

## 表面强化及功能化

## 低模量钛合金表面水热法制备含银二氧化钛抗菌薄膜

李红伟<sup>1</sup>, 李雯<sup>1</sup>, 付涛<sup>2</sup>, 杨水云<sup>2</sup>

(1. 长安大学, 西安 710064; 2. 西安交通大学, 西安 710049)

**摘要:** 目的 提高医用低模量近  $\beta$  型 TLM (Ti-25Nb-3Zr-2Sn-3Mo) 钛合金的抗菌性能。方法 在 200 °C 条件下, 在硝酸银溶液中对 TLM 合金分别进行 12, 24 h 水热处理, 在其表面制备含银  $\text{TiO}_2$  抗菌薄膜。通过 SEM, XRD, XPS 等表征薄膜的微观结构及状态。以去离子水水热处理 TLM 合金作为参照, 比较薄膜的亲水性, 并采用抑菌圈法研究其抗菌性能。结果 SEM, XRD 及 XPS 分析表明, 水热处理后, TLM 合金表面形成了  $\text{TiO}_2$  纳米晶粒组成的薄膜, 薄膜中的钛和铌分别以  $\text{TiO}_2$  和  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  形式存在, 银以金属态存在。接触角测试结果表明, 水热处理试样表面具有良好的光致亲水性, 紫外光照射 30 min 后, 水接触角从 108° 降低到 10° 以下。抗菌实验中, 水热处理试样在对大肠杆菌和金黄葡萄球菌培养 24 h 后, 产生了明显的抑菌圈, 相比之下, 对金黄葡萄球菌的抑菌圈较宽。结论 硝酸银溶液水热法在医用钛合金表面可以合成含银  $\text{TiO}_2$  薄膜, 具有工艺简便、处理温度低、抗菌效果明显等优点。

**关键词:** 医用钛合金; 水热处理; 二氧化钛; 纳米银; 抗菌薄膜

**中图分类号:** TG174.44 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2015)09-0050-06

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2015.09.009

Hydrothermal Preparation of Antibacterial Ag-containing  $\text{TiO}_2$  Film  
on a Low-modulus Titanium AlloyLI Hong-wei<sup>1</sup>, LI Wen<sup>1</sup>, FU Tao<sup>2</sup>, YANG Shui-yun<sup>2</sup>

(1. Chang'an University, Xi'an 710064, China; 2. Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

**ABSTRACT:** **Objective** To improve the antimicrobial properties of near  $\beta$ -type biomedical titanium alloy TLM (Ti-25Nb-3Zr-2Sn-3Mo) with low modulus. **Methods** TLM alloy was hydrothermally treated in silver nitrate solution at 200 °C with  $\text{AgNO}_3$  solution for 12 h and 24 h respectively to prepare antibacterial Ag-containing  $\text{TiO}_2$  film on its surface. The microstructure and status of the film were characterized by SEM, XRD and XPS. Using the TLM alloy hydrothermally treated in deionized water as the control, the hydrophilicity of the film was compared, and the antimicrobial properties were studied using the inhibition zone method. **Results** SEM, XRD and XPS analyses showed that the film consisting of  $\text{TiO}_2$  nanocrystals was formed on the surface of TLM alloy after the

收稿日期: 2015-05-07; 修订日期: 2015-06-05

Received: 2015-05-07; Revised: 2015-06-05

基金项目: 国家自然科学基金(50901058); 中央高校基本科研业务费专项资金资助(CHD2011JC001)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China (50901058) and Fundamental Research Funds for the Central Universities (CHD2011JC001)

作者简介: 李红伟(1980—), 男, 河南人, 博士, 讲师, 主要研究方向为材料优化设计及新材料。

Biography: LI Hong-wei (1980—), Male, from Henan, Ph. D., Lecturer, Research focus: materials design and optimization.

