模拟体液中医用钛合金阳极氧化膜的摩擦行为

王烨[1]，陈晨[1]，朱晓清[1]，宋瑞宏[1,2]，上官芸娟[1]

（1.常州大学 机械与轨道交通学院，江苏 常州 213164；
2.常州市模具先进制造技术研究重点实验室，江苏 常州 213164）

摘要：目的 在 TC4 钛合金表面获得阳极氧化膜，分析阳极氧化膜膜厚随电压变化的规律，探讨阳极氧化膜在模拟体液中的摩擦性能。**方法** 用强硫酸型溶液作为电解液，利用氧化还原反应，用自制的设备在 TC4 钛合金表面以不同的电压进行阳极氧化，在试样表面制得颜色各异的氧化膜。使用多功能材料 CFT–1 型表面综合性能测试仪，对阳极氧化膜在模拟体液中进行摩擦性能测试。**结果** 阳极电压从 15 V 增大到 100 V，氧化膜厚度从 6.2 μm 增大到 28.4 μm，平均摩擦因数先增大后减小。电压升高，Rutile TiO_2 在阳极氧化膜的含量不断提高。氧化膜在模拟体液中的摩擦行为分为 3 个过程，第一阶段，各种电压的 TC4 合金氧化膜均在前 5 min 完成短时跑和；第二阶段，摩擦因数震荡上升，随着电压的升高，氧化膜磨粒磨损加剧，局部出现剥落，75 V 的剥落最大，100 V 的磨痕比较平整；第三阶段，摩擦因数再次爬升，15、35、60 V 出现在 36 min 时，75 V 出现在 40 min 时，100 V 在 48 min 时，阳极氧化膜被磨穿。**结论** 氧化膜的颜色、耐磨性、物相及表面形貌受电压影响。钛合金阳极氧化膜在模拟体液中耐磨性良好，磨损类型为磨粒磨损。

关键词：TC4 钛合金；电压；强硫酸型溶液；阳极氧化；摩擦

中图分类号：TH117；TG174 **文献标识码：**A **文章编号：**1001-3660(2022)09-0113-07

DOI：10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2022.09.011

扫码查看文章讲解

Tribological Behavior of Anodic Oxide Film on Titanium Alloy in Simulated Body Fluid

WANG Ye[1], CHEN Chen[1], ZHU Xiao-qing[1], SONG Rui-hong[1,2], SHANGGUAN Yun-juan[1]

(1. School of Mechanical Engineering and Rail Transit, Changzhou University, Jiangsu Changzhou 213164, China;
2. Changzhou High Technology Research Key Laboratory of Mould Advanced Manufacturing, Jiangsu Changzhou 213164, China)

ABSTRACT: Titanium alloy has been widely used in aerospace, weapon equipment, medical and other fields because of its good corrosion resistance, light weight and high specific strength. TC4 titanium alloy has good biocompatibility and unique shape memory and hyperelasticity. Its elastic modulus is closest to the elastic modulus of human bone among the existing biological

收稿日期：2021–05–28；**修订日期：**2021–12–29

Received：2021-05-28；**Revised：**2021-12-29

基金项目：2019 年常州市模具先进制造高技术研究重点实验室开放基金（2019–03）；泗洪县重点科技研发计划–产业前瞻与共性关键技术（H201805）

Fund：Open Fund of Changzhou High Technology Research Key Laboratory of Mould Advanced Manufacturing in 2019 (2019-03); Key Technology Research and Development Program of Sihong County-industry Outlook and Common Key Technology (H201805)

作者简介：王烨（1986—），男，硕士，高级工程师，主要研究方向为金属材料表面工程。

Biography：WANG Ye(1986-), Male, Master, Engineer, Research focus: metal materials surface engineering.

通讯作者：宋瑞宏（1969—），男，硕士，教授，主要研究方向为金属材料表面工程。

Corresponding author：SONG Rui-hong (1969-), Male, Master, Professor, Research focus: metal materials surface engineering.

引文格式：王烨，陈晨，朱晓清，等. 模拟体液中医用钛合金阳极氧化膜的摩擦行为[J]. 表面技术, 2022, 51(9): 113-119.

WANG Ye, CHEN Chen, ZHU Xiao-qing, et al. Tribological Behavior of Anodic Oxide Film on Titanium Alloy in Simulated Body Fluid[J]. Surface Technology, 2022, 51(9): 113-119.

alloy materials. It has been widely used in human hard tissue repair operations such as artificial joint, bone repair, broken bone joint and so on. The main research content of this experiment is to obtain anodic oxide film on the surface of TC4 titanium alloy, analyze the variation law of anodic oxide film thickness with voltage, and explore the friction performance of anodic oxide film in simulated body fluid.

