

金属钛激光气体氮化层组织及表面特征

Microstructure and Surface Characteristics of the Laser Gas Nitrided Titanium

崔振铎¹, 杨贤金¹, 朱胜利¹, 文效忠²

(1 天津大学材料学院, 天津 300072; 2 香港理工大学工业及系统工程系, 香港)

CUI Zhen-duo¹, YANG Xian-jin¹, ZHU Sheng-li¹, H C Man²

(1 School of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China;

2 The Department of Industrial and Systems Engineering, The Hong Kong Polytechnics University, Hong Kong, China)

摘要: 采用连续波 Nd-YAG 激光在氮气环境中对金属钛进行激光气体氮化处理。利用 SEM, XRD, XPS 研究氮化层的显微组织、表面成分、结构。结果表明: 通过激光气体氮化可以在金属钛表面得到表面相对平滑、无裂纹的氮化层; 氮化层与基体材料之间为冶金结合。氮化层主要由枝晶状 TiN 组成, 同时有 TiN_xO_y , TiO_2 及 TiC 存在, 外表面有 C, O 污染或吸附; TiN 枝晶密度由表面沿深度方向下降。

关键词: 金属钛; 激光气体氮化; 表层; 特征

中图分类号: TG146.2+3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381 (2004) 04-0003-04

Abstract: A continuous wave Nd-YAG laser was used to perform laser gas nitriding on titanium. The microstructure, surface composition and structure were investigated by SEM, XRD and XPS. The results show that a relatively smooth and crack-free nitrided layer was obtained on titanium by laser gas nitriding. Metallurgical bonding between the nitrided layer and Ti substrate was observed. The outmost surface of the nitrided layer was found to be comprised of dendritic TiN, TiN_xO_y , TiO_2 and TiC. Carbon and oxygen contamination were detected on the outmost surface of the sample. The intensity of the TiN dendrite in the nitrided layer decreased with increasing depth.

Key words: titanium; laser gas nitriding; surface layer; characteristics

钛是自然界中储量排名第四位的结构金属, 其研究和应用至今已有超过 50 年的历史^[1]。由于钛具有优异的综合性能, 如良好的耐腐蚀能力和高温性能、高比强度以及令人满意的生物相容性, 使其在航空、航天、石油、化工、运动器械和生物医学等领域具有广泛的应用前景^[2-4]。然而, 钛及其合金摩擦学性能较差, 表现为表面硬度低、摩擦系数高、粘着磨损严重及咬死倾向大等^[1], 使其应用范围受到极大限制。表面改性技术是强化钛的表面性能有效手段。

激光表面气体合金化是一种先进的金属表面改性手段; 在有活性气体存在的环境中通过激光辐照熔化金属表面, 可以在金属表面快速生成化合物层, 赋予基体金属优异的表面性能。激光气体氮化的研究工作早在 1983 年即有报道^[5]; 但钛及其合金的激光气体氮化多采用 CO_2 激光或脉冲 Nd-YAG 激光^[6-7], 同时, 为避免处理过程中在氮化层内部形成裂纹, 所使用的氮气需要经过稀释, 其结果是表面氮化层的硬度显著下降^[5]。这是由于在不同工艺条件下, 氮化层的

化学成分和结构都会发生一定变化, 使氮化层的硬度与理想配比的 TiN 相比有较大差距。与其它氮化手段相比, 氮化物与基体金属良好的界面结合及快速的处理速度是激光气体氮化的两个突出优点^[8]。

X 光电子能谱 (XPS) 在材料表面、界面研究中具有重要的作用^[9-10]。利用 XPS 可以比较准确地分析、确定材料的表面特征^[11], 从而在金属表面改性研究中获得广泛应用。本工作采用连续波 2kW Nd-YAG 激光在纯氮气环境中对金属钛进行激光气体氮化处理, 研究了氮化层显微组织及表面结构特征。