hydrothermal treatment. X-ray photoelectron spectroscopy analysis illustrated that Ti and Nb on sample surface existed as  $\text{TiO}_2$  and  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  respectively, and Ag was in the metallic form. Contact angle measurement indicated that the treated sample had good photo-induced hydrophilicity, and the contact angle decreased from  $108^\circ$  to below  $10^\circ$  after 30 min of UV irradiation. In the antibacterial test, obvious inhibition zones against *E. coli* and *S. aureus* were observed for the treated sample after 24 h culture, and the inhibition zone was wider against *S. aureus*. **Conclusion** Through hydrothermal treatment at  $200^\circ\text{C}$  with 10 mmol/L of  $\text{AgNO}_3$  solution, Ag-containing  $\text{TiO}_2$  film with antimicrobial properties could be synthesized. The hydrothermal method to prepare Ag-containing  $\text{TiO}_2$  film in medical titanium alloy has the merits of easy operation, low processing temperature, evident antibacterial effect, etc.

**KEY WORDS:** biomedical titanium alloy; hydrothermal treatment; titanium dioxide; nano silver; antimicrobial film

TLM 合金 (Ti-25Nb-3Zr-2Sn-3Mo) 是我国近年来自主开发的新型近  $\beta$  型钛合金<sup>[1-2]</sup>。它不含 Al, V 等危害人体健康的元素, 对人体的危害风险大大降低, 并且具有较低的弹性模量 (60 GPa)、高的强度以及优异的耐磨性和抗疲劳性<sup>[3]</sup>, 因此在制造外科植入体、矫形器械等医疗器件方面具有一定的应用前景。TLM 合金作为外科植入体面临一个严重的临床问题, 即细菌会在植入体表面附着并形成包膜, 易引发感染, 甚至造成植入失败<sup>[4-5]</sup>。这一问题可通过常用于医用金属材料的  $\text{TiO}_2$  薄膜改性得以解决<sup>[6-7]</sup>。 $\text{TiO}_2$  薄膜改性的医用金属具有优异的生物相容性和力学相容性, 当其植入人体后, 还可作为缓冲层提高涂层与界面的强度<sup>[8]</sup>。虽然  $\text{TiO}_2$  薄膜具有抗菌性能, 但是其抗菌性能对光有强的依赖性, 一般只有在紫外光照射下才能发挥作用。采用银掺杂的方法可以增强  $\text{TiO}_2$  薄膜或颗粒的抗菌性能<sup>[9-10]</sup>。银是一种有效的抗菌材料, 对细胞的毒性较小<sup>[9]</sup>, 在光照条件下, 掺银的  $\text{TiO}_2$  薄膜具有更强的杀菌性能。

在制备  $\text{TiO}_2$  薄膜的技术中, 水热法具有工艺简便, 处理温度低, 膜层均匀, 能够很好地控制产物的理想配比及结构形态等优点, 引起了广泛关注。文中针对新型的 TLM 合金, 尝试采用硝酸银溶液对其进行水热处理, 在制备的  $\text{TiO}_2$  薄膜中含有少量 Ag, 通过对膜层结构和成分的优化, 提高了膜层的亲水性和抗菌性等。

## 1 实验

基材为厚度 0.6 mm 的 TLM 合金板材 (西北有色金属研究院提供), 将其线切割成  $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$  的试样, 经过水砂纸粗磨、细磨, 再表面抛光, 依次在丙酮、乙醇和蒸馏水中超声波清洗, 然后自然干燥, 备用。

配制 10 mmol/L 的  $\text{AgNO}_3$  溶液, 以 80% 的填充率将试样浸入溶液中, 再放置于高压反应釜内。密封高压釜, 将其在  $200^\circ\text{C}$  烘箱中分别处理 12, 24 h。水

热处理完后, 取出试样, 用去离子水清洗数次, 之后干燥。在同样条件下用蒸馏水水热处理抛光试样, 作为对照样。

采用 Quanta 600F 型扫描电镜 (SEM, FEI) 和电子能谱分析试样的表面形貌和元素组成, 采用 X 射线衍射仪 (XRD, Cu 靶,  $\text{K}\alpha$ , D8 Advance, Bruker) 分析试样表层的晶体结构, 采用 X 射线光电子能谱 (XPS, Al 靶,  $\text{K}\alpha$ , VG) 分析试样表面的元素组成和结合状态。在试样表面注射 5  $\mu\text{L}$  去离子水, 测量接触角。采用中心波长 253 nm 的紫外光 (UV) 进行光照处理, 以评价试样的光致亲水性。