The anodizing experiment adopts a self-made oxidation device, which is mainly composed of constant voltage and constant current MP2002D power supply, electrolytic cell, stirring system and cooling system. The self-made electrolyte consists of sulfuric acid, phosphoric acid, hydrofluoric acid and deionized water in a specific proportion. The anodic oxidation is carried out in the self-made electrolytic solution. The anode is made of TC4 medical titanium alloy, and the cathode is made of stainless steel plate. The distance between the two poles is maintained at more than 5 cm. The pulse voltage is applied with 15 V, 35 V, 60 V, 75 V and 100 V respectively, and the pulse frequency is 550 Hz. The temperature of the electrolytic solution is maintained at 20 ℃ through the cooling device for 3 min. The oxide films of different colors are obtained by sampling. XRD and SEM experiments were used to analyze the phase structure, film thickness and microstructure of the anodic oxide film. The friction properties of the anodic oxide film in simulated body fluid were tested by CFT-1 surface comprehensive performance tester.

The experimental results show that the thickening rate of anodic oxide film of titanium alloy is gradually uneven with the increase of voltage, β Phase titanium gradually becomes bald and fades, α The pit becomes more and more obvious, resulting in β Phase harmony α The pore size of the oxide film increases with the change of phase concavity and convexity; When the anode voltage increases from 15 V to 100 V, the oxide film thickness increases from 6.2 μm increased to 28.4 μm. At the same time, through the phase analysis experiment, it is found that the content of rutile TiO_2 in the anodic oxide film increases continuously with the increase of voltage, which shows excellent properties in hardness, density and dielectric constant; Therefore, with the increase of voltage, the anodic oxide film will have better surface properties. Through the friction experiment, it is found that the friction behavior of oxide film in simulated body fluid is divided into three processes. In the first stage, TC4 alloy oxide film with various voltages completed short-time running and running in the first 5 minutes. In the second stage, the friction coefficient fluctuates and rises. With the increase of voltage, the wear of oxide film abrasive particles intensifies, and local spalling occurs. The spalling of 75 V is the largest, and the wear mark of 100 V is relatively flat. In the third stage, the oxide film friction coefficient of each voltage climbs again at different times, 15 V, 35 V and 60 V at 36 min, 75 V at 40 min and 100 V at 48 min. At this time, the anodic oxide film is worn through.

The anode voltage will affect the color, thickness, surface morphology, phase and wear resistance of the oxide film. The higher the voltage, the darker the color, the higher the thickness and the stronger the wear resistance of the oxide film. The results of friction in simulated body fluid show that with the increase of anode voltage, the friction coefficient of oxide film first increases and then decreases; The anodic oxide film of titanium alloy has good wear resistance in simulated body fluid, and the wear type is abrasive wear.

KEY WORDS: TC4 titanium alloy; voltage; modulation of strong acid solution; anodic oxidation; corrosion friction

钛合金的耐蚀性好、质轻、比强度高[1-2]，在航空航天、武器装备、医疗等领域已经广泛运用。人体骨骼的弹性模量、泊松比与医用钛合金 TC4 相对于其他金属最为相近，医用钛合金还有良好的生物相容性，“变态温度”较低，且具有良好的常温记忆能力[3-4]，体温下即可恢复记忆。这些性能决定了 TC4 在人体植入、人工关节替代、弥合断骨、修复骨骼上有了广泛应用[5-6]。TC4 钛合金切削时易发生滑移、位错环堆积，造成加工硬化，剪切抗力降低，耐磨性较差[7]。同时，Ti 原子的电负性小，性能活泼，电离势较小，耐腐蚀性差[8]。将钛合金植入人体，材料与人体骨骼等硬化组织直接接触，周围充斥体液，钛合金外层电子容易丢失，溶出金属离子，对体液和人的生物组织产生影响，离子浓度增大，加速钛合金腐蚀，易造成钛合金提前失效，腐蚀液侵入人体细胞，引起病理危害[9-10]。因此，研究体液中 TC4 合金的耐磨性能有着迫切的实用需求。阳极氧化医用钛合金 TC4，在 TC4 表面制备氧化膜，制备工艺简单，实用价值突出，一方面 TC4 基材能较好地结合阳极氧化膜，抗磨损性和耐蚀性均有效提高[11-12]；另一方面氧化膜是成纤维型，起伏不断，迷宫状的多孔结构，这和骨细胞排列方式相识，有利于 TC4 合金与骨骼等硬化组织的结合[13-14]。调整酸性溶液配比和试验条件，控制多孔的结构形态和尺寸大小，对钛合金表面性能进行改进，医学界的研究人员给予极高关注，硬化组织替代应用潜力巨大，多孔机构控制的学术价值较大。

本文配制了一种强硫酸型溶液作为电解液，自制了阳极氧化设备，利用氧化还原反应，在钛合金板表面制备了一层起伏不断、纤维型连接、迷宫状的多孔氧化膜。不同电压下，制得氧化膜色彩鲜亮，颜色各异，研究不同阳极电压下 TC4 合金阳极氧化膜微观组织演变，探讨电压不同的条件下，制成的阳极氧化膜在 Hank's 模拟体液中的摩擦行为。

