

引用格式: 王东, 张晓静, 戴泓源, 等. 钛及钛合金表面处理技术研究进展[J]. 中国材料进展, 2024, 43(10): 924-934.

WANG D, ZHANG X J, DAI H Y, *et al.* Research Progress on Surface Treatment Technologies of Titanium and Titanium Alloys[J]. Materials China, 2024, 43(10): 924-934.

钛及钛合金表面处理技术研究进展

王 东¹, 张晓静², 戴泓源¹, 李永华², 常 辉^{2,3}

(1. 河北燕兴机械有限公司, 河北 张家口 075000)

(2. 南京尚吉增材制造研究院有限公司, 江苏 南京 210046)

(3. 南京工业大学材料科学与工程学院, 江苏 南京 211816)

摘 要: 钛及钛合金具有比强度高、耐腐蚀、耐高温以及生物相容性好等优点, 广泛应用于航空航天、国防军工、海洋船舶、生物医疗等重要领域。同时钛及钛合金极容易被氧化, 存在硬度低、导热性差、电极电位较正等缺点, 明显限制了其应用。表面处理可以改变基体的表面状态, 提升视觉观感及使用性能, 甚至可以获得基体不具备的某些新功能, 对提高钛及钛合金产品的寿命、可靠性及扩展其应用领域具有重要意义。当前几乎所有表面处理技术都逐步延伸到钛及钛合金表面处理领域, 但仍不能完全满足其使用性能要求。综述了钛及钛合金在表面修饰、表面耐磨耐腐蚀、表面着色及表面隔离 4 个功能领域中常用的表面处理技术的特点及研究进展, 并展望了钛及钛合金表面处理技术的发展方向。

关键词: 钛; 钛合金; 表面处理技术; 表面修饰; 表面耐磨耐腐蚀; 表面着色; 表面隔离

中图分类号: TG146. 23; TG178 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2024)10-0924-11

Research Progress on Surface Treatment Technologies of Titanium and Titanium Alloys

WANG Dong¹, ZHANG Xiaojing², DAI Hongyuan¹, LI Yonghua², CHANG Hui^{2,3}

(1. Hebei Yanxing Machine Co., Ltd., Zhangjiakou 075000, China)

(2. SHANGI Institute for Advanced Materials(Nan Jing)Co., Ltd., Nanjing 210046, China)

(3. School of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 211816, China)

Abstract: Titanium and titanium alloys have many advantages such as high specific strength, corrosion resistance, high temperature resistance and excellent biocompatibility, and are widely used in aerospace, national defense and military industry, marine ships, biomedical and other important fields. At the same time, they also have some disadvantages such as oxidation-prone, low hardness, poor thermal conductivity and high electrode potential, which limit their application obviously. Surface treatment can change the surface state of substrate, improve the visual perception and performance, and even obtain some new functions that the substrate does not have, which is of great significance to improve the service life and reliability and expand the application field of titanium products. At present, almost all surface treatment technologies have been applied to the field of titanium and titanium alloys surface treatment, but still can not fully meet the performance requirements. In this paper, the characteristics and research progress of surface treatment technologies of titanium that commonly used in four functional fields are reviewed, including surface modification, surface wear and corrosion resistance, surface coloring and surface isolation, and the development direction of titanium surface treatment technology is prospected.

Key words: titanium; titanium alloys; surface treatment technology; surface modification; surface wear and corrosion resistance; surface coloring; surface isolation

收稿日期: 2022-10-17 修回日期: 2023-01-16

第一作者: 王 东, 男, 1988 年生, 工程师

通讯作者: 张晓静, 女, 1988 年生, 工程师,

Email: zhangxj@nj-sam.com

常 辉, 男, 1969 年生, 教授,

Email: ch2006@njtech.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202210020

1 前 言

钛及钛合金具有比强度高、耐腐蚀、耐高温、生物相容性好等特点, 在航空航天、国防军工、海洋船舶、生物医疗等领域应用广泛^[1-3]。在航空航天领域, 钛及

钛合金是飞机的主要结构材料，也是航空发动机风扇、压气机轮盘和叶片等重要构件的首选材料，被誉为“太空金属”；在海洋领域，钛及钛合金耐海水及海洋大气腐蚀优势突出，成功应用在海洋工程装备、舰船、油气开采、发电站、热能转换、海水淡化装置中，被誉为“海洋金属”；在国防军工领域，除军机军舰外，钛及钛合金还在轻型火炮、装甲车、导弹上获得实际应用；在生物医疗领域，钛及钛合金是骨科和牙科最常用的植入物材料。但钛及钛合金易被氧化、导热性差、硬度低（纯钛 150HV~200HV，钛合金<350HV）、电极电位较正，自然条件下即可被氧化，难以长期维持金属光亮色，不耐摩擦磨损，容易发生电偶腐蚀^[3]。同时，优异的生物相容性也使得微生物极易在其表面附着，造成产品表面污损，甚至引起细菌感染，阻碍了其实际应用^[4]。

合理的表面处理可以改变钛及钛合金产品的表面状态，从而赋予它良好的外观，提高基体性能，甚至获得基体不具备的某些新性能，这对于提高钛及钛合金产品寿命、可靠性及扩展其应用领域具有重要意义。国内外研究人员对此开展了较多的研究，主要可分为以下 4 个领域：① 表面修饰，通过调整基材表面状态来适应产品使用性能要求，如表面粗糙度，是其他表面处理技术的先行工序和基本加工条件；② 表面耐磨耐腐蚀，提高钛及钛合金的耐磨损及耐腐蚀能力，是目前研究最多且最成熟的一类钛及钛合金表面处理技术；③ 表面着色，通过表面改性及表面涂层技术赋予钛及钛合金特殊的颜色和表面形貌，工程实用价值高；④ 表面隔离，通过表面包覆隔离层实现钛及钛合金与周围环境的隔离，避免接触腐蚀，阻止腐蚀介质侵入或有害离子迁移等，在海洋工程、生物医疗等领域应用前景广泛。各功能领域常用的表面处理技术如表 1 所示。

2 表面修饰技术

基材表面状态包括表观形貌、粗糙度、应力状态等，直接影响产品外观，对产品耐磨性、耐腐蚀性、疲劳强度、接触刚度及配合稳定性等有重要影响，同时也直接影响其与表面涂层或配合物的结合稳定性^[4-6]。因此，产品使用性能不同，对基材表面状态的要求也不同。工程应用中常用粗糙度来代表表面状态，因此下文主要介绍粗糙度调节类表面修饰技术，分为粗化和细化两个方向。

2.1 粗化

粗化，即提高产品表面粗糙度。钛及钛合金常用的粗化技术有：喷砂、拉丝、酸蚀、激光刻蚀等，可在其表面制备出具有一定形貌特征的微观结构，用于装饰外观或获得某些特殊性能。

表 1 钛及钛合金表面处理技术功能领域及常用技术手段

Table 1 Functional fields and common technical means of titanium and titanium alloys surface treatment technology

Functional fields	Direction	Technology
Surface modification	Coarsening	Sandblasting, wire drawing, acid etching, laser etching
	Refinement	Manual grinding, sandblasting, CNC, AFM, CP, EP, EPP
Surface wear and corrosion resistance	Surface deformation strengthening	Traditional: shot peening, ball rolling, plastic deformation, cyclic friction New: laser shock strengthening, intense pulsed electron beam surface strengthening
	Surface alloying	Thermo-chemical treatment, ion implantation, anodic oxidation, MAO
	Surface coating	Electroplating, electroless plating, thermal spraying, laser cladding, liquid deposition, vapor deposition
Surface coloring	Surface alloying	Surface nitriding, anodic oxidation, MAO
	Surface coating	Electroplating, electroless plating, vapor deposition
	Surface etching	Chemical etching, laser etching
Surface isolation	Surface alloying	Anodic oxidation, MAO
	Surface coating	Electroplating, electroless plating, laser cladding, liquid deposition, vapor deposition