采用抑菌圈法评价试样的抗菌性能, 菌种为大肠杆菌和金黄葡萄球菌。先对玻璃培养皿进行高温蒸汽灭菌, 将 25 mL 约  $55^\circ\text{C}$  的琼脂培养基倒入培养皿内, 并冷却至室温凝固; 再把 200 mL 细菌培养液缓慢滴加到琼脂板上, 用无菌涂布器涂布均匀; 然后用 75% (体积分数) 乙醇溶液消毒 TLM 试样, 待乙醇蒸发后, 正面朝下置于接种过细菌的琼脂板上, 使试样和琼脂板有效接触。整个操作在标准无菌实验台中完成。将放置试样的培养基置于  $35^\circ\text{C}$  培养箱中有氧培养 24, 48 h, 用数码相机拍照, 测量抑菌圈宽度, 据此分析薄膜的抗菌性能。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{TiO}_2$ 薄膜的形貌及结构

在去离子水中对 TLM 合金进行 12 h 的水热处理后, 合金表面形成了一层均匀、致密的纳米  $\text{TiO}_2$  薄膜, 颗粒尺寸约为 60 ~ 100 nm (图 1a)。钛基体上的  $\text{TiO}_2$  纳米晶粒是通过溶解-沉淀机制形成的<sup>[11]</sup>。

采用硝酸银溶液进行水热处理后, 试样表面形成了宽约 150 nm、长达 400 nm 的菱形晶体 (图 1b)。电子能谱仅检测到微弱银元素信号, 较大的颗粒可能是含纳米银的颗粒。对水热处理 24 h 的试样进行 XRD

分析,除了 TLM 基体的衍射峰( $2\theta=39.5^\circ$ )外,还检测到锐钛矿  $\text{TiO}_2$  的衍射峰( $2\theta=26.2^\circ$ ),未检测到银及其氧化物的峰,如图 2 所示。水热法获得的膜层较薄,对水热处理 12 h 的试样进行了 XPS 分析,窄谱分析结果见图 3。基体表面钛的主要存在形式是二氧化钛,其 2p 峰分别位于 458.6 eV ( $\text{Ti } 2p_{3/2}$ ) 和 464.3 eV ( $\text{Ti } 2p_{1/2}$ ),铌以五氧化二铌的形式存在。银 3d 谱中有位于 368.1 eV ( $3d_{5/2}$ ) 和 374.1 eV ( $3d_{3/2}$ ) 的双峰,两峰之间的分裂能为 6.0 eV,表明银以金属态存在<sup>[12]</sup>。氧 1s 谱中,结合能 530.0 eV 处的主峰来自  $\text{TiO}_2$ ,在 532.0 eV 处的峰与材料表面的羟基有关。

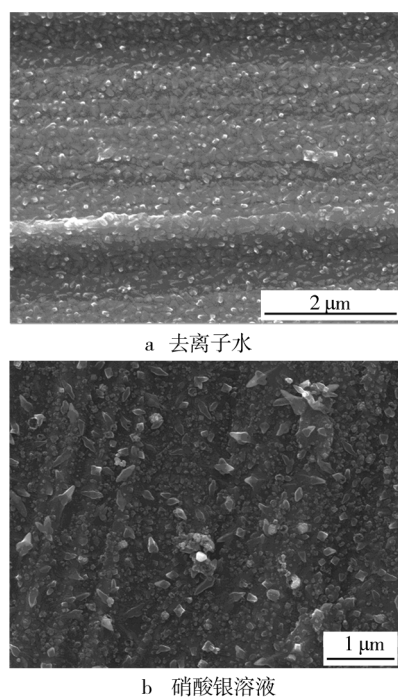


图 1 TLM 合金在不同介质中水热处理 12 h 后的扫描电镜图  
Fig. 1 SEM images of TLM alloy after 12 h hydrothermal treatment in deionized water (a) and silver nitrate solution (b)