1　试验

1.1　医用钛合金阳极氧化

本文以医用（α+β）双相新型钛合金 TC4（Ti–6Al–4V）为基体，其化学成分如表 1 所示。试样制备，取一医用钛合金板材，人工打磨，电火花线切割试样，抛光后，完成若干 10 mm×10 mm×5 mm 的小试样，小试样必须镜面无划痕。试样经丙酮超声清洗、电解水冲洗、干燥后备用。试验装置是自制氧化装置，主要由无刷搅拌、电解液槽和冷却系统组成。自制电解液由硫酸、磷酸、氢氟酸、去离子水按特定比例组成。

表 1　医用 TC4 钛合金成分表
Tab.1 Chemical composition of TC4

wt.%

Ti	Al	V	Fe	O	C	H	N
Bal.	6.0	3.9	0.2	0.16	0.01	0.005	0.01

在自制的电解溶液中进行阳极氧化，恒压恒流 MP2002D 电源阳极连接 TC4 医用钛合金，阴极连接不锈钢板材，通过固定装置使两级间距为 6 cm，脉冲电压分别为 15、35、60、75、100 V，脉冲频率为 550 Hz，通过冷却装置保持电解液温度为 20 ℃，处理时间为 3 min，取样得到不同色泽的氧化膜。

1.2　氧化膜形貌和物相分析

用肉眼观察氧化膜的颜色。使用 MCW–2000B 型（涡流）涂层测厚仪，测量阳极氧化膜厚度。使用 SUPRA–55 型扫描电镜，表征阳极氧化膜的微观组织形貌，观测阳极氧化膜在模拟体液中摩擦磨损后的磨痕形貌，检测其元素分布。使用 Smartlab9 型 X 射线衍射仪，测定阳极氧化膜物相的组成，调试设备参数为：功率 6 kW，扫描速度 30 (°)/min，开始狭缝 *DS*=1°，对应阵列探测器 *RS*=0.3 mm。

1.3　氧化膜形貌和物相分析腐蚀摩擦试验

腐蚀摩擦试验全程浸在模拟体液中。表 2 是模拟体液的成分配比。试验设备为多功能材料 CFT–1 型表面综合性能测试仪。采用 ϕ4 mm 的 Si_3N_4 陶瓷球作对磨球，载荷为 300 N，电机转速为 3 r/mm，时间 1 h。在试验机往复托盘上放置自制的容器，其内放置模拟体液，把对磨球和试样浸没其中，进行室温球–平面接触的往复型摩擦磨损试验。采用 JSM6460 型扫描电镜对 TC4 阳极氧化膜的磨痕围观组织形貌进行观测。

表 2　Hank's 模拟体液成分
Tab.2 Compositions of Hank's simulated body fluid

g/L

NaCl	KCl	$MgSO_4·7H_2O$	$CaCl_2$	$MgCl_2·6H_2O$	$NaHCO_3$	Na_2HPO_4	KH_2PO_4	Glucose
8	0.4	0.06	0.14	0.1	0.35	0.06	0.06	1

2　结果与讨论

2.1　电压对氧化膜颜色及膜厚的影响

图 1 为由同一种自制的电解液在 0~100 V 中间隔 15~20 V 取 5 种不同电压制成的 TC4 合金阳极氧化膜。如果电压间隔较少，颜色区别不明显。宏观上可以看到 5 种电压制备的氧化膜，颜色各异，变化明显，表面光滑。

由图 1 可知，工作电压在 0~100 V 时，伴随电压的增加，氧化膜的表面，每隔 20 V，色彩有显著区别。在氧化膜表面等距位置选取 5 个点进行检测，测量膜厚。如表 3 所示，得到阳极氧化膜 5 个测量位置的平均值。说明如果电解液不变，阳极氧化 TC4 合金制得氧化膜，伴随电压的增加，氧化膜增厚。根据薄膜干涉原理，氧化膜的厚度决定其自身的色彩[14-15]，从

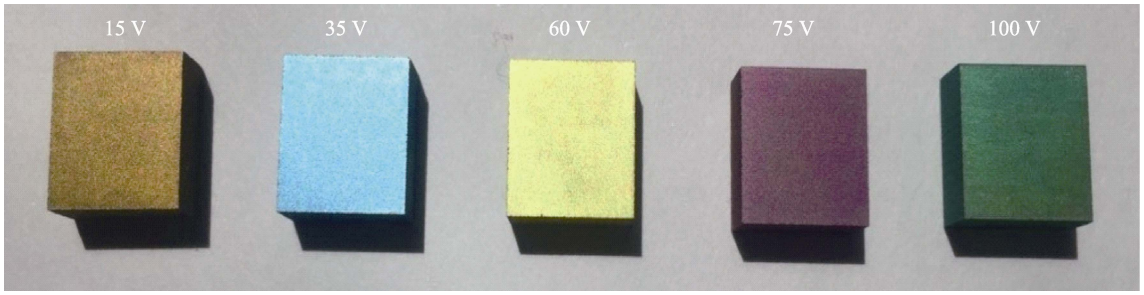


图 1　不同电压制备的 TC4 阳极氧化膜照片
Fig.1 Photos of oxidation film on TC4 titanium alloy at different voltages