Notes: CNC represents computer numerical control, AFM represents abrasive flow machining, CP represents chemical polishing, EP represents electrochemical polishing, EPP represents electrolyte plasma polishing, MAO represents microarc oxidation

喷砂可以实现金属表面清理及去毛刺，获得均匀的哑光金属质感，是钛及钛合金最常用的表面粗糙度调节技术。拉丝是通过研磨在金属表面形成一定形状或纹路，展现钛及钛合金如丝绸缎面般的质感，是消费电子、工艺品行业常用的外观装饰技术。酸蚀是通过化学腐蚀获得特定形貌和粗糙度的表面处理技术，常用硫酸、盐酸、硝酸、氢氟酸、双氧水及其混合酸^[7, 8]体系来刻蚀钛及钛合金表面。童文建^[9]通过双氧水刻蚀法和硫酸刻蚀法在钛基底上得到了具有较大表面粗糙度的超疏水微观结构，获得了良好的防覆冰能力，且机械稳定性良好。吴伟力等^[10]利用浓硫酸和双氧水酸蚀 Ti6Al4V 种植体，发现酸蚀有助于其旋转扭力增大、骨组织长入及 Runx2、Col-I 和 OCN 基因表达提高。激光是一种高能量的单色光，可使金属表层快速熔化和凝固，从而粗化或细化产品表面，具有速度快、无污染的特点，尤其适用于钛及钛合金这类机加工难度高的材料的表面处理^[2]。Fadeeva 等^[11]利用飞秒激光在钛表面刻蚀出了模拟莲叶表面的两层微纳米准周期自组织结构，显著改变了钛表面的润湿

性,使水接触角 θ_w 由 $73^\circ \pm 3^\circ$ 增大到 $166^\circ \pm 4^\circ$, 细菌附着量明显减少。不同粗化技术相结合构建多级粗化技术,可进一步提升粗化效果,如喷砂联合酸蚀工艺已应用于齿科临床^[7],喷砂联合飞秒激光在纯钛表面刻蚀出了呈现二级粗糙度复合结构特征的周期性微结构,明显提高了钛基底的理化性能^[12]。

2.2 细化

细化,即降低产品表面粗糙度。常见的金属成型技术(铸造、3D 打印、粉末冶金等)成型的毛坯表面粗糙度通常为 $3 \sim 50 \mu\text{m}$,无法满足精密装备对组件表面品质的要求,因此细化处理势在必行。钛及钛合金常见细化技术有人工修磨、喷砂、机加工、磨粒流(abrasive flow machining, AFM)、激光抛光、化学抛光(chemical polishing, CP)、化学机械抛光、电化学抛光(electrochemical polishing, EP)、电解质等离子体抛光(electrolyte plasma polishing, EPP)等。

其中人工修磨、喷砂、机加工属于传统细化技术,均通过接触式机械摩擦去除其表面层。但受到钛及钛合金易被氧化和导热系数低特性的影响,钛及钛合金机械加工时易发生过热、粘刀,故其机械加工难度较高,加工速率慢^[2]。钛及钛合金传统细化技术均面临上述难题,均需要在低速易散热的条件下进行,机加工还要求选择特殊的刀头并匹配专用工艺。同时传统细化技术只适用于磨抛介质容易到达的简单结构,对于夹缝、孔道、格栅、曲面等磨抛介质难以到达的结构几乎无去除效果,还存在加工步骤多、粉尘污染严重、人力需求高、加工效率低等问题。

磨粒流是利用粘弹软性磨料中的硬质磨粒进行高压磨削的整平技术,得益于软性磨料的高流动性,磨粒流可以实现相贯孔、交叉孔、异型曲面等的整平。施凯博^[13]对 TC4 钛合金格栅进行了 20 次磨粒流加工,格栅表面粗糙度从 4 降到 $2 \mu\text{m}$ 以下,去除了内孔表面的电火花再铸层,工件无明显变形,且加工后的孔口倒角满足技术要求。但由于磨粒流磨削力来自于高压硬挤压,该技术并不适用于薄壁件,也难以避免会出现出口变形、工件死角磨料残留和表面变质层问题。

流体仿形性好,能渗入磨抛介质难以进入的夹缝、孔道、格栅等,因此流体加工技术非常适用于复杂异形构件的抛光。化学抛光是通过化学溶液的腐蚀作用优先溶解尖端/凸起,从而实现平滑化,适用于多种结构加工,是增材制造钛及钛合金产品去除表面粘粉最有效的方式之一^[14]。李晓丹等^[15]采用硝酸-氢氟酸抛光液对激光选区熔化钛合金进行了 10 min 化学抛光,试样表面粗糙度从 $12 \sim 15$ 降至 $9 \sim 10 \mu\text{m}$,表面粗糙度和光亮度明显改善,但仍然存在局部凹坑或微小颗粒。电化学抛光与

化学抛光原理类似,不同的是电化学抛光多了外加电场的驱动和补偿,加工效果更均匀。钛及钛合金电化学抛光常见的电解液体系有氢氟酸-硫酸、乙二醇-氯化钠-乙醇、乙酸-高氯酸-乙醇、高氯酸-冰醋酸、硫酸-甲醇等,通过综合调控电解液配方、抛光温度、电压、时间和电极间距等工艺参数可以使工件表面达到微米级、甚至纳米级表面平整度^[16, 17]。但因工件距阴极距离直接影响工件去除速率,为保障加工均匀性,通常需要将阴极预制成与工件形状匹配的形状。同时,常规水基电解液抛光后会存在杂散点蚀,为避免上述问题,研究人员开发了非水溶液电解液体系:氨基磺酸-甲酰胺^[18]。与电化学抛光类似,电解质等离子体抛光也是一种利用电场来实现工件表面高效剥离的流体加工技术^[19]。但不同的是,电解质等离子体抛光是依靠高压电场在工件表面激发的气膜离化后形成的等离子体等高能粒子团的爆破来实现工件表面平整化,主要为物理作用,而化学及电化学抛光主要为化学腐蚀作用。作为典型贵金属,钛及钛合金作阳极时很容易在其表面生成较厚的氧化膜,从而使电流被截止,中断抛光过程,所以钛及钛合金电解质等离子体抛光技术难度高,研究尚不成熟,研究内容尤其是电解液成分保密性高^[20, 21]。贺春影等^[20]利用 4 种不同成分的电解液对钛合金板进行了抛光,效果最优的测试组粗糙度低至 $0.143 \mu\text{m}$,激光反射率达到 70%,获得了较好的镜面效果,其表面形貌如图 1 所示。

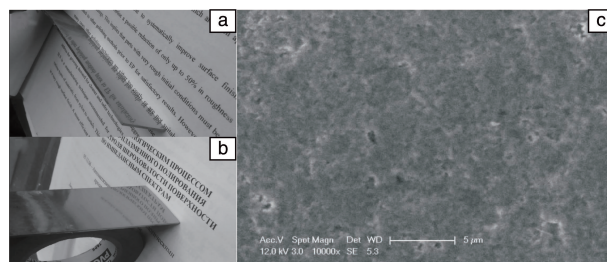


图 1 钛合金电解质等离子体抛光后的试样表面形貌^[20]: (a) 平试样宏观形貌, (b) 小弧度试样宏观形貌, (c) 平试样表面显微形貌

Fig. 1 Surface morphology of titanium alloy after plasma polishing^[20]: (a) macromorphology of flat sample, (b) macromorphology of small arc sample, (c) surface micromorphology of flat sample

化学抛光、电化学抛光及电解质等离子体抛光技术均为非接触式流体加工技术,结构适用性广,优点突出。但化学和电化学抛光的加工速率可控性差,加工多组元和多物相合金构件时均匀性不足,且无法避免挥发性、毒性物质的使用,不符合环保要求。而电解质等离子体抛光通常选用低浓度中性盐作为电解质,绿色环保,表面粗糙度可以做到 $R_a < 0.02 \mu\text{m}$,去除速率可控制为