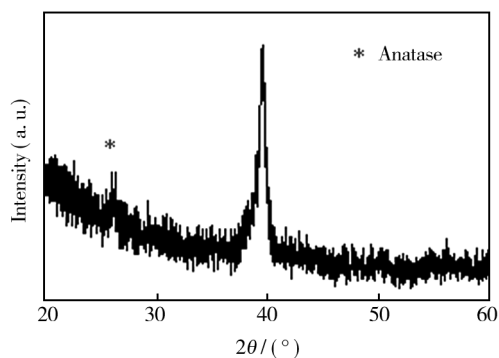


图 2 TLM 合金在硝酸银溶液中水热处理 24 h 后的掠入射 XRD 谱  
Fig. 2 XRD pattern of TLM alloy after 24 h hydrothermal treatment in silver nitrate solution

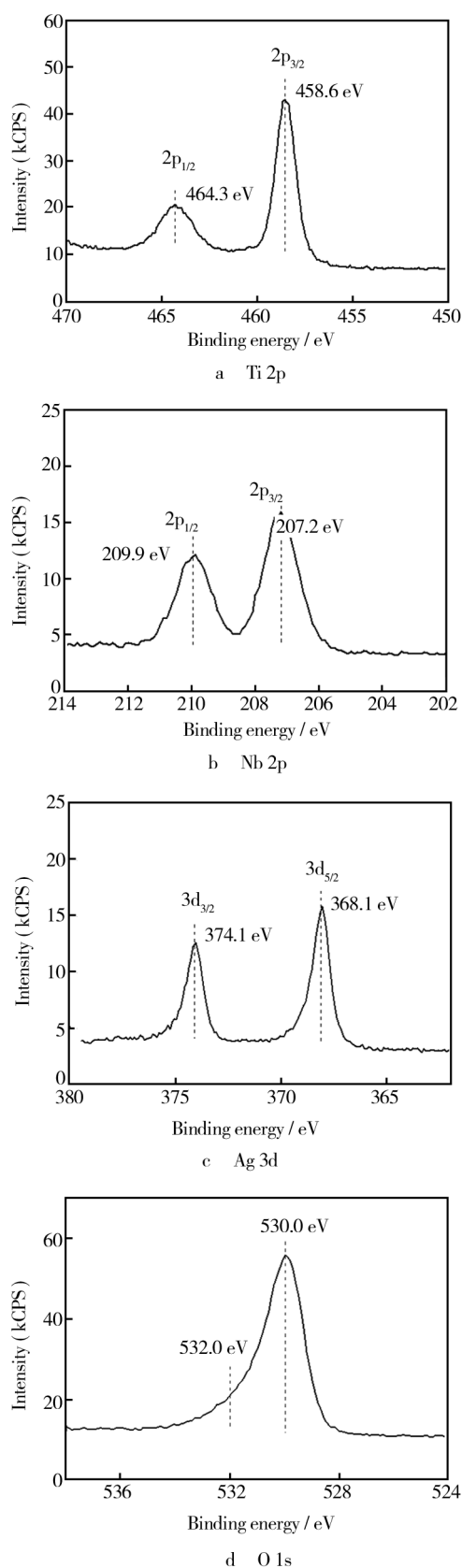
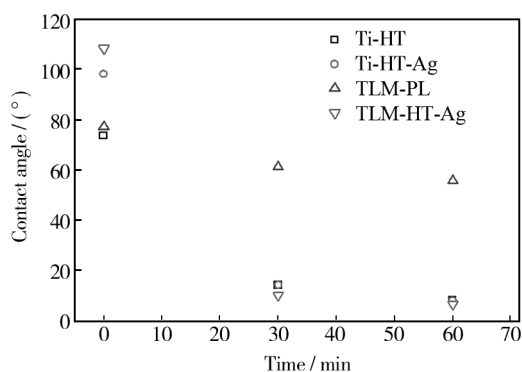


图 3 TLM 合金在硝酸银溶液中水热处理 12 h 后的 XPS 谱  
Fig. 3 XPS patterns of TLM alloy after 12 h hydrothermal treatment in silver nitrate solution