15~100 V 制备的试样，颜色变暗，逐渐成深色，变化显著，证明了氧化膜颜色是随膜均匀增厚而变化[16]。

表 3　TC4 钛合金氧化膜厚度受电压的影响
Tab.3 Eletric voltages on thicknesses of oxidation film on TC4 titanium alloy

μm

15 V	35 V	60 V	75 V	100 V
6.2	8.4	14.1	18.7	28.4

2.2　电压对氧化膜表面形貌及物相的影响

由图 2 所知，5 种电压所得的阳极氧化膜表面形貌清晰，均见等轴面六方晶系 α 相+立方晶系 β 相组织（β 相板条状条纹，即图中的白色凸起），说明阳极氧化膜透明。电压促进钛在酸性溶液中的腐蚀，随着电压的升高，而 β 相的耐腐蚀性优于 α 相，局部 α 相优先氧化，造成 β 相逐渐变粗增大，生成的氧化物覆盖在白色条纹 β 相上，氧化物在两相中的溶解度不同，在 β 相周围形成富集，成韧窝状凝结，凝结面积随电压不断增大，导致阳极氧化膜增厚的速度逐渐不均匀，β 相逐渐变秃而淡化，α 相上凹坑愈加明显。阳极氧化后，试样表面均形成起伏不断、纤维型规则相连、成迷宫状的多孔结构的氧化膜[17-18]。随着电压的增大，β 相和 α 相凹凸变化也愈加明显，生成的氧化膜的孔径也不断增大[19]。

图 3 是阳极氧化膜层的 X 射线衍射分析结果。15~60 V 时阳极氧化膜膜层 XRD 物相分析结果没有发现钛氧化物的衍射峰。这是因为阳极氧化膜膜层比较薄且透明，被 X 射线直接穿透，射线直达 TC4 基体，因而出现 TC4 的衍射峰。75、100 V 时阳极氧化膜膜层 XRD 物相分析结果除了有基材的衍射峰，膜层中出现了锐钛矿型 TiO_2（Anatase）和金红石型 TiO_2（Rutile）。说明金红石型 TiO_2（Rutile）和锐钛矿型 TiO_2（Anatase）是 5 种电压阳极氧化生成的膜的主要成分。锐钛矿型 TiO_2（Anatase）的 X 射线衍射峰没变，金红石型 TiO_2（Rutile）的 X 射线衍射峰变强，同时 α–Ti 和 β–Ti 的衍射峰减弱，表明增大阳极电压，Rutile TiO_2 在阳极氧化膜的含量不断提高。在结构上，Rutile TiO_2 比 Anatase TiO_2 稳定，前者的硬度、密度、介电常数都优于后者[20-21]，因此电压升高，阳极氧化膜会有更好的表面性能[22-23]。

2.3　电压对氧化膜腐蚀耐磨性的影响

由图 4a 可知氧化膜的摩擦因数曲线大致可分为 3 个阶段。

第一阶段，对磨球与阳极氧化膜跑合，各种电压的 TC4 合金氧化膜均在前 5 min 完成短时跑和，在此阶段，两表面间少量的微凸体相接触，阳极氧化膜起到一定的减摩作用[24]，摩擦因数较小。

第二阶段，摩擦发生在氧化膜与对磨球之间，摩擦因数明显爬升，经过数个微动循环，摩擦因数逐渐增大，在 10 min 左右，达到稳定，由于摩擦力只是单向往复运动，模拟体液中在对磨球和阳极氧化膜接触面形成的润滑膜，润滑磨损面和阻隔磨削。多孔氧化膜与对磨球的接触面凹凸接触。由图 2 可知，阳极氧化膜表面有白色凸起构成孔边，模拟体液充塞在周边，摩擦过程中，在孔凹和孔边部位，分别形成流体润滑和边界润滑，孔凹表面形成体液膜层，凸起处形成黏着，多孔氧化膜的连续性使摩擦力发生往复变化，两者产生总的摩擦力，多孔结构使体液膜层的润滑效果明显，摩擦因数较低。随着磨损过程的进行，凸起逐渐遭到破坏，对磨球和氧化膜在接触区产生大量磨屑，磨屑填充孔，凹陷处逐渐填满，体液溢出，固液两相流速不同，大部分磨屑未随体液介质溢出，