1 实验材料和方法

材料为 5mm 厚纯钛板材; 激光表面处理用线切割为 20mm×20mm×5mm 的小试样, 经过表面喷砂去除氧化物, 再经脱脂、清洗后在室温下风干待用。

激光气体氮化采用连续波 2kW Nd-YAG 激光; 金属钛试样放置在通入高纯氮气的特制处理室中, 激光束通过处理室玻璃窗口扫描试样表面。在不同的激

光功率密度、激光束直径、扫描速度及氮气送给量等工艺参数下进行激光气体氮化处理,在试样表面获得单道无裂纹氮化带;本实验条件下,当激光功率密度、激光束直径、扫描速度及氮气送给量分别为 500W, 2mm, 5mm/s 和 40L/min 时,可以获得良好质量的激光气体氮化层;此时氮化带熔深 0.52mm, 熔宽 1.16mm。然后按此工艺参数及 50%重叠率搭接氮化带获得完整的激光气体氮化表面。

氮化层显微组织观察在扫描电镜下进行 (Leica Stereo Scan 440); XRD 分析所用设备为: Philips PW3710 X 射线衍射分析仪, 使用 Cu K α 射线, 扫描角范围为 35~120°, 掠射角 6°。XPS 分析所用设备为 Perkin-Elmer 公司生产的 PHI1600ESCA 系统, 使用 Al 阳极和石英单色器。光电子采集方向与试样成 45°。全谱分析采用的通能为 187.85eV;分谱分析采用的通能为 29.50eV。用处于 185.00eV 的 C_{1s} 峰校准结合能。谱峰分析采用 PHI—Multipak 软件进行拟合。通过 PHI-04-303A 离子枪溅射来确定表面膜元素的分布, Ar 离子的加速电压为 4keV, 分压为 1.5×10^{-3} Pa, 溅射速率约为 5.8nm/min。

2 结果与讨论

金属钛经过激光气体氮化后表面呈现金黄色。理想配比的 TiN 无论肉眼或用光学显微镜观察均表现为金黄色^[8], 与纯金的颜色相似。钛或钛合金经过表面氮化处理后, 其表面颜色与氮化物 Ti-N 配比、表面缺陷、是否有氧化物生成等有直接的关系^[8]。N: Ti 处于 0.6~1.2 时, 氮化物都可以稳定存在, 含氮量增高时表面颜色发暗, 可能呈现青铜色、棕色或暗黑色^[12]; 表面缺陷和氧化物的存在会使表面呈现浅棕色。表面颜色显示氮化试样表层形成了接近理想配比的 TiN。

图 1 所示为金属钛激光气体氮化后小掠射角 XRD 衍射图谱。可以看出金属钛经过激光气体氮化后表层主要由立方结构 TiN 组成, 同时有极少量金属 Ti 存在。根据 Ti-N 二元合金相图^[13], 800℃ 以上金属 Ti 与 N 反应生成的氮化物应该是 TiN。可以看出, 在小掠射角条件下, XRD 衍射谱基本未受到基体金属的影响, 可以比较准确地反映表层的相组成。激光气体氮化层横断面的显微组织如图 2 所示; 钛及钛合金经过激光气体氮化后, 氮化层主要由 TiN 枝晶组成^[6,14]。由于 TiN 电极电位较金属 Ti 更正^[14], 采用侵蚀液侵蚀后, 能够清楚地显示氮化物组织。可以看出氮化过程采用纯氮气气氛时氮化层由比较致密的 TiN 组成, TiN 主要以枝晶形式分布在氮化层中; 沿深度方向 TiN 密度下降, 这是由于随氮化层深度的增加, 可参加反应的氮量下降所引起的^[15]。氮化层与基体金属之间为明显的冶金结合, 由于氮化层与基体金属界面附近冷却速度快, 该位置处 TiN 尺寸较小。

金属钛经过激光气体氮化后, 表面 XPS 全谱图如图 3 所示, 试样表面组成元素为 C, N, Ti, O。由于收谱前利用 Ar 离子溅射 1min, 氮化试样表面未发

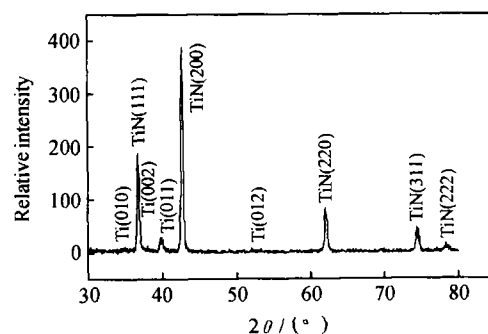


图 1 金属钛激光气体氮化层小掠射角 XRD 衍射图谱
Fig. 1 XRD spectrum at glancing angle
of laser gas nitrided titanium