$<5 \mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$, 可以保障产品尺寸精度^[22]。同时, 当前研究认为电解质等离子体抛光技术不会影响细胞寿命, 是处理医疗植入物的安全技术^[23]。但其对极大粗糙度表面及重毛刺产品的加工效率不高, 对封闭内腔或极小狭

缝处理效果不明显。同时, 可加工产品表面积与电源功率正相关, 因此该技术也不适用于超大工件的加工。可见, 钛及钛合金细化技术各有特点, 如表 2 所示, 工程应用中需要根据产品特点综合考虑选择合适的细化技术。

表 2 钛及钛合金细化技术的特点

Table 2 Characteristics of titanium and titanium alloys refinement technology

Category	Manual grinding	CNC	AFM	CP	EP	EPP
Structural complexity	Low	Low/medium	Medium	High	High	High
Ultimate R_a	$>1 \mu\text{m}$	$<0.03 \mu\text{m}$	$>0.1 \mu\text{m}$	$>0.1 \mu\text{m}$	$<0.03 \mu\text{m}$	$<0.02 \mu\text{m}$
Gloss	High	Medium/high	Medium	Medium	Medium/high	High
Surface integrity	No	No	No	No	No	Yes
Operation difficulty	High	Medium/high	Medium/high	High	High	Low
Efficiency	Low	Low/medium	Medium	Medium/high	High	High
Cost	High	Medium/high	Medium/high	High	High	Low
Applicable material	Limited (high hardness)	Limited (high hardness)	Limited (high hardness)	Limited (material type)	Limited (material type)	Theoretically unlimited
Pre-processing requirements	Low	Low/medium	Low/medium	High	High	Low
Waste treatment difficulty	Medium/low	Medium	High	High	High	Medium/low
Eco-friendliness	Medium (dust)	Medium (dust, oil)	Medium/high (abrasive)	Low (corrosion)	Low (corrosion)	High

3 表面耐磨耐腐蚀技术

钛及钛合金表面硬度低 ($<350\text{HV}$)、摩擦系数高, 且磨损产物无法对基材起自润滑保护作用, 因此钛及钛合金的耐摩擦磨损性能较差。据统计, 钛及钛合金机器零件损耗约 80% 是由摩擦磨损导致的^[24]。因此, 钛及钛合金耐磨耐腐蚀技术研究实用意义重大, 目前主要从提高表面硬度和减小摩擦系数两方面着手, 包含以下 3 个技术方向。

(1) 表面变形强化技术。不引入改性原子, 通过丸粒、球体轰击或摩擦基材表面, 使基材表面塑性变形并植入压应力, 常用技术手段包括喷丸、球体滚压、塑性变形、循环摩擦等。此外, 用能量高、速率快的高能束流轰击工件表面同样可以获得显著的表面强化效果, 如激光冲击强化、强流脉冲电子束表面强化。

(2) 表面合金化技术。引入改性原子, 通过改变产品表层成分提高材料硬度及耐磨耐腐蚀性能。常用技术手段有化学表面热处理、离子注入、阳极氧化、微弧氧化 (microarc oxidation, MAO) 等。

(3) 表面涂层技术。不改变基材表层成分, 在产品表面覆盖硬质涂层或润滑涂层。常用技术手段有电镀、

化学镀、热喷涂、激光熔覆、液相沉积、气相沉积等。

3.1 表面变形强化技术

喷丸是钛及钛合金最常用的表面变形强化技术, 它能够在钛及钛合金表面产生剧烈的塑性变形, 形成大量位错、晶界缺陷, 引入压应力, 甚至使表层晶粒细化到纳米量级, 实现表面纳米化, 从而提高其机械强度、耐磨、抗疲劳及耐腐蚀性能。刘研蕊^[25]通过高能震动喷丸处理将纯钛显微维氏硬度从 180HV 提高到 372.6HV, TC4 显微维氏硬度从 264HV 提高到 487HV。

近年来, 高能束流新型表面强化技术也逐渐得到关注, 如激光冲击强化技术, 该技术利用短脉冲高能量激光束冲击金属表面, 诱导金属发生塑性变形及组织演变, 从而提高材料性能^[26, 27]。相比于喷丸强化, 激光冲击强化残余压应力的深度更深, 强化效果更优, 已成功应用于 F101、F110、F414 和 F119 等发动机叶片及 F-22、F-35 等飞机大型铝合金和钛合金框梁结构。但是综合而言, 表面变形强化技术的强化能力有限, 通常作为基础处理手段使用或与其他强化技术进行复合强化^[28-30]。

3.2 表面合金化技术

化学表面热处理属于传统表面合金化技术, 渗碳和渗氮是最常见的钛及钛合金化学表面热处理技术, 利用

TiC、TiN 的高硬度和化学惰性特征,使钛及钛合金表面硬度提高 2~3 倍,耐磨损能力提高 10 倍以上,并明显提高其耐腐蚀性能^[31, 32]。但是传统化学热处理技术的改性效果很大程度上依赖于加热温度和时间,属于高温、长时间加工制程(温度 850~1100 °C,时间 1~8 h),长时间高温处理会影响钛及钛合金的塑性。为克服这个难题,研究者开发了一种在电场条件下利用气体放电产生的辉光等离子体高速撞击工件并使气体离子扩散到工件内部的表面改性技术,即等离子体化学热处理技术。该技术加工能量不再来源于加热温度和时间,而主要来源于电场激发的高能等离子体,由于等离子体扩散速度非常快,因此可以在更低的加工温度和更短的时间内实现足量离子注入,从而提高钛及钛合金的耐磨耐腐蚀性能,同时保留其高比强度特性^[33]。为避免等离子体化学热处理中的电弧损伤和边缘效应影响,活性屏热辐射辅助、空心阴极辅助、激光辅助等辅助手段都可以被引入等离子体化学热处理技术,从而获得均匀性更好、性能更优的表面强化层^[33~35]。

离子注入是一种真空注入技术,通过几万到几十万伏高压对离子源产生的离子进行加速,然后再将其高速射入目标材料表面。离子注入加工温度可以降低至 200 °C 以下,属于低温改性范畴,同时也不会改变工件宏观尺寸,不影响基体材料自身性能,故相对化学表面热处理等高温表面处理技术优势明显,是精密器件表面强化的有效手段。钛及钛合金注入的离子既可以是非金属离子,也可以是金属离子,非金属离子一般为小尺寸的 N, C, B 等,金属离子常见的有 Al, Fe, Zr, Mo, Cr, La, Nb, Ta 和 Ag 等^[36, 37];既可以是单一离子,也可以是多种离子共同注入^[38~40]。但由于离子自身特性不同,不同注入离子的改善效果不同。冷崇燕^[40]将 Ta 和 Ag 离子分别注入 Ti6Al4V 中形成了氧化层和表面改性合金层,明显提高了 Ti6Al4V 的耐磨和耐腐蚀性能。但是同时,离子注入过程形成的表面辐射损伤(空位)会加速合金腐蚀,因此需要控制 Ta 和 Ag 离子注入剂量。而当 Ta 和 Ag 离子共同注入时,得益于表面致密的氧化物层和 Ta, Ag 共同改性合金层的综合作用,钛合金耐腐蚀性能得到进一步改善。离子注入虽然具有注入元素均匀、与基体结合力强等特点,但离子注入层深度较浅(一般纳米量级),随着使用时间的延长,改性层会以磨屑形态消失,故不适合在重载荷下长时间工作。

微弧氧化是一种适用于钛、铝、镁等轻合金的电场加工技术,通过电场与电解液的共同作用在工件表面产生弧光放电,并利用弧光放电产生的瞬时高温高压将工件表层金属氧化形成陶瓷层,即微弧氧化层。氧化层与