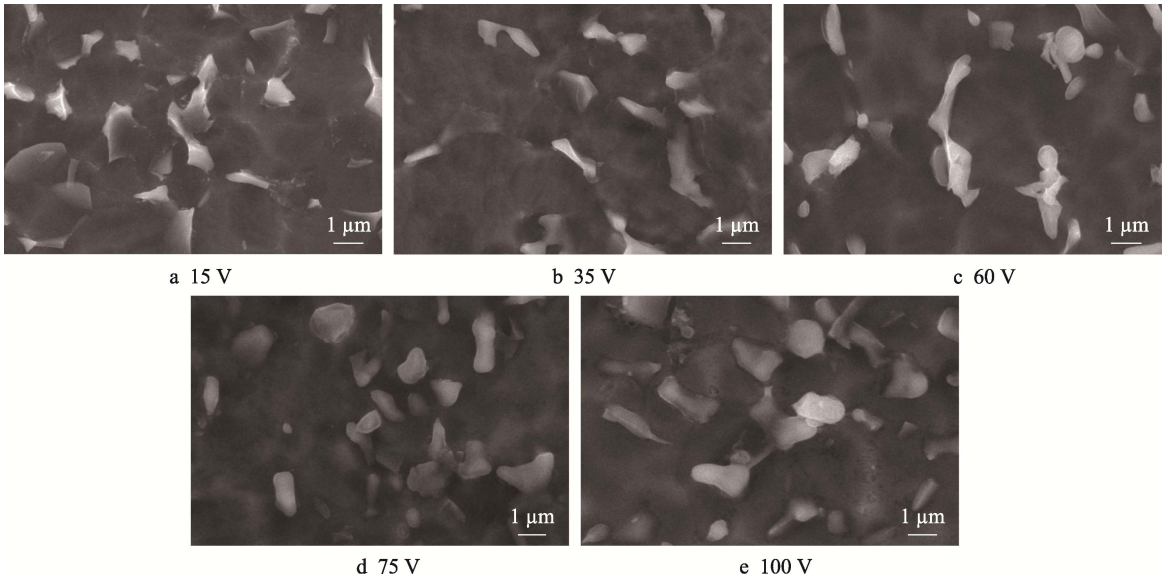


图 2　阳极氧化膜的扫描电镜照片
Fig.2 SEM photos of anodic oxidation film on TC4 titanium alloy at different volta

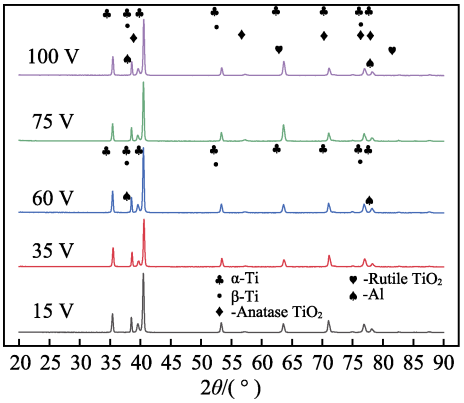


图 3　阳极氧化膜的 XRD 分析

Fig.3 XRD analysis of anodic oxidation film on TC4 titanium alloy at different voltage

造成接触区面积增大，磨屑堆积，从而加剧磨粒磨损，所以在第二阶段，摩擦因数震荡中略有上升。结合表 3、图 2 和图 5a—c 可知，电压较小时，阳极氧化膜较薄，阳极氧化膜表面白色凸起小而疏散，导致不能很好地贴合对磨球，因而造成剧烈波动的摩擦因数。由图 5d 可见，75 V 试样磨痕不连贯，出现的金红石型 TiO_2 加大了磨粒磨损，局部出现剥落，说明磨损表面接触不好，耐磨性较差。由图 5e 可见，100 V 的磨痕比较平整，也没有出现剥落。电压的提升，氧化膜越来越厚，使基材发生固溶强化，增强了耐磨性。此外，出现的金红石型 TiO_2 组织更加细密[25]，且有平整性良好的表面，提高了氧化膜的耐磨性能，进而在摩擦过程中表现出良好的耐磨性。

第三阶段，摩擦因数再次爬升，氧化膜被磨穿，此阶段摩擦发生在钛合金基材与对磨球之间，摩擦因数增大，反映氧化膜在模拟体液中的耐磨性优于基材。15、35、60 V 出现在 36 min 时，75 V 出现在 40 min 时，阳极氧化膜被磨穿，2 种氧化膜的黏着作用不同，在 β 相钛周边富集不均匀，造成局部剥落，在对磨球往复剪切和重力挤压作用下氧化膜受到破坏，对磨球到达 TC4 合金表面，钛合金和对磨球接触面有大量磨粒，直接接触面小，应力变大，造成 TC4 合金局部塑性变形，对磨球和钛合金接触点处发生“焊合”[26]，开始发生黏着磨损，随着时间的推移，趋势增大，摩擦因数也逐渐震荡上升。而在 48 min 时，100 V 样品的摩擦因数震荡上升到最大，高台跳水，后继续震荡上升，这时“焊合”点被磨削切断，堆积的磨屑被微动转移，填充或被体液带走。整个磨损成一个局部塑性变形—黏着焊合—焊合点断裂—再变形再黏着的反复状态，造成摩擦因数像锯齿形的震荡波动状态。