## 2.2 TiO<sub>2</sub> 薄膜的亲水性

测得抛光 TLM 合金表面的接触角约为 78°,而在硝酸银溶液中水热后的接触角较高,约为 108°,如图 4 所示。这是因为水热处理使合金表面形成了 TiO<sub>2</sub> 纳米晶粒结构的缘故。紫外光的照射能够提高 TiO<sub>2</sub> 薄膜的亲水性<sup>[13]</sup>,当经过 30 min 以上的紫外光照射后,抛光 TLM 试样的接触角减小了大约 10°,仅降低到 60°左右,而水热处理的试样大幅降低到 10°以下。



Ti-HT: Ti hydrothermal treatment in deionized water;

Ti-HT-Ag: Ti hydrothermal treatment in AgNO<sub>3</sub> solution;

TLM-PL: TLM hydrothermal treatment in deionized water;

TLM-HT-Ag: TLM hydrothermal treatment in AgNO<sub>3</sub> solution

图4 不同薄膜样品接触角随紫外光辐射时间的变化

Fig. 4 Variation of the contact angle of different film samples with the UV radiation time

为作对比,分别用纯水和硝酸银溶液对纯钛试样进行水热处理,如图 4 所示,没有紫外光照射时,在这两种溶液中处理后的接触角相差较大,紫外光照射 30 min 以后,两者的接触角基本上没有差异。这可能是由于处理时间较短,Ag 的附着能力不高。由此可以看出,水热处理在 TLM 合金表面形成的含银二氧化钛薄膜具有很好的光致亲水性,这也预示该膜层在紫外光照射下的抗菌性能较好。亲水性表面有利于提高材料的生物性能,例如可以改善材料与骨的结合性能<sup>[14]</sup>。

一般来说,TiO<sub>2</sub> 薄膜是疏水性的,但是当其经过紫外光照射后,疏水性就会变成亲水性,而且这种亲水性只能维持一段时间,之后又恢复到疏水状态。如果再次光照,又会再次变成亲水性。研究认为,TiO<sub>2</sub> 表面的结构变化决定了其亲水性能。在 TiO<sub>2</sub>

的不同晶形中,锐钛矿、金红石的禁带宽度分别为 3.2,3.0 eV。当紫外光照射 TiO<sub>2</sub> 表面时,如果它吸收的能量大于禁带宽度,价带中的电子会被激发到导带,高活性的电子会在导带形成,同时一个带正电的空穴会相应地在价带产生,形成电子-空穴对,电子、空穴分别与 Ti<sup>4+</sup> 和薄膜表面的桥氧离子反应,生成 Ti<sup>3+</sup> 和氧空位。氧空位会吸附空气中的水分子,成为吸附水,空气中的水分又进一步吸附在氧空位中。从而,亲水性的区域形成在 Ti<sup>3+</sup> 周围,其余区域仍然呈疏水性,于是 TiO<sub>2</sub> 薄膜表面形成各个亲水性区域,但是由于水滴的尺寸大于亲水区的面积,因此薄膜在宏观上表现为亲水性。当紫外光照射停止后,空气中的氧替代了羟基,TiO<sub>2</sub> 薄膜表面又变为疏水性。

## 2.3 TiO<sub>2</sub> 薄膜的抗菌性

对抛光 TLM 试样和硝酸银溶液水热处理的 TLM 试样进行了抗菌实验。水热处理试样在培养 24 h 后,对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌产生了明显的抑菌圈,而抛光试样在培养 48 h 后仍没有形成抑菌圈,如图 5 所示。TiO<sub>2</sub> 薄膜只有在紫外光照射时才能产生抗菌效果,而银粒子通过离子释放和扩散作用,即使在暗光环境下(如植入体内)也具有抗菌性能。因此,水热处理试样的抗菌作用与其表面纳米银粒子的作用有关。在相同的培养时间下,水热处理试样对大肠杆菌的抑菌圈窄于其对金黄色葡萄球菌的抑菌圈(24 h 时分别约为 0.8,1.2 mm),表明纳米银粒子对金黄色葡萄球菌的抗菌作用更强。研究也表明,银纳米粒子对多种细菌具有杀灭活性,尤其对金黄色葡萄球菌的杀灭效果更好<sup>[15]</sup>。