基体之间是以冶金型微熔过渡区方式结合的,故膜基结合紧密,同时陶瓷层硬度高,厚度可达 2~50 μm,因此微弧氧化表面强化效果显著^[41]。但是由于弧光放电气体通道的存在,钛及钛合金微弧氧化膜表面密布微米级盲孔,表面粗糙度通常>1 μm,摩擦阻力大。同时,单纯微弧氧化后的钛及钛合金表面氧化膜层的主要成分为金红石型和锐钛矿型 TiO₂,两者硬度均<600HV,虽然与钛及钛合金基材自身硬度相比有明显提高,但仍然偏低。故钛及钛合金单纯微弧氧化膜层仍然不能满足重载荷及高速等苛刻工况下的耐磨耐腐蚀要求,可通过工艺控制、过程掺杂及适当前/后处理等来改善上述状况。① 工艺控制,电解液体系及电源模式、电压、电流、脉宽、占空比等常见电源参数直接影响微弧氧化膜层品质,同时电源输出模式也会对微弧氧化膜层产生重要影响。电源输出模式分为正相输出和负相输出两种,微弧氧化电源通常采用正相输出模式,即以正相电流/电压驱动氧化膜层生长。研究表明,负相电流/电压可使已形成的粗糙微弧氧化层重熔细化,消除已有孔隙,提高膜层致密度和光滑度,因此正/负双极性电场在提高膜层硬度、耐磨性和耐蚀性方面很有潜力,但同时负向电场的输入也减慢了微弧氧化膜层的生长速度^[42]。目前,钛及钛合金双极性微弧氧化技术研究尚处于起步阶段。② 过程掺杂,即在微弧氧化电解液中加入功能性纳米颗粒的复合氧化技术,如硬质颗粒 Al₂O₃、AlTiO₅、SiO₂、ZrO₂、SiC,润滑颗粒 PTFE、MoS₂、石墨、hBN 等^[43]。但纳米颗粒的分散、补加以及不同颗粒之间的协同影响还需要深入研究^[44]。③ 前处理,在微弧氧化加工前在钛基体上预镀铝层,以便在之后的微弧氧化过程中在产品表面生成韧性更好、更硬、更耐磨的氧化铝陶瓷层^[45]。④ 后处理,包括机械法、热处理法、封孔法及镀膜法^[45, 46]。机械法主要是磨掉微弧氧化膜表面的疏松粗糙层,露出底部致密层,从而降低摩擦系数;热处理法包括退火、水热处理、脉冲电子束重熔等,可使微弧氧化粗糙膜层发生重熔重结晶,从而提高膜层致密性及耐磨耐腐蚀性能;封孔法是将润滑粒子、偶联剂等填充到微弧氧化膜层的孔隙中以封闭孔隙提高膜层自润滑能力,常用的封孔剂多为绝缘有机化合物(PTFE、Cr₂O₃),因此该方法不适用于导电材料,同时采用封孔法处理结构复杂的大尺寸零件也存在困难;镀膜法是在微弧氧化产品表面再涂覆硬质或者润滑膜层,如喷涂 PTFE、石墨等润滑粒子,磁控溅射类金刚石(diamond-like carbon, DLC)薄膜、CrN、TiN 等硬质膜层,此方法可以充分结合表层高硬度低摩擦系数和内层高附着力的优势,使膜层在高低载荷下均表现出优异的耐摩擦特性。

3.3 表面涂层技术

电镀是一种借助电解作用在金属表面沉积特定金属或合金的表面处理技术,膜层厚度一般为 $2 \sim 10 \mu\text{m}$ 。因钛及钛合金表面有自然氧化层,所以在电镀前必须通过前处理除去钝化膜。同时,电镀膜层与基底之间主要靠机械力结合,强度有限,所以通常在电镀后还会增加热处理等后处理工艺提高膜层结合力。故钛合金电镀常见工艺流程为脱脂-喷砂-酸洗-活化-电镀-热处理^[47]。为了简化钛合金电镀流程,研究者开展了在钛合金表面直接电镀的研究。王一栋^[3]通过在瓦特镀镍液中添加金属络合剂和金属阳极活化溶解添加剂,对钛电极先采用阳极脉冲电流活化,再对活化后的钛电极进行阴极脉冲电流沉积,在钛合金表面获得了结合力优良的镍镀层,实现了钛合金表面直接镀镍。电镀技术因速度快、耗材少等特点广受关注,但其涂层结合力弱,高载荷下易脱落,严重污染环境。同时,传统电镀涉及氰化物、强酸及强挥发性物质等的使用,不符合环保要求,开发低毒害电镀工艺是钛合金电镀技术发展的重要方向,如无氰电镀技术^[48]。同时,热喷涂、气相沉积等也被证实是取代电镀技术的清洁、有效方法^[49, 50]。

热喷涂是将涂层材料加热至熔化或半熔化状态,用高速气流将其雾化成极细的颗粒,并以很高的速度喷射到工件表面的涂层技术。钛及钛合金常见的热喷涂涂层包括耐磨金属 (Al 、 Ni 、 Mo 、 TiNi 、 NiCrAl 、 MCrAlY)、硬质陶瓷层 (Al_2O_3 、 Cr_2O_3 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 WC 、 TiN)及耐磨润滑层 (DLC 、 CuNiIn 、镍石墨)等^[45, 50, 51]。按照热源不同,热喷涂技术可细分为火焰喷涂、电弧喷涂、等离子喷涂等。其中火焰喷涂最常用,火焰喷涂 Mo 是常见的钛合金涡轮叶轮修复方法。研究表明,火焰热喷涂 Mo 涂层抗拉强度可达 25 MPa ,显微硬度为 960.8 HV (基材的 3 倍),耐磨性是基材的 12 倍,且耐腐蚀性能好^[52]。等离子喷涂因可喷涂材料范围广 (陶瓷、金属、合金、非金属等)、涂层厚度可控性高 (数十微米到数毫米)等优点受到广泛研究,其中最成熟的是掺杂 TiO_2 的 Al_2O_3 基复合涂层,如 Al_2O_3 - 13TiO_2 复合涂层、 ZrO_2 / Al_2O_3 - 13TiO_2 复合涂层、 Al_2O_3 - TiO_2 / MoS_2 等,它们不仅耐磨性好,而且摩擦系数低^[53, 54]。超音速喷涂依靠超高的喷涂速度来获得高质量涂层,焰流温度为 $3000 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右,远低于等离子喷涂的焰流温度 ($16\ 000 \text{ }^\circ\text{C}$),能够有效防止喷涂粉材的氧化与蒸发分解,非常适合在钛及钛合金表面制备硬质碳化物+粘接相类涂层,是另外一类常用的先进喷涂技术。超音速火焰喷涂 WC-Co 陶瓷涂层具有高致密度、高结合力、高硬度的特点,耐磨耐腐蚀性能优越,被认为是取代表面电镀铬的有效技术^[50]。但由

于热喷涂是在气流喷射作用下涂敷在基体表面,涂层与基体主要靠机械力结合,所以热喷涂涂层结合强度有限,且涂层中一般存在 $2\% \sim 15\%$ (体积分数)的微孔,粗糙度大,通常还需要通过加热重熔、封孔及植入润滑剂等后处理方式进行改善^[53, 55]。

激光熔覆是利用高能激光束使基材表面的预置粉末快速熔化、扩散及凝固,从而获得表面改性涂层的表面处理技术,具有工件变形小、热影响区小的特点,是近年来钛及钛合金表面改性的研究热点之一。通过预置粉末和熔覆工艺控制可以实现熔覆层成分控制^[56]。钛及钛合金激光熔覆涂层包括 TiN 、 TiC 、 SiC 、 WC 、 Al_2O_3 等,但单一硬质陶瓷熔覆层脆性大、与基体热膨胀系数不匹配而导致膜层应力大、易萌生裂纹,通常通过原子掺杂改性陶瓷/合金体系来避免上述缺陷^[57, 58],常用合金多为自熔 NiCrBSi 合金。王勇刚等^[58]利用激光熔覆技术在 TC11 表面成功制备了 $\text{NiCrBSi-Ti}_3\text{SiC}_2\text{-CaF}_2\text{-WC}$ 耐磨自润滑涂层,涂层主要由 $\gamma\text{-Ni}$ 共晶相、 M_{23}C_6 、 TiC 、 $(\text{Ti}, \text{W})\text{C}$ 、 Ti_5Si_3 硬质相以及少量的 Ti_3SiC_2 、 CaF_2 、 TiF_3 润滑相组成,显微硬度为 863.63 HV ,约为基体的 2.46 倍,涂层最低摩擦因数为 0.275,最低磨损率为 $4.8 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$,均明显低于基体。外加物理场也会影响激光熔覆涂层的结构和性能,研究者们已开展了磁场、超声波等对激光熔覆技术影响的研究^[56]。除了制备高强度防护涂层,激光熔覆技术还可用于实现各类金属零件的制造、修复和连接。但由于激光熔覆快速熔化和快速凝固的特性,激光熔覆涂层中会存在较大的残余应力和晶格畸变,极易在后续使用过程中产生裂纹,严重影响了涂层的使用寿命和使用范围。后续热处理也是提高激光熔覆涂层性能的有效手段^[59]。