由图 4b 可知平均摩擦因数随电压的增大呈现先升后降的趋势。15~75 V 电压，表面粗糙度逐渐增大，膜层厚度增大，固液两相流速不同，磨屑堆积不能及时随液体微动转移，造成接触区堆集，加剧了磨粒磨损，造成氧化膜与对磨球的直接接触面减小，平均摩擦因数逐渐增大；随着电压增大，膜厚也增大，膜平均摩擦因数在试验中明显优于基材，厚度的增加使得 100 V 试样的磨穿时间延后，直到 55 min 才被磨穿，平均摩擦因数较小。

2.4　磨损形貌及磨损机制分析

图 5 为不同电压下 TC4 钛合金阳极氧化膜在模拟体液中腐蚀摩擦的微观形貌。在模拟体液中，氧化膜表面均分布着沿磨损方向的犁沟，磨损斑周边都有磨屑，对磨球的挤压，造成磨屑堆积，磨粒磨损特征明显。采用表面综合性能测试仪做往复摩擦，摩擦力由配重块提供，对磨杆较长，要往复移动，会发生弹性形变，造成位移幅的真实值小于设定值，对磨杆往复的弹性变形使 TC4 塑性形变加剧，造成黏着磨损。随着氧化膜的完整性被破坏，多孔氧化膜和对磨球接触区变得凹凸不平，体液膜层和凸起条纹与对磨球往复接触，凸起条纹和对磨球发生黏着咬合，撕裂剥落，形成小凹坑。如图 5d 所示，脱落的氧化物磨屑推挤在接触面周围，在磨削过程中充当磨粒，沿对磨杆往复方向，在摩擦表面形成长宽不一的犁沟。在配重块重力挤压下和对磨球往复切剪作用下，模拟体液中，

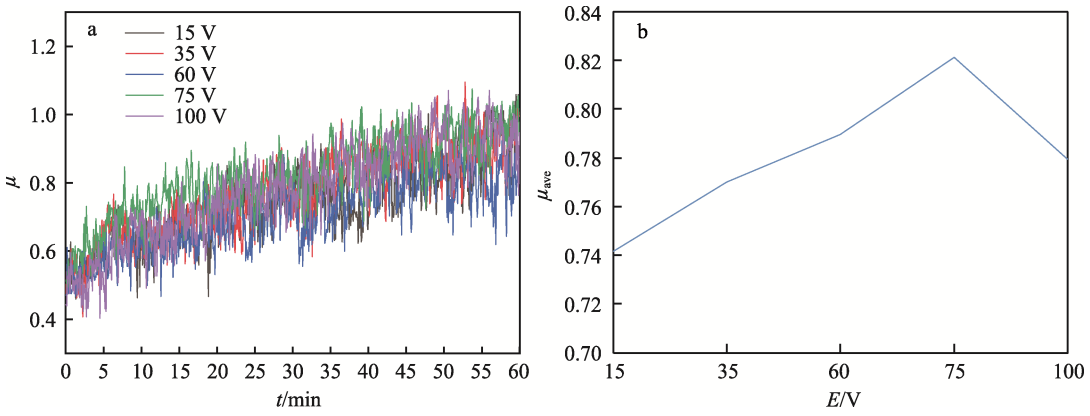


图 4　随时间变化的摩擦因数曲线（a）和随电压变化的平均摩擦因数曲线（b）

Fig.4 The variation curve of the friction coefficient with time (a), the variation curve of the average friction coefficient with voltage (b)