一般来说,银离子抗菌的原理是阻碍了细菌的繁殖过程。当银离子与细胞接触后,它会到达细菌的细胞膜,细胞膜带负电荷,两者依靠库伦引力牢牢吸附在一起,之后银离子会穿透细胞壁进入细胞内,并与细菌体中蛋白酶上的巯基发生反应,使蛋白酶凝固,进而丧失活性,细菌由于失去了分裂增殖能力而死亡。与此同时,银离子与巯基的结合还能够破坏微生物的呼吸系统、电子传输系统以及物质传输系统。当银离子杀死细菌后,会从被杀死的细菌中游离出来,再与其他细菌结合,重复上述过程,从而达到持久杀菌的效果。即使在低浓度下,银离子也仍然具有强烈的杀菌作用。



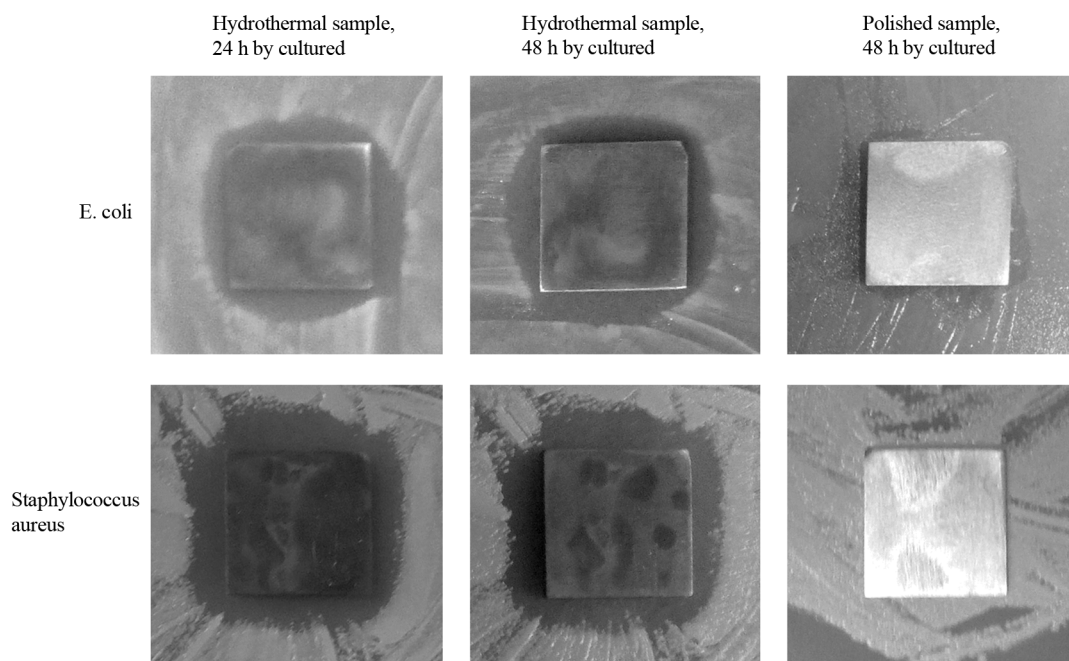


图5 TLM 的抗菌结果照片

Fig.5 The antibacterial results of TLM

### 3 结论

1) 在去离子水中对 TLM 合金进行水热处理后, TLM 合金表面形成了均匀、致密的纳米颗粒薄膜。用硝酸银溶液水热处理后, TLM 合金表面形成了含纳米银的纳米  $\text{TiO}_2$  薄膜, 钛和铌分别以二氧化钛和五氧化二铌的形式存在, 银以金属态存在。

2) 硝酸银溶液水热处理后的样品具有较好的光致亲水性, 紫外光照射 30 min 后, 接触角降低到  $10^\circ$  以下。

3) 硝酸银溶液水热处理后的样品对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌均具有明显的抑菌作用, 且对金黄色葡萄球菌的抑菌效果更好。