气相沉积是通过荷能离子轰击靶材表面,使靶材原子逸出并沉积到基体表面形成薄膜的涂层技术。磁控溅射属于气相沉积范畴,但独特的是磁控溅射靶材表面分布有特殊的正交电磁场,从而可以控制离子运动,提高气体离子化率。因此磁控溅射是低温高效沉积技术,具有膜基结合力好、适合大面积成膜等优点,是钛及钛合金高性能薄膜的常用制备手段。与其他耐磨耐腐蚀表面涂层技术类似,钛及钛合金磁控溅射膜层也包括硬质膜层和润滑膜层两类。硬质膜层包括 TiN 、 TiC 及其多元金属化合物镀层 TiAlN 、 TiCN 、 TiZrN 、 TiCrC 等^[60-62]。潘晓龙等^[60]通过磁控溅射在 TC4 表面制备出表面相对平整且结构致密的 TiAlN 涂层,发现其磨损失重比基材降低了 80%,耐盐雾腐蚀性能达到了保护级 9 级,如图 2 所示。石墨涂层是最常用的润滑涂层,其中 DLC 是性能介于金刚石和石墨之间的亚稳态涂层,其硬度接近金刚石,又

兼具石墨极低的摩擦系数及导热性,非常适合作为轴承、齿轮、活塞及植入物等表面的耐磨涂层^[6]。磁控溅射制备的 DLC 涂层性能稳定,是高品质 DLC 涂层的有效制备方式。Du 等^[63]采用闭合场非平衡磁控溅射法在 Ti6Al4V 基体上沉积了 DLC 膜层,发现 Ti6Al4V 基体摩擦系数明显降低,耐磨摩擦性能显著提高,微动疲劳寿命提高 2.3 倍,这主要归因于 DLC 膜层良好的减摩润滑作用及

较高的膜基结合强度和韧性。为了减少 DLC 镀层的内应力并提高膜基结合力,通常在 DLC 镀层中掺杂过渡金属元素或者在 DLC 镀层和基体之间添加一层金属过渡层。林松盛等^[64]通过在类金刚石薄膜中掺 W 明显提高了膜基结合强度,对基体起到有效耐磨减摩作用,且在膜层承载能力范围内,载荷越高, DLC 梯度薄膜的摩擦系数越小。

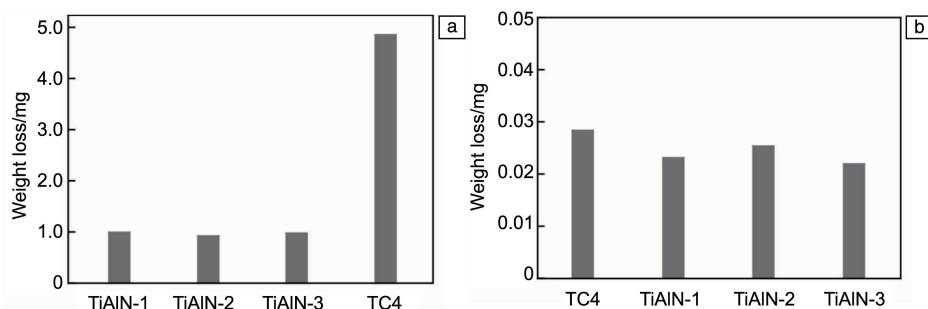


图 2 TC4 基材及 TiAlN 涂层试样的耐磨及耐腐蚀性能^[60]: (a) 磨损失重, (b) 盐雾腐蚀 48 h 后的失重

Fig. 2 Comparison of wear resistance and corrosion resistance of TC4 substrate and TiAlN coating^[60]: (a) weight loss after wear, (b) weight loss after salt spray corrosion for 48 h

4 表面着色技术

钛及钛合金表面着色技术是指通过一定技术手段赋予钛及钛合金表面一定色彩,不仅可以增加钛及钛合金的外观美感,还能提高其使用性能,常见色彩为彩色或黑色。彩色主要起装饰作用,应用于建筑材料、航空材料、口腔种植体及医疗器械等领域^[65]。黑色主要用于提高钛及钛合金的防护性能和吸光消光能力,应用于飞机、导弹等武器装备及航天器外部相机、空间相机^[66-68]。

常见钛及钛合金表面着色技术有表面氮化、阳极氧化、微弧氧化、电镀、化学镀、气相沉积、化学腐蚀、激光刻蚀等。其中阳极氧化通过电化学方式在阳极钛及钛合金表面生成金红石相 TiO_2 膜,其膜层均匀、透明且对光的折射率大,是钛及钛合金高品质彩色氧化膜的常用制备技术。由于不同厚度阳极氧化膜对光的折射率不同,膜层表现出的颜色就不同,因此可以通过控制膜层厚度获得不同的表面颜色^[65]。研究表明,钛及钛合金阳极氧化电解液浓度、温度、电流密度对氧化膜层的生长影响较小,但工作电压与氧化膜层厚度正相关,因此可通过控制工作电压来控制氧化层厚度,进而实现钛及钛合金镀层颜色控制^[69, 70]。此外,电解液体系也会影响膜层成分,进而影响氧化膜层的颜色,因此可以通过调整电解液体系来调整氧化膜颜色,甚至获得黑色膜层。夏成宝等^[66]通过以铬酸钾 (K_2CrO_4) 为氧化剂和一种含 Mn^{+2} 和 Ce^{+3} 的化合物 Ti^{-1} 为促进剂的阳极氧化工艺,得

到了均匀、稳定、多孔的黑色转化膜,其显微硬度和耐腐蚀性能显著提高,满足了武器装备中钛合金器件表面改性处理的要求。钛及钛合金微弧氧化膜层通常为灰白色,但与阳极氧化制备黑色膜类似,也可以通过电解液成分调整获得黑色微弧氧化膜层,且膜层更厚,耐磨和耐蚀性更优,是近年来钛及钛合金黑化技术的研究热点之一。石天乐^[67]在硅酸钠-碳酸钠-六偏磷酸钠的主溶液体系中,通过不同着色盐的添加,制备出了不同黑度的微弧氧化陶瓷层。结果表明,电解液中的着色盐离子 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 WO_4^{2-} 和 VO_3^{-} 都参与了成膜反应,生成了 WVO_4 、 Fe_2O_3 、 $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 和 CuV_2O_6 等具有黑色显色特性的化合物并分布于整个膜层中,这是膜层显黑色的主要原因。且黑色陶瓷层的耐腐蚀性和耐光老化性能,较未添加着色盐的膜层都有显著提高。与耐磨耐腐蚀领域首要要求膜层具有高硬度及高润滑性不同,钛及钛合金黑化领域更关注膜层的黑度及耐候性(耐光老化性)。因此两者对微弧氧化电解液体系和工艺参数要求不同,耐磨耐腐蚀微弧氧化涂层多通过掺杂高硬或润滑粒子来提高其性能,而黑色微弧氧化膜层则必须添加特定着色盐离子显黑,并满足其他使用性能要求。采用磁控溅射等沉积技术将 TiC 、 WC 、 CrC 、 WCrC 等黑色系碳化物沉积在钛基体表面也可以获得平整致密的高品质黑色膜层,膜层附着力 $\geq 4\text{B}$ 等级,即使弯折后亦无明显变化。作者团队在 TC4 钛合金基材上制备了 $2.1\text{ }\mu\text{m}$ 厚的 CrC 膜层,其表面形貌、附着力测试结果及弯折测试结果如