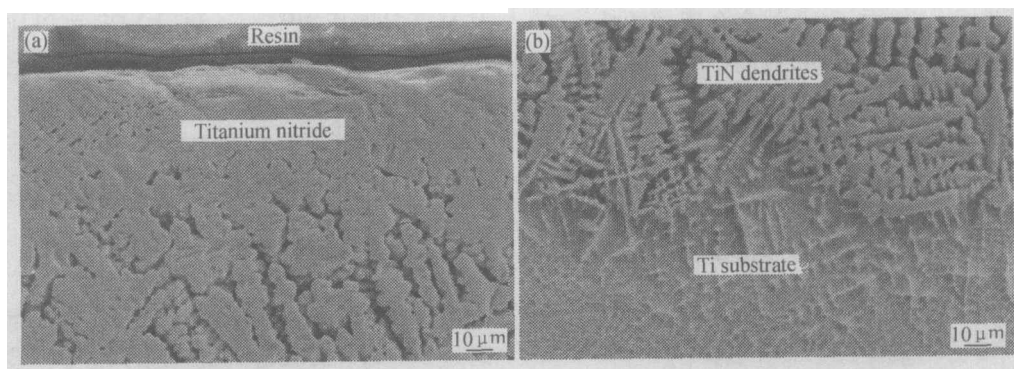


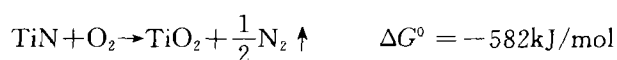
图 2 金属钛激光气体氮化层显微组织

(a) 金属钛激光气体氮化层显微组织; (b) 金属钛激光气体氮化层与基体金属界面显微组织

Fig. 2 Microstructure of the laser gas nitrided titanium

(a) cross-sectional microstructure of the laser gas nitrided titanium; (b) interfacial microstructure of the laser gas nitrided titanium

现有 P, Si, Na, Cl, S, Fe, Pb, Sn 等元素, 证实 Lausmaa 等人的推断是正确的, 即上述元素是只存在于试样浅表的污染元素^[16]。图 3 中少量的 Ar 信号来自离子溅射; 微量的 Ca 信号可能来源于氮气中的杂质。激光气体氮化层的性能与其表层精细结构有密切关系。为进行表面元素的定量分析及确定其化学状态, 实验记录了金属钛激光气体氮化试样 Ti_{2p} , N_{1s} , O_{1s} , C_{1s} 高分辨 XPS 谱。图 4 所示为激光气体氮化试样 Ti_{2p} XPS 谱。 Ti_{2p} 峰拟合后结合能位置分别位于 454.84eV, 456.89eV 和 458.74eV。Bertoti^[17]等人的研究证实: 理想配比的 $TiN_x(x=1)$, 其 Ti_{2p} 峰处于 454.6~455.6eV, 所以 Ti_{2p} 峰结合能 454.84eV 应与 TiN 相对应。已经发表的很多文献指出与位于 456.7~457.3eV 的 Ti_{2p} XPS 峰相对应的是 TiN_xO_y 或 TiN_xO_{1-x} 等 Ti 的氧氮化合物^[17,18]。本研究认为结合能 456.89eV 表明表面有 TiN_xO_y 存在, 这是由于 O 离子与 N 离子形成氮化物时具有相同的离子半径, 导致 TiN 与 TiO 具有相同的点阵常数, N 原子可以有限地溶入钛的氧化物, 从而形成 N 原子周围被 O, N 原子包围的结构; 钛在氮气中加热渗氮后表层中也会有钛的氧氮化合物生成^[18]。与 Ti_{2p} 结合能位于 458.5~459.3eV 的 XPS 峰相对应的是 TiO_2 ^[19,20]; 因此可以认为结合能为 458.74eV 的 Ti_{2p} XPS 峰表明钛经过激光气体氮化后表面存在 TiO_2 。TiN 在温度超过 750℃ 的有氧环境中会发生如下反应^[21]:



Lausmaa 等人^[16]在研究了金属钛经过 N 离子注入后也发现表面氮化物会被 TiO_2 覆盖。

表 1 所示为金属钛经过激光气体氮化后, 钛以外其他元素 XPS 分析结果。

由表 1 可知, 绝大部分 N 元素与钛化合形成了氮化钛; Bertoti 等人证实结合能处于 396.7eV \pm 0.1eV 的 N_{1s} 峰表示理想配比的 TiN^[17], 这与 Galvanetto 等仿的实验结果一致^[22]; 他们采用反应等离子喷涂的方

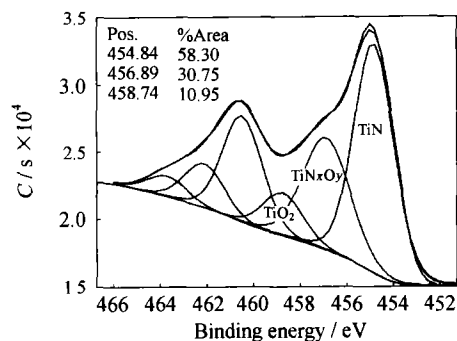


图 4 金属钛激光气体氮化后表面 Ti_{2p} XPS 谱
Fig. 4 Narrow scan spectra of Ti_{2p} on the surface of the laser gas nitrided titanium

表 1 钛激光气体氮化后表面元素 XPS 分析结果 (除钛外)

Table 1 XPS analysis results of the surface elements on the laser gas nitrided titanium

Elements	Binding energy / eV	Compounds	Atom fraction / %
C	281.80	TiC	21.51
	284.73	C—C	78.49
O	530.72	TiO_2	37.09
	531.42	O—H	55.32
	533.45	H_2O	8.59
N	396.81	TiN	89.05
	399.05	C—N	10.95

法制备 TiN 涂层, 发现涂层中的 N 元素主要以氮化物的形式存在, 而不是以间隙原子的形式与钛形成固溶体。除氮化物外, 只有少量 N 以表面有机污染物形式存在 (N_{1s} 结合能位于 399.05eV^[23])。O 的主要存在方式是表面污染或表面吸附水中的氧, 部分 O 与 Ti 化合生成了 TiO_2 ^[16,17,23], 与金属钛经过等离子氮化后 O_{1s} XPS 峰表现出相似的特征^[17]; 与未经表面处理金属钛相比, 激光气体氮化后表面氧化物 TiO_2 的相对含量显著降低。C 元素主要以表面污染形式存在 (78.49%), 与未经表面处理金属钛相似^[16]。经过激光表面处理后, 结合能处于 281.80eV 的 C_{1s} XPS 峰表明小部分 C 元素与钛化合生成碳化物^[22,23]。钛经过不同方式氮化后, 表层会不同程度地存在碳化物; 如钛经过等离子氮化^[17]或反应等离子喷涂 Ti-TiN 涂层^[22]以及采用 PVD, CVD 沉积 TiN^[24]后表面也发现有碳化物存在; 由于 Ti 与 C 之间很强的亲合能力, Lausmaa^[16]提出即使是经过机械加工的金属钛, 因为空气或有机润滑剂的存在, 表面也有可能形成碳化物, 碳可能来自表面吸附或金属钛本身^[24], 在激光表面处理过程中与钛化合生成了碳化物。

图 5 所示为钛经过激光气体氮化后表层元素沿深度分布曲线。随 Ar^+ 溅射时间的延长, C, O 信号强度逐渐下降, 但溅射 30min 后, 表层中仍然探测到明

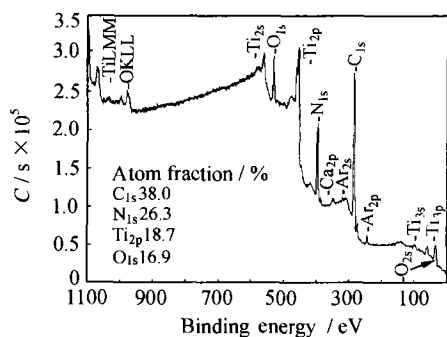


图 3 钛激光气体氮化后表面 XPS 全谱图
Fig. 3 XPS survey scan spectra of the laser gas nitrided titanium