4) 通过水热反应在作为生物植入体的 TLM 合金表面引入少量 Ag, 能够起到一定抑菌效果。该方法简便易行, 成本低, 对于此种合金的开发应用具有一定的价值。

### 参考文献

- [1] YU Z, ZHOU L. Influence of Martensitic Transformation on Mechanical Compatibility of Biomedical Beta Type Titanium Alloy TLM[J]. Materials Science and Engineering A, 2006, 438:391—394.
- [2] 付涛, ALAJMI Zafer, 刘保国, 等. 医用近  $\beta$  型钛合金 TLM

的水热预钙化与生物活性[J]. 稀有金属材料与工程, 2014, 43(增刊1):123—126.

FU Tao, ALAJMI Zafer, LIU Bao-guo, et al. Hydrothermal Pre-calcification and Bioactivity of Medical Near  $\beta$ -type Titanium Alloy TLM[J]. Rare Metal and Engineering, 2014, 43(Suppl. 1):123—126.

- [3] 余森, 于振涛, 韩建业, 等. 医用钛合金表面  $\text{TiO}_2$  覆膜生物改性的研究[J]. 金属热处理, 2009, 34(3):63—67.  
YU Sen, YU Zhen-tao, HAN Jian-ye, et al. Surface Bio-modification by  $\text{TiO}_2$  Film on Biomedical Titanium Alloy[J]. Heat Treatment of Metals, 2009, 34(3):63—67.
- [4] DONG Y, LI X, TIAN L, et al. Towards Long-lasting Antibacterial Stainless Steel Surfaces by Combining Double Glow Plasma Silvering with Active Screen Plasma Nitriding[J]. Acta Biomaterialia, 2011, 7(1):447—457.
- [5] MAI L, WANG D, ZHANG S, et al. Synthesis and Bactericidal Ability of Ag/ $\text{TiO}_2$  Composite Films Deposited on Titanium Plate[J]. Appl Surf Sci, 2010, 257:974—978.
- [6] 谭思民, 王帅星, 赵晴, 等. 水热时间对钛合金微弧氧化膜合成羟基磷灰石的影响[J]. 表面技术, 2014, 43(3):20—24.  
TAN Si-min, WANG Shuai-xing, ZHAO Qing, et al. Effects of Hydrothermal Time on Hydroxyapatite Synthesis of Micro-arc Oxidized Titanium[J]. Surface Technology, 2014, 43(3):20—24.
- [7] 邓姝皓, 易丹青, 刘瑶琼, 等. 钛合金生物活性陶瓷膜的电化学制备和性能研究[J]. 表面技术, 2008, 37(6):5—9.