图 3 所示。另外一种制备钛及钛合金黑化膜层的思路是利用飞秒激光的刻蚀作用在钛及钛合金表面制备微米甚至纳米量级的“陷光”微结构,从而在特定谱段内实现较高的吸收率和较低的反射率,即形成所谓的“黑金”材料。李坤等^[68]通过飞秒激光在金属钛表面获得了不同形貌的微结构,明显降低了钛表面反射率;当激光功率为 6 W、扫描速率为 $100 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 、重复频率为 200 kHz 时,样品的反射率最低,在 250~800 nm 波长范围内的平均反射率为 2.66%。

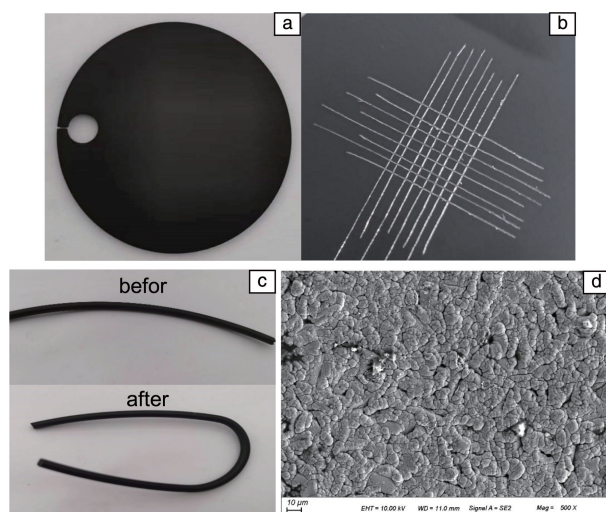


图 3 TC4 钛合金表面磁控溅射 CrC 黑色膜层的表面形貌及附着力测试结果: (a) 平片宏观形貌, (b) 平片附着力测试结果, (c) $\Phi 3 \text{ mm}$ 丝材折弯前后宏观形貌, (d) CrC 黑色膜层的微观形貌

Fig. 3 Surface morphology and adhesion test results of magnetron sputtering CrC black film on TC4: (a) macromorphology of flat sheet, (b) adhesion test result of flat sheet, (c) macromorphology of $\Phi 3 \text{ mm}$ wire before and after bending, (d) micro-morphology of CrC black film

5 表面隔离技术

虽然钛及钛合金本身具有优异的耐腐蚀性能,但其电极电位较正,与铝合金、钢等金属偶接使用时,往往作为阴极被保护而加速对偶接金属的腐蚀,影响器件寿命。同时钛及钛合金具有良好的生物相容性,这使得几乎所有微生物都可以在其表面附着,当其在人体或海洋环境中使用时容易造成生物污损、细菌感染问题^[4, 71]。此外,目前临床上使用较多的医用钛合金是 Ti6Al4V 和 TiNi, Al, V, Ni 及磨损颗粒释放扩散到人体中会危害人体健康,其生物毒性问题也越来越受重视^[72]。表面隔离技术是指通过适当的表面处理在钛及钛合金表面生成包覆隔离膜层,从而实现钛及钛合金与工作环境或接触介

质的隔离,避免腐蚀、微生物附着及毒害离子扩散进入人体,同时还能进一步改善钛及钛合金的其他性能,实用意义显著。从性能要求上看,表面隔离技术的核心在于“隔离”,最终目标在于“隔离”带来的保护作用。要实现产品和环境介质的良好隔离,首先必须要保障包覆层本身的耐腐蚀性及其结构的致密完整性。只有获得均匀致密耐腐蚀膜层的特殊表面处理技术才能实现有效表面隔离,如薄膜技术。钛及钛合金常用隔离技术包括阳极氧化、微弧氧化、电镀、化学镀、激光熔覆、液相沉积、气相沉积等,其中微弧氧化及激光熔覆这类成型膜层表面粗糙度偏大的加工技术,不仅需要调整加工工艺细化膜层,还需要经过封孔等处理才能达到较好的隔离效果。

涂覆低电位、高电阻涂层是降低电偶腐蚀速率的有效方式,张晓云等^[73]的研究表明,在钛合金表面生成阳极氧化膜可以有效地稳定和降低电偶电流,降低钛合金与铝合金和结构钢之间的电偶腐蚀。对钛合金阳极氧化膜进行化学改性及注入润滑剂等后处理,还可以获得超疏水仿生光滑膜层,不仅能有效隔离腐蚀介质,还能有效抑制大肠杆菌和短小舟形藻的附着,明显提高了钛合金的抗污损能力^[71]。含 Cu, Ag 离子的防污涂料和防污涂层是另外一类有效降低钛及钛合金生物污损的表面处理方法,党超群等^[74]采用多弧离子镀技术制备的 TiSiN/Ag 纳米多层涂层 24 h 内对大肠杆菌和枯草芽孢杆菌的抑菌率分别达到 99.98% 和 100%。但防污离子的过量释放也会造成环境污染,防污离子的精确定量释放尚需研究。严军等^[61]采用非平衡磁控溅射技术在钛合金表面制备了 TiC、TiCrC 镀层,其腐蚀电流密度比钛合金基体均降低了 1 个数量级,表面接触电阻降低了 3~4 倍,为质子交换膜燃料电池钛合金双极板表面改性处理提供了新思路。施远驰^[72]利用磁控溅射在 Ti6Al4V 表面制备了调制周期为 200 nm 的 Ti-35Nb 膜层,明显提高了 Ti6Al4V 的硬度和耐磨耐腐蚀性能,有效抑制了腐蚀离子 Al 和 V 释放,并减少了磨损颗粒数量,有效弥补了 Ti6Al4V 危害身体的缺点。

6 结 语

目前几乎所有表面处理手段都逐步延伸到钛及钛合金领域,钛及钛合金表面处理技术已得到长足发展。但无论哪种表面处理技术都存在一些不可避免的缺点,而且钛及钛合金实际使用工况是复杂多样的,现有表面改性技术还不能完全满足钛及钛合金的使用性能要求。环保、高效、高品质、低成本的新型钛及钛合金表面处理技术的开发,对扩大钛及钛合金使用范围,提高钛及钛