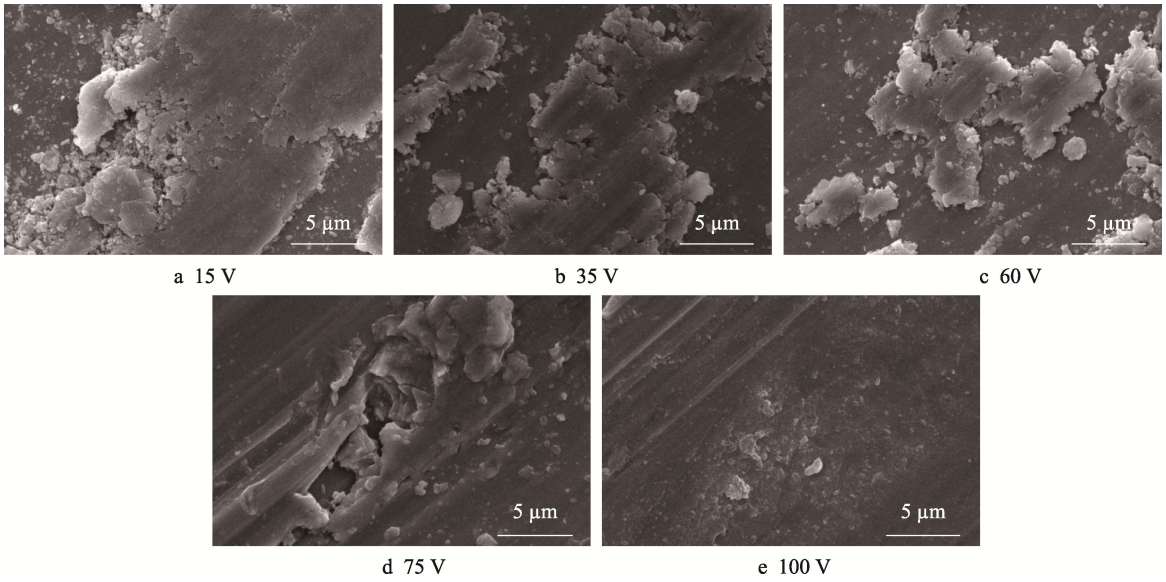


图 5　阳极氧化膜磨痕的扫描电镜照片
Fig.5 SEM photos of wear mark of anodic oxide film

磨损表面可见磨屑成鳞片状脱落、凹坑成韧窝状且深浅不一、犁削痕迹不规则。如图 5a—c 所示，对磨球对氧化膜施加往复载荷，在切剪作用下，TC4 合金和氧化膜内部压、拉应力造成 2 种应变，成周期性快速交替状态，造成氧化膜表面与基材表面低周疲劳，随着往复次数的增加，磨损面和结合面出现疲劳裂纹，2 种疲劳裂纹交汇的地方疲劳加剧，造成磨损面出现鳞状剥落和韧窝点蚀，黏着磨损和磨粒磨损是 15~60 V 试样的主要磨损机理。在模拟体液形成的磨损斑宽而圆，表面主要为长宽不同、分布不均的犁沟，见图 5d、图 7e，磨粒磨损和犁沟磨损是 75~100 V 试样的主要磨损机理。由表 4 可知，5 种电压的氧化膜磨损面经 EDS 能谱分析，发现表面主要含有 Ti、Al，说明 TC4 合金在模拟体液中未发生腐蚀摩擦。

表 4　阳极氧化膜腐蚀摩擦后磨痕处的 EDS
Tab.4 Chemical composition at the abrasion mark after anodic oxidation film corrosion and friction

wt.%

Sample	Ti	Al
15 V	95	5
35 V	95.21	4.79
60 V	95	5
75 V	95.08	4.92
100 V	94.99	5.01

3　结论

1）工作电压在 15~100 V 时，间隔 15~20 V 取 5 种不同电压制备成阳极氧化膜，宏观上可以看到 5 种电压制备的氧化膜，颜色各异，变化明显，表面光滑。

2）经阳极氧化，TC4 合金表面形成表面起伏、结构连续的氧化膜。电压从 15 V 增大到 100 V，氧化膜厚度从 6.2 μm 增大到 28.4 μm。

3）在模拟体液中的摩擦结果表明，随阳极电压的增大，氧化膜的摩擦因数先变大后变小。

4）氧化膜在模拟体液中的摩擦行为分为 3 个过程。第一阶段，对磨球与阳极氧化膜跑合，摩擦因数较小。第二阶段，摩擦因数震荡上升。电压的提升，氧化膜越来越厚，100 V 时基材发生固溶强化，增强了耐磨性。此外，电压的提升促使金红石型 TiO_2 组织更加细密，提高了氧化膜的耐磨性能。第三阶段，摩擦因数再次爬升， 5、35、60 V 出现在 36 min 时，75 V 出现在 40 min 时，100 V 出现在 55 min 时，氧化膜被磨穿，随着电压增大，膜厚也增大，膜的平均摩擦因数明显小于第三阶段，说明膜的耐磨性优于基材。在模拟体液中钛合金阳极氧化膜的耐磨性良好，TC4 合金在模拟体液中未发生腐蚀摩擦。

参考文献：

[1] 许明方, 陈玉华, 陈伟, 等. Ti-6Al-4V 组织相变研究进展[J]. 精密成形工程, 2020, 12(2): 93-97.
XU Ming-fang, CHEN Yu-hua, CHEN Wei, et al. Research Progress of Ti-6Al-4V Phase Transition[J]. Journal of Netshape Forming Engineering, 2020, 12(2): 93-97.

[2] 孔祥确, 金学军, 刘剑楠. 医用镍钛合金的阳极氧化表面改性研究[J]. 功能材料, 2016, 47(1): 1007-1011.
KONG Xiang-que, JIN Xue-jun, LIU Jian-nan. Preparation of Interconnected Porous Oxide Layer on NiTi Alloys[J]. Journal of Functional Materials, 2016, 47(1): 1007-1011.