- DENG Shu-hao, YI Dan-qing, LIU Yao-qiong, et al. Electrochemical Preparation and Performance of Biological Ceramic Film on Titanium Alloy [J]. Surface Technology, 2008, 37 (6): 5—9.
- [8] 韩建业, 于振涛, 周廉. 溶胶凝胶法制备  $\text{TiO}_2/\text{HA}$  复合生物活性涂层及其体外活性[J]. 稀有金属材料与工程, 2008, 37(增刊4): 551—554.
- HAN Jian-ye, YU Zhen-tao, ZHOU Lian. Hydroxyapatite/Titania Composite Coating Processed by Sol-Gel Method and Its Bioactivity in Vitro [J]. Rare Metal and Engineering, 2008, 37( Suppl. 4): 551—554.
- [9] YU B, LEUNG K, GUO Q, et al. Synthesis of Ag- $\text{TiO}_2$  Composite Nano Thin Film for Antimicrobial Application [J]. Nanotechnology, 2011, 22(11): 115603.
- [10] FU T, SHEN Y, ALAJMI Z, et al. Sol-Gel Derived Ag-containing  $\text{TiO}_2$  Films on Surface Roughened Biomedical NiTi Alloy [J]. Ceramics International, 2014, 40(8): 12423—12429.
- [11] SHI X, NAKAGAWA M, KAWACHI G, et al. Surface Modification of Titanium by Hydrothermal Treatment in Mg-containing Solution and Early Osteoblast Responses [J]. Journal of Materials Science—Materials in Medicine, 2012, 23(5): 1281—1290.
- [12] AKGUN B, DURUCAN C, MELLOTT N. Effect of Silver Incorporation on Crystallization and Microstructural Properties of Sol-Gel Derived Titania Thin Films on Glass [J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2011, 58(1): 277—289.
- [13] 汪宇炎, 汪洋.  $\text{TiO}_2$  薄膜在玻璃材料上的亲水性研究 [J]. 表面技术, 2009, 38(2): 52—54.
- WANG Yu-yan, WANG Yang. Study on Hydrophilic Properties of  $\text{TiO}_2$  Thin Films Prepared on Glass [J]. Surface Technology, 2009, 38(2): 52—54.
- [14] UENO T, YAMADA M, SUZUKI T, et al. Enhancement of Bone-Titanium Integration Profile with UV-photofunctionalized Titanium in a Gap Healing Model [J]. Biomaterials, 2010, 31(7): 1546—1557.
- [15] 郑志刚, 姚元元, 张延彪, 等. 银纳米粒子对大肠杆菌和金黄葡萄球菌杀灭机理研究 [J]. 分析科学学报, 2011, 27(6): 799—801.
- ZHENG Zhi-gang, YAO Yuan-yuan, ZHANG Yan-biao, et al. Bacteriostasis Mechanism of Ag Nanoparticles to Escherichia Coli and Staphylococcus Aureus [J]. Journal of Analytical Science, 2011, 27(6): 799—801.
- 
- (上接第17页)
- [17] 肖纪美. 不锈钢的金属学问题 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2006.
- XIAO Ji-mei. The Metallography of Stainless Steel [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2006.
- [18] LIPPOLD John C, KOTECKI Damian J. 不锈钢焊接冶金学及焊接性 [M]. 陈剑虹, 译. 北京: 机械工业出版社, 2008.
- LIPPOLD John C, KOTECKI Damian J. Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels [M]. CHEN Jian-hong, Trans. Beijing: China Machine Press, 2008.
- [19] 刘君, 孙志超, 唐文亭. K403 镍基铸造合金热暴露后的微观组织与性能 [J]. 铸造, 2013, 62(7): 612—615.
- LIU Jun, SUN Zhi-chao, TANG Wen-ting. Microstructure and Properties of K403 Nickel Based Alloy after Thermal Exposure [J]. Foundry, 2013, 62(7): 612—615.
- 
- (上接第49页)
- ZHANG Tong-he. The Effects of Ions Sputtering in High Dose Implantation [J]. Nuclear Technology, 1987(2): 30—33.
- [18] 谭雪霏, 张新, 赵春波. 钛离子注入对 AZ31 镁合金表面力学性能及耐蚀性的影响 [J]. 轻合金加工技术, 2011, 39(8): 45—49.
- TAN Xue-fei, ZHANG Xin, ZHAO Chun-bo. Effect of Ti Ion Implanting on Mechanical Property and Corrosion Resistance of AZ31 Magnesium Alloy [J]. Light Alloy Fabrication Technology, 2011, 39(8): 45—49.
- [19] 陈秋龙, 蔡亦炜, 彭辉, 等. 奥氏体不锈钢氮离子注入层的研究 [J]. 上海交通大学学报, 1995, 29(3): 129—134.
- CHEN Qiu-long, CAI Yi-wei, PENG Hui, et al. Study on Austenitic Stainless Steel Nitrogen Ion Implantation Layer [J]. Journal of Shanghai Jiao Tong University, 1995, 29(3): 129—134.
- [20] 张通和, 吴瑜光. 粒子束表面工程技术与应用 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2005.
- ZHANG Tong-he, WU Yu-guang. Beam Surface Engineering Technology and Applications [M]. Beijing: Machinery Industry Press, 2005.
- [21] 李朋. 铝离子注入 AZ31 镁合金的腐蚀磨损研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2006.
- LI Peng. Corrosion and Wear Resistance of Al Ion Implanted AZ31 Magnesium Alloys [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2006.