显的 C, O 信号。Ti 和 N 两种元素的深度分布很好地说明了激光气体氮化处理后氮化层的组成; 在溅射的最初 7min 内, Ti、N 元素相对含量基本上按照相同的斜率随溅射时间的延长而升高, N 元素的含量高于 Ti 元素的原因是大约 10% 的 N 以吸附形式存在于表面, 同时小部分的 Ti 与 O, C 生成了化合物, 造成 Ti、N 两种元素相对含量有大约 14% 的差异; 钛经过 N 离子注入后 AES 分析结果也表明外表层 N 元素的相对含量更高一些^[16]。溅射时间在 7~20min 之内, 钛的相对含量以较快的速度升高, 超过 20min 后, Ti、N 两种元素的相对含量曲线基本重叠; 说明碳化物、氧化物、Ti 的氮氧化物均主要存在于试样的外表面, 其相对含量沿深度方向逐渐下降, 在氮化层内部基本由理想配比的 TiN (Ti:N=1:1) 组成的。

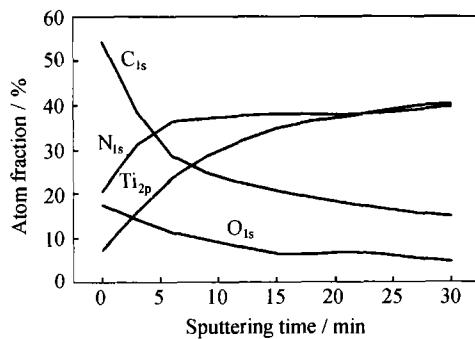


图 5 钛激光气体氮化后表面元素深度分布
Fig. 5 XPS elements depth profile of the laser gas nitrided titanium

3 结论

采用激光气体氮化处理可以在金属钛表面制备连续、无裂纹、表面相对平滑的氮化层, 氮化层外表面呈现金黄色, 与基体材料之间为冶金结合。氮化层主要由枝晶状 TiN 组成, 同时有 TiN_xO_y , TiO_2 及 TiC 存在, 外表面有 C, O 污染或吸附; TiN 枝晶密度由表面沿深度方向下降。氮化层内部 Ti 元素基本上完全与 N 化合生成理想配比的 TiN。