[3] MANJAIAH M, LAUBSCHER R F. Effect of Anodizing

on Surface Integrity of Grade 4 Titanium for Biomedical Applications[J]. Surface and Coatings Technology, 2017, 310: 263-272.

[4] KOIZUMI H, TAKEUCHI Y, IMAI H, et al. Application of Titanium and Titanium Alloys to Fixed Dental Prostheses[J]. Journal of Prosthodontic Research, 2019, 63(3): 266-270.

[5] 严继康, 杨钢, 唐婉霞, 等. 阳极氧化电压对钛合金 TC4 阳极氧化 TiO_2 膜层表面的影响[J]. 材料研究学报, 2015, 29(12): 895-903.
YAN Ji-kang, YANG Gang, TANG Wan-xia, et al. Effect of Applied Voltage on Performance of Anodic Oxidation Films of TiO_2 on TC4 Alloy[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2015, 29(12): 895-903.

[6] ZHANG Lai-chang, LIU Yu-jing, LI Shu-jun, et al. Additive Manufacturing of Titanium Alloys by Electron Beam Melting: A Review[J]. Advanced Engineering Materials, 2018, 20(5): 1700842.

[7] 刘明辉, 翁端, 蔡健平, 等. 钛合金耐磨阳极氧化膜层结构和性能研究[J]. 材料工程, 2009, 37(12): 72-74, 79.
LIU Ming-hui, WENG Duan, CAI Jian-ping, et al. Study of Structure and Performance of Anti-Wear Anodizing Coating of Titanium Alloys[J]. Journal of Materials Engineering, 2009, 37(12): 72-74, 79.

[8] 何亚峰, 卢文壮, 干为民. 钛合金在不同溶液中的电化学腐蚀行为[J]. 华南理工大学学报(自然科学版), 2017, 45(6): 124-130.
HE Ya-feng, LU Wen-zhuang, GAN Wei-min. Electrochemical Corrosion Behaviors of Titanium Alloy in Different Solutions[J]. Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition), 2017, 45(6): 124-130.

[9] 李坤茂, 刘静, 张晓燕, 等. Ti6Al4V 钛合金渗碳层在 HF 中的腐蚀行为[J]. 材料研究学报, 2019, 33(7): 543-551.
LI Kun-mao, LIU Jing, ZHANG Xiao-yan, et al. Corrosion Behavior of Carburized Ti6Al4V Ti-Alloy in HF Solution[J]. Chinese Journal of Materials Research, 2019, 33(7): 543-551.

[10] 张战英, 李莎, 徐广胜, 等. 钛合金外科植入物表面缺陷分析[J]. 特种铸造及有色合金, 2020, 40(4): 364-367.
ZHANG Zhan-ying, LI Sha, XU Guang-sheng, et al. Analysis of Abnormal Bright-Spot on the Surface of Titanium Alloy Surgical Implants[J]. Special Casting & Nonferrous Alloys, 2020, 40(4): 364-367.

[11] 景鹏飞, 俞树荣, 宋伟, 等. DLC 薄膜对 TC4 钛合金微动磨损行为的影响[J]. 表面技术, 2021, 50(2): 261-270.
JING Peng-fei, YU Shu-rong, SONG Wei, et al. Effect of DLC Film on Fretting Wear Behavior of TC4 Titanium Alloy[J]. Surface Technology, 2021, 50(2): 261-270.

[12] 许爱军, 万海峰, 梁春祖, 等. 低温钛合金材料应用现状及发展趋势[J]. 精密成形工程, 2020, 12(6): 145-156.
XU Ai-jun, WAN Hai-feng, LIANG Chun-zu, et al. Application Status and Development Trend of Cryogenic Titanium Alloy[J]. Journal of Netshape Forming Engineering, 2020, 12(6): 145-156.

[13] ANTANASOVA M, KOCJAN A, HOČEVAR M, et al. Influence of Surface Airborne-Particle Abrasion and Bonding Agent Application on Porcelain Bonding to Titanium Dental Alloys Fabricated by Milling and by Selective Laser Melting[J]. The Journal of Prosthetic Dentistry, 2020, 123(3): 491-499.

[14] 王悔改, 宋延沛. SP700 钛合金的热处理/阳极氧化工艺研究[J]. 表面技术, 2015, 44(6): 22-26, 48.
WANG Hui-gai, SONG Yan-pei. Heat Treatment and Anodic Oxidation Process of SP700 Titanium Alloy[J]. Surface Technology, 2015, 44(6): 22-26, 48.

[15] 王珊, 刘志超. TC4 钛合金阳极氧化着色膜不同电压下的耐腐蚀性能[J]. 材料保护, 2018, 51(7): 91-94.
WANG Shan, LIU Zhi-chao. Preparation and Corrosion Resistance of Coloring Film on TC4 Titanium Alloy[J]. Materials Protection, 2018, 51(7): 91-94.

[16] 张斌英, 郝建民, 陈永楠, 等. TC4 