合金器件稳定性和寿命具有重要意义。钛及钛合金表面处理技术发展思路展望如下。

(1) 复合协同技术。多种表面处理技术协同综合作用,能够有效结合各种改性技术的特点,弥补单一改性技术的缺陷。

(2) 多元涂层技术。成分对材料结构和性能都有重要影响,原子掺杂尤其是稀土原子掺杂形成的多元涂层有可能获得一系列独特的使用性能,是钛及钛合金表面工程的热点之一。

(3) 涂层结构设计。通过设计涂层结构,解决基体与镀层力学性能匹配性差引起的应力残留问题,如软硬交替的周期性涂层、从基体到涂层表面成分梯度变化的梯度涂层。

参考文献 References

- [1] QIN J H, CHEN Q, YANG C Y, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2016, 654: 39–44.
- [2] MA C P, GUAN Y C, ZHOU W. Optics and Lasers in Engineering [J], 2017, 93: 171–177.
- [3] 王一栋. 钛合金、镁合金新型阳极氧化及电镀工艺研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2008.
WANG Y D. Study on New Anodizing and Electroplating Technologies of Titanium and Magnesium Alloy[D]. Changsha: Hunan University, 2008.
- [4] 韩艾芳, 黄宝鑫, 邓动梅, 等. 临床口腔医学杂志[J], 2014, 30 (5): 283–286.
HAN A F, HUANG B X, DENG D M, *et al.* Clin Stomatol [J], 2014, 30(5): 283–286.
- [5] HU H H, CAO Z, LIU X G, *et al.* Surface and Coatings Technology [J], 2018, 349: 593–601.
- [6] 赵萌, 胡云龙, 周家众, 等. 当代化工研究[J], 2021(23): 51–53.
ZHAO M, HU Y L, ZHOU J Z, *et al.* Modern Chemical Research [J], 2021(23): 51–53.
- [7] 张松营. 医用钛合金表面不同粒度 Al_2O_3 喷砂酸蚀及多巴胺涂层研究[D]. 兰州: 兰州大学, 2014.
ZHANG S Y. Surface Treatments of Medical Titanium Alloy by Al_2O_3 Blasting with Different Sizes and Acid Etching and Dopamine Coating [D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2014.
- [8] KLOKKEVOLD P R, JOHNSON P, DADGOSTARI S, *et al.* Clinical Oral Implants Research[J], 2001, 12(4): 350–357.
- [9] 童文建. 钛基体超疏水表面的刻蚀法制备及其性能研究[D]. 湘潭: 湘潭大学, 2016.
TONG W J. Fabrication and Characterization of Superhydrophobic Titanium Surface by Chemical Etching[D]. Xiangtan: Xiangtan University, 2016.
- [10] 吴伟力, 罗军, 应于康, 等. 温州医科大学学报[J], 2019, 49 (4): 285–288.
WU W L, LUO J, YING Y K, *et al.* Journal of Wenzhou Medical University[J], 2019, 49(4): 285–288.
- [11] FADEEVA E, TRUONG V K, STIESCH M, *et al.* Langmuir [J], 2011, 27(6): 3012–3019.
- [12] 李晨, 周玥颖, 周振凯, 等. 上海口腔医学[J], 2019, 28(4): 337–342.
LI C, ZHOU Y Y, ZHOU Z K, *et al.* Shanghai Journal of Stomatol-ogy [J], 2019, 28(4): 337–342.
- [13] 施凯博. 钛合金格栅磨粒流光整加工技术研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2021.
SHI K B. Research on Technology of Titanium Alloy Grille by Abrasive Flow Machining[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2021.
- [14] WYSOCKI B, IDASZEK J, BUHAGIAR J, *et al.* Materials Science and Engineering: C[J], 2019, 95: 428–439.
- [15] 李晓丹, 李建中, 倪家强, 等. 航空制造技术[J], 2020, 63 (10): 66–71.
LI X D, LI J Z, NI J Q, *et al.* Aviation Manufacturing Technology [J], 2020, 63(10): 66–71.
- [16] KIM D, SONB K, SUNG D, *et al.* Corrosion Science [J], 2015, 98: 494–499.
- [17] 张兴玲. TC4 合金电抛光液配方及工艺研究[D]. 西安: 长安大学, 2016.
ZHANG X L. Study on the Electrolytic Polishing Liquid Formulation and Process Parameters on TC4 Titanium Alloy [D]. Xi'an: Chang'an University, 2016.
- [18] 马宁, 由艺强. 电镀与涂饰[J], 2021, 40(1): 65–70.
MA N, YOU Y Q. Electroplating & Finishing [J], 2021, 40(1): 65–70.
- [19] 王季. 金属表面电解质等离子抛光及其工艺的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013.
WANG J. Research on Metal Surface Electrolysis and Plasma Polishing and Process [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2013.
- [20] 贺春影, 唐金凤, 陈述, 等. 云南师范大学学报(自然科学版) [J], 2014, 34(6): 56–61.
HE C Y, TANG J F, CHEN S, *et al.* Journal of Yunan Normal University (Natural Sciences Edition) [J], 2014, 34(6): 56–61.
- [21] 崔祎赞, 熊夏青, 徐凯, 等. 稀有金属材料与工程[J], 2022, 51 (6): 2161–2166.
CUI Y Y, XIONG X Q, XU K, *et al.* Rare Metal Materials and Engineering [J], 2022, 51(6): 2161–2166.
- [22] NESTLER K, BÖTTGER-HILLER F, ADAMITZKI W, *et al.* Procedia CIRP [J], 2016, 42: 503–507.
- [23] ZEIDLER H, BOETTGER-HILLER F, EDELMANN J, *et al.* Procedia CIRP [J], 2016, 49: 83–87.
- [24] LIU Y, YANG D Z, HE S Y, *et al.* Materials Characterization [J], 2003, 50(4/5): 275–279.
- [25] 刘研蕊. 钛及钛合金表面纳米化及其表面组织性能的研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2006.

- LIU Y R. Surface Nanocrystallization of Titanium and Titanium Alloy and the Texture Properties of their Surface layers[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2006.
- [26] 孙汝剑, 李刘合, 朱颖. 稀有金属材料与工程[J], 2019, 48(2): 491-499.
- SUN R J, LI L H, ZHU Y. Rare Metal Materials and Engineering [J], 2019, 48(2): 491-499.
- [27] GENG Y, MEI X, WANG K, *et al.* Journal of Materials Engineering and Performance[J], 2018, 27: 4703-4713.
- [28] SHOGO T, SHOICHI K, HIROYUKI A, *et al.* Surface and Coatings Technology[J], 2019, 359: 476-484.
- [29] 王耀勋, 卫娟茹, 张聪惠, 等. 稀有金属[J], 2020, 44(5): 449-454.
- WANG Y M, WEI J R, ZHANG C H, *et al.* Chinese Journal of Rare Metals[J], 2020, 44(5): 449-454.
- [30] 刘亚鹏, 史志俊, 赵一昭, 等. 中国激光[J], 2020, 47(5): 371-378.
- LIU Y P, SHI Z J, ZHAO Y Z, *et al.* Chinese Journal of Lasers [J], 2020, 47(5): 371-378.
- [31] 代燕, 吴旋, 杨峰, 等. 中国表面工程[J], 2020, 33(2): 47-56.
- DAI Y, WU X, YANG F, *et al.* China Surface Engineering[J], 2020, 33(2): 47-56.
- [32] 冯勇, 杨闯, 严丽. 机械工程材料[J], 2021, 45(11): 43-46+90.
- FENG Y, YANG C, YAN L. Materials for Mechanical Engineering [J], 2021, 45(11): 43-46+90.
- [33] 赵福帅, 李永康, 毕永洁, 等. 热处理技术与装备[J], 2021, 42(4): 54-60.
- ZHAO F S, LI Y K, BI Y J, *et al.* Heat Treatment Technology and Equipment[J], 2021, 42(4): 54-60.
- [34] 郑少梅, 赵程. 青岛理工大学学报[J], 2011, 32(6): 100-103.
- ZHENG S M, ZHAO C. Journal of Qingdao Technological University [J], 2011, 32(6): 100-103.
- [35] 王汉. 空心阴极等离子体源渗碳 AISI 304L 奥氏体不锈钢工艺研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2018.
- WANG H. Study on the Process of Hollow Cathode Plasma Source Carburizing AISI 304L Austenitic Stainless Steel[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2018.
- [36] 陈小虎. Cr, Nb 和 Zr 离子注入 TC18 钛合金表面结构及性能研究 [D]. 南京: 南京航空航天大学, 2021.
- CEHN X H. Structures and Properties of TC18 after Cr, Nb and Zr Implantation[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2021.
- [37] DENG B, TAO Y, HU Z J. Applied Surface Science[J], 2013, 284: 405-411.
- [38] 王艳, 周仲荣. 中国机械工程[J], 2010, 21(10): 1214-1217.
- WANG Y, ZHOU Z R. Chinese Mechanical Engineering Society[J], 2010, 21(10): 1214-1217.
- [39] 陈道明. Ti6Al4V 合金氮/氟离子复合注入层结构和性能研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2012.
- CHEN D M. Structure and Property Study Bynitrogen and Fluoride Plasma Basedion Implantation on Ti6Al4V Alloy[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2012.
- [40] 冷崇燕. Ta 和 Ag 离子注入 Ti6Al4V 合金表面改性研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2008.
- LENG C Y. Surface Modification Study of Ta and Ag Ion Implantation Ti6Al4V Alloys[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2008.
- [41] LI Q B, YANG W B, LIU C C, *et al.* Surface and Coatings Technology[J], 2017, 316: 162-170.
- [42] 张学鹏. 双极性脉冲微弧氧化电源研制及铝合金处理工艺研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2006.
- ZHANG X P. Development of Bipolar microarc Oxidation Power Supply and Surface Modification of Aluminum Alloy[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2006.
- [43] SHOKOUHFAR M, ALLAHKARAM S R. Surface and Coatings Technology[J], 2017, 309: 767-778.
- [44] 董凯辉, 宋影伟, 韩恩厚. 表面技术[J], 2021, 50(7): 57-65.
- DONG K H, SONG Y W, HAN E H. Surface Technology [J], 2021, 50(7): 57-65.
- [45] 付颖, 张艳, 包星宇, 等. 中国腐蚀与防护学报[J], 2018, 38(2): 117-123.
- FU Y, ZHANG Y, BAO X Y, *et al.* Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection[J], 2018, 38(2): 117-123.
- [46] TAO X W, YAO Z J, LUO X X. Journal of Alloys and Compounds [J], 2017, 718: 126-133.
- [47] 杜云峰, 朱晓刚, 孙志杰. 今日财富[J], 2011(11): 331.
- DU Y F, ZHU X G, SUN Z J. Fortune Today[J], 2011(11): 331.
- [48] 尚长沛, 张松泓, 张家瑞. 电镀与环保[J], 2019, 39(4): 7-9.
- SHANG C P, ZHANG S H, ZHANG J R. Electroplating & Pollution Control[J], 2019, 39(4): 7-9.
- [49] 李成龙, 詹华, 刘吉飞, 等. 电镀与涂饰[J], 2020, 39(20): 1381-1385.
- LI C L, ZHAN H, LIU J F, *et al.* Electroplating & Finishing[J], 2020, 39(20): 1381-1385.
- [50] 邢艳辉. 机械研究与应用[J], 2018, 31(6): 41-46.
- XING Y H. Mechanical Research & Application[J], 2018, 31(6): 41-46.
- [51] 王少鹏, 李争显, 杜继红. 表面技术[J], 2013, 42(5): 93-97+111.
- WANG S P, LI Z X, DU J H. Surface Technology[J], 2013, 42(5): 93-97+111.
- [52] 高名传, 张永法, 陈同舟. 中国铝业[J], 2020, 44(1): 34-36.
- GAO M C, ZHANG Y F, CHEN T Z. China Molybdenum Industry [J], 2020, 44(1): 34-36.
- [53] 李兆峰, 程德彬, 蒋鹏, 等. 润滑与密封[J], 2011(11): 99-102.

