2): 193~197
 - Luo Qinghong, Yang Huisheng, Lu Yonghao *et al.*. Effect of AlTiN composition multilayer coatings periodic structure on adhesion [J]. *J. Aeronautical Materials*, 2010, **30**(2): 45~50
罗庆洪, 杨会生, 陆永浩等. 周期结构对 AlTiN 多层薄膜结合能影响[J]. *航空材料学报*, 2010, **30**(2): 45~50
 - B. Y. Liang, M. Z. Wang, X. P. Li *et al.*. Synthesis of Ti_2AlC by laser-induced self-propagating high-temperature sintering [J]. *J. Alloys and Compounds*, 2010, **501**(1-2): L1~L3
 - Feng Shurong, Zhang Shuquan, Wang Huaming. Wear resistance of laser clad hard particles reinforced intermetallic composite coating on TA15 alloy [J]. *Chinese J. Lasers*, 2012, **39**(2): 0203002
冯淑容, 张述泉, 王华明. 钛合金激光熔覆硬质颗粒增强金属间化合物复合涂层耐磨性[J]. *中国激光*, 2012, **39**(2): 0203002
 - Zhang Xiaowei, Liu Hongxi, Jiang Yehua *et al.*. Laser in situ synthesized TiN/Ti₃Al composite coatings [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2011, **47**(8): 1086~1093
张晓伟, 刘洪喜, 蒋业华等. 激光原位合成 TiN/Ti₃Al 复合涂层 [J]. *金属学报*, 2011, **47**(8): 1086~1093
 - X. W. Zhang, H. X. Liu, C. Q. Wang *et al.*. Microstructure and high-temperature oxidation resistance of TiN/Ti₃Al intermetallic matrix composite coatings on Ti6Al4V alloy surface by laser cladding [C]. *SPIE*, 2010, **7843**: 784321
 - Liu Xiubo, Wang Huaming. High temperature oxidation properties of laser clad composite coatings on TiAl intermetallic alloy [J]. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2005, **26**(5): 32~35
刘秀波, 王华明. TiAl 合金激光熔覆复合材料涂层的高温抗氧化性能研究 [J]. *材料热处理学报*, 2005, **26**(5): 32~35
 - Li Yuhai, Yuan Yu, Xu Boming. Effects of electrolyte

- concentration on structure of MAO (micro-arc oxidation) ceramic film on pure Ti[J]. *Special Casting and Nonferrous Alloys*, 2011, **31**(7): 668~670
- 李玉海, 原 瑜, 徐博明. 电解液浓度对纯钛微弧氧化陶瓷膜结构的影响[J]. *特种铸造及有色合金*, 2011, **31**(7): 668~670
- 19 Zuo Yansheng, Chen Wenzhe, Liang Wei. *Modern Analytical Methods of Material* [M]. Beijing: Beijing University of Technology Press, 2006. 107
- 左演声, 陈文哲, 梁 伟. *材料现代分析方法*[M]. 北京: 北京工业大学出版社, 2006. 107
- 20 Li Mingsheng, Wang Fuhui, Wang Tiegang *et al.*. Investigation of phases structure and performance of (Ti, Al)N films deposited by arc ion plating[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2003, **39**(1): 55~60
- 李明升, 王福会, 王铁钢 等. 电弧离子镀(Ti, Al)N 复合薄膜的结构和性能研究[J]. *金属学报*, 2003, **39**(1): 55~60
- 21 Song Xuding. *Preparation and Application of High-Boron Iron-Based Series Cast Wear-Resistant Alloy*[D]. Xi'an: Chang'an University, 2008. 21
- 宋绪丁. *高硼铁基系列铸造耐磨合金研制及其应用研究*[D]. 西安: 长安大学, 2008. 21
- 22 Sun Fengjiu, Yu Hanjiang, Zhang Jun. Laser and plasma nitriding of titanium using continuous wave-CO₂ laser in atmosphere environment[J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(1): 125~130
- 孙凤久, 于撼江, 张 军. 在大气气氛下应用激光和等离子体混合方法制备氮化钛[J]. *中国激光*, 2008, **35**(1): 125~130
- 23 Sun Kangning, Yin Yansheng, Li Aimin. *Intermetallic Compounds/Ceramic Matrix Composites* [M]. Beijing: China Machine Press, 2002. 17
- 孙康宁, 尹衍升, 李爱民. *金属间化合物/陶瓷基复合材料*[M]. 北京: 机械工业出版社, 2002. 17
- 24 Yi Xiaosu, Du Shanyi, Zhang Litong. *Composite Manual*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2009. 1032~1034
- 益小苏, 杜善义, 张立同. *复合材料手册*[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009. 1032~1034
- 25 Li Rongjiu. *Ceramic-Metal Composites* [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2004. 108~109
- 李荣久. *陶瓷-金属复合材料*[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2004. 108~109

栏目编辑: 宋梅梅