参考文献

- [1] H Dong, T Bell. Enhanced wear resistance of titanium surfaces by a new thermal oxidation treatment [J]. *Wear*, 2000, 238: 131-137.
- [2] S Fukumoto, H Tsubakino, S Inoue, et al. Surface modification of titanium by nitrogen ion implantation [J]. *Materials Science and Engineering*, 1999, A263: 205-209.
- [3] B Courant, J J Hantzpergue, S Benayoun. Surface treatment of titanium by laser irradiation to improve resistance to dry-sliding friction [J]. *Wear*, 1999, 236: 39-46.
- [4] 朱峰, 张杰, 李宝成, 等. 钛的新天地-民用钛的开发与前景 [J]. *世界有色金属*, 2001, 4: 32-35.
- [5] M S 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 Materials Processing Technology*, 2001, 113: 509-515.
- [6] L Xue, M Islam, A K Koul, M Bibby, W Wallace. Laser gas nitriding of Ti-6Al-4V Part 1: Optimization of the process [J]. *Advanced performance materials* 1997, 4: 25-47.
- [7] H Xin, C Hu, T N Baker. Microstructural assessment of laser nitrided Ti-6Al-4V alloy [J]. *Journal of Materials Science*, 2000, 35: 3373-3382.
- [8] E Gyorgy, A P d Pino, P Serra, J L Morenza. Surface nitridation of titanium by pulsed Nd: YAG laser irradiation [J]. *Applied Surface Science*, 2002, 186: 130-134.
- [9] 廖家轩, 夏立芳, 孙跃. Al 合金等离子体基离子注入形成 AlN/DLC 层结构研究 [J]. *金属学报*, 2001, 37 (9): 922-926.
- [10] 刘捍卫, 陈元儒, 张绪寿. 离子束辅助沉积 TiN 膜的摩擦学特性 [J]. *金属学报*, 1994, 30 (7): B323-B326.
- [11] 杨贤金, 等. NiTi 形状记忆合金表面氧化膜的成分和结构 [J]. *兵器材料科学与工程*, 2002, 25 (2): 22-24.
- [12] J-E Sundgren, L Hultman. Growth, Structure and properties of hard nitride based coatings and multilayers [A]. In: *Materials and Processes for Surface and Interface Engineering* [M]. Edited by Yves Pauleau, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1995. 462.
- [13] H A Wriedt, J L Murray. The N-Ti (Nitrogen-titanium) system [A]. In: *Phase diagrams of binary titanium alloys*, Edited by J L Murray [C]. ASM International 1987. 176-186.
- [14] I Garcia, J J De Damborenea. Corrosion properties of TiN prepared by laser gas alloying of and Ti6Al4V [J]. *Corrosion Science*, 1998, 40 (8): 1411-1419.
- [15] L Xue, M Islam, A K Koul, et al. Laser gas nitriding of Ti-6Al-4V Part 2: Characteristics of nitrided layers [J]. *Advanced Performance Materials*, 1997, 4: 389-408.
- [16] J Lausmaa. Surface spectroscopy characterization of titanium implant materials [J]. *Journal of electron spectroscopy and related phenomena*, 1996, 81: 343-361.
- [17] I Bertoti, M Mohai, J L Sullivan, S O Saied. Surface characterisation of plasma-nitrided titanium: an XPS study [J]. *Applied Surface Science*, 1995, 84: 357-371.
- [18] S Santucci, L Lozzi, M Passacantando, et al. Study by X-ray photoelectron spectroscopy and X-ray diffraction of the growth of TiN thin film obtained by nitridation of Ti layer [J]. *Thin Solid Film*, 1996, 290-291: 376-380.
- [19] M F Lopez, A Gutierrez, J A Jimenez. Surface characterization of new non-toxic titanium alloys for use as biomaterials [J]. *Surface Science*, 2001, 482-485: 300-305.
- [20] M P Casaletto, G M Ingo, S Kaciulis, et al. Surface studies of in vitro biocompatibility of titanium oxide coatings [J]. *Applied Surface Science*, 2001, 172: 167-177.
- [21] H C Man, Z D Cui, X J Yang. Analysis of laser gas nitrided titanium by X-ray photoelectron spectroscopy [J]. *Applied Surface Science*, 2002, 199: 293-302.
- [22] E Galvanetto, F P Galliano, F Borgioli, et al. XRD and XPS

(下转第 10 页)

以氧化物膜与基体间存在界面。在氧化物膜的生长过程中,阴离子向基体的迁移量很小,主要依赖金属阳离子向外迁移,如此在合金基体表层留下很多空位,基体表层趋于收缩,而紧贴基体表层氧化膜阻碍其收缩,显然在合金基体表层和氧化膜界面间产生一附加拉应力^[6]。试样 3 较之试样 2,在拉伸过程中,由于介质中加入了微量的活性阴离子——氯离子,不仅改变了氧化膜的结构,而且使氧化膜的厚度有明显增加,这显然使上述的附加拉应力更大。在拉伸应力腐蚀过程中,因合金氧化膜总体上并不破裂,故该附加拉应力一直存在,且保持很高的值。此附加拉应力叠加在外应力上,因此,当外力还很小时,外加应力与附加应力之和就可达到临界值,引起位错的发射、运动和增值。当腐蚀促进的局部塑性变形达到临界条件,就会使局部应力集中(如无位错区中或位错塞积群前端)等于原子键合力,原子键断开而导致应力腐蚀破裂的微裂纹形核,又介质的存在阻碍裂纹钝化成空洞而使基体呈解理断裂或沿晶扩展断裂,即使韧性材料的应力腐蚀破裂断口从韧窝型的机械断裂变成解理的脆性断裂。对试样 3 来说,上述阳极溶解腐蚀过程本身引发应力腐蚀破裂可能是一种较合适的应力腐蚀机理。考虑试样 5 表面膜构成(图 1e),它与试样 2 情形的大致相同,即合金加和总量与氧的原子百分比仍为 3:7,膜的厚度稍大些,溅射时间在 1500s 时氧含量降至零,但该试样与试样 2 的区别是它经敏化处理,使晶界有合金碳化物析出^[7],弱化了晶界结合力,所以基体在服役过程中微裂纹易在晶界形核并沿着晶界扩展,断口显示以沿晶断裂为主,辅以少量的穿晶断裂。相比于试样 5,试样 6(图 1f)的表层污染稍显严重些,氧化膜结构和厚度无明显不同,试样 6 的试验条件唯一不同在于介质中含 $5 \times 10^{-6} \text{ Cl}^-$,是所有试样服役条件中最苛刻的,SCC 敏感性指数亦达最大。试样 6 与试样 3 相比,介质环境相同,但试样 3 是固溶态,而试样 6 是敏化态,所以试样 6 在慢应变拉伸过程中,既有表面膜的附加应力促使其破裂敏感性的增大,又有析出的晶界碳化物使一旦形成的微裂纹沿晶界的扩展变得较为容易。