- LI Z F, CHENG D B, JIANG P, *et al.* Lubrication & Sealing[J], 2011(11): 99-102.
- [54] SATHISH S, GEETHA M, ARUNA S T, *et al.* Wear[J], 2011, 271(5/6): 934-941.
- [55] 陈琳, 张三平, 周学杰. 四川化工[J], 2004(1): 43-45.
CHEN L, ZHANG S P, ZHOU X J. Sichuan Chemical Industry[J], 2004(1): 43-45.
- [56] 李勇, 王秋林, 周青, 等. 成都航空职业技术学院学报[J], 2021, 37(2): 63-65+88.
LI Y, WANG Q L, ZHOU Q, *et al.* Journal of Chengdu Aeronautic Polytechnic[J], 2021, 37(2): 63-65+88.
- [57] WENG F, YU H J, CHEN C Z, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2015, 650: 174-184.
- [58] 王勇刚, 刘和剑, 回丽, 等. 材料工程[J], 2019, 47(5): 72-78.
WANG Y G, LIU H J, HUI L, *et al.* Journal of Materials Engineering[J], 2019, 47(5): 72-78.
- [59] 刘秀波, 周仲炎, 翟永杰, 等. 材料工程[J], 2018, 46(5): 79-85.
LIU X B, ZHOU Z Y, ZHAI Y J, *et al.* Journal of Materials Engineering[J], 2018, 46(5): 79-85.
- [60] 潘晓龙, 刘啸锋, 王少鹏. 钛工业进展[J], 2013, 30(5): 31-34.
PAN X L, LIU X F, WANG S P. Titanium Industry Progress[J], 2013, 30(5): 31-34.
- [61] 严军, 宓保森, 汪宏斌, 等. 上海金属[J], 2019, 41(6): 8-12+18.
YAN J, MI B S, WANG H B, *et al.* Shanghai Metals[J], 2019, 41(6): 8-12+18.
- [62] 谭宇佳. 钛合金表面磁控溅射 TiZrN 涂层的制备及其性能研究[D]. 西安: 西安理工大学, 2022.
TAN Y J. Preparation and Properties of TiZrN Coatings Ontitanium Alloy by Magnetron Sputtering[D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2022.
- [63] DU D X, LIU D X, YE Z Y, *et al.* Applied Surface Science[J], 2014, 313: 462-469.
- [64] 林松盛, 代明江, 侯惠君, 等. 摩擦学学报[J], 2007, 27(4): 382-386.
LIN S S, DAI M J, HOU H J, *et al.* Tribology[J], 2007, 27(4): 382-386.
- [65] 吴献斌. 冶金管理[J], 2021(11): 38-39.
WU X B. Metallurgical Management[J], 2021(11): 38-39.
- [66] 夏成宝, 王东峰, 陈名华. 新技术新工艺[J], 2011(2): 77-79.
XIA C B, WANG D F, CHEN M H. New Technologies & New Processes[J], 2011(2): 77-79.
- [67] 石天乐. TC4 钛合金微弧氧化黑色膜的制备工艺及性能研究[D]. 西安: 长安大学, 2019.
SHI T L. Preparation Process and Properties of TC4 Titanium Alloy Micro-Arc Oxidation Black Film[D]. Xi'an: Chang'an University, 2019.
- [68] 李坤, 曹生珠, 张晓宇, 等. 表面技术[J], 2018, 47(5): 39-42.
LI K, CAO S Z, ZHANG X Y, *et al.* Surface Technology[J], 2018, 47(5): 39-42.
- [69] 杨哲龙, 张景双, 钱新民, 等. 材料保护[J], 1989, 22(7): 11-14.
YANG Z L, ZHANG J S, QIAN X M, *et al.* Material Protection[J], 1989, 22(7): 11-14.
- [70] 徐照英, 张腾飞, 苏永要, 等. 真空科学与技术学报[J], 2020, 40(8): 734-740.
XU Z Y, ZHANG T F, SU Y Y, *et al.* Chinese Journal of Vacuum Science and Technology[J], 2020, 40(8): 734-740.
- [71] 王艳君. 仿生光滑钛合金表面的制备及其防污耐蚀行为研究[D]. 宁波: 中国科学院大学(中国科学院宁波材料技术与工程研究所), 2021.
WANG Y J. Anti-Fouling and Corrosion-Resistance Performance of Bionic Slippery Surface Fabricated on Titanium Alloys[D]. Ningbo: University of Chinese Academy of Sciences (Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences), 2021.
- [72] 施远驰. 医用钛合金 Ti-6Al-4V 磁控溅射 Ti-Nb 表面改性[D]. 杭州: 中国计量大学, 2015.
SHI Y C. The Ti-Nb Modified Layers on Ti-6Al-4V Biomedical Titanium Alloys Prepared by Magnetron Sputtering[D]. Hangzhou: China Jiliang University, 2015.
- [73] 张晓云, 汤智慧, 孙志华, 等. 材料工程[J], 2010(11): 74-78.
ZHANG X Y, TANG Z H, SUN Z H, *et al.* Journal of Materials Engineering[J], 2010(11): 74-78.
- [74] 党超群, 白雪冰, 李金龙. 摩擦学学报[J], 2017, 37(1): 1-10.
DANG C Q, BAI X B, LI J L. Tribology[J], 2017, 37(1): 1-10.

(编辑 吴 锐)