3 结论

(1) 与经固溶处理、在 300℃ 氮保护气氛中进行的 SSRT 试验结果相比,试样经敏化处理、介质中含微量氯离子(300℃ 时含 5mg/L)使该合金钢出现应力腐蚀破裂,含氧(8mg/L)会使经敏化处理的试样出现应力腐蚀破裂。

(2) 高温水慢应变拉伸试验中,出现应力腐蚀破裂的试样表面较之不出应力腐蚀的试样表面均有

较厚的氧化膜,表现为近表层有一氧含量的平台,且氧含量回落至零所需的溅射时间较长。

参考文献

- [1] Yang Wu, Zhang Meijie, Zhao Guozhen, Congleton John. A Comparison of U-bend and Slow Strain Rate Procedures for Assessing the SCC Resistance of Type 304 Stainless Steel in High-Temperature Water [J]. Corrosion, 1991, 47 (4): 226—233.
- [2] Yang Wu, Zhao Guozhen, Zhang Meijie, Congleton John. An AES investigation of the surface films formed on stress corrosion test specimens of type 304 stainless steel in high temperature water [J]. Corrosion Science, 1992, 33 (1): 89—102.
- [3] Ruther W E, Soppet W K, Kassner T F. Effect of Temperature and Ionic Impurities at Very Low Concentrations on Stress Corrosion Cracking of AISI 304 Stainless Steel [J]. Corrosion, 1988, 44 (11): 791—799.
- [4] Macdonald D D, Song H, Yoshida K. Corrosion Potential Measurements on Type 304 SS and Alloy 182 in Simulated BWR Environments [J]. Corrosion, 1993, 49 (1): 8—16.
- [5] Congleton J, Berrisford R A, Yang W. Stress Corrosion Cracking of Sensitized Type 304 Stainless Steel in Doped High-Temperature Water [J]. Corrosion, 1995, 51 (12): 901—910.
- [6] 孙秋霞. 材料腐蚀与防护 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2001.
- [7] 黄克智, 肖纪美. 材料的损伤断裂机理和宏微观力学理论 [M]. 北京: 清华大学出版社, 1999.
- [8] 肖纪美. 不锈钢的金属学问题 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1983.

基金项目: 国家重点基础研究发展规划专项经费(G19990650)和上海市自然科学基金项目资助

收稿日期: 2003-07-02; 修订日期: 2004-01-10

作者简介: 李红梅(1959-),女,上海,在职博士,讲师,研究方向为材料的组织结构与性能,联系地址:上海市东川路 800 号上海交通大学教务处(200240)。

(上接第 6 页)

study on reactive plasma sprayed titanium-titanium nitride coatings [J]. Thin Solid Films, 2001, 384: 223—229.

- [23] J Lausmaa, B Kasemo. Surface spectroscopic characterization of titanium implant materials [J]. Applied Surface Science, 1990, 44: 133—146.
- [24] J Zhao, E G Garza, K Lam, C M Jones. Comparison study of physical vapor-deposited and chemical vapor-deposited titanium nitride thin films using X-ray photoelectron spectroscopy [J]. Applied Surface Science, 2000, 158: 246—251.

基金项目: 天津市自然科学基金研究重点项目(043803311)

收稿日期: 2003-06-12; 修订日期: 2003-12-18

作者简介: 崔振铎(1962-),男,联系地址:天津大学材料学院(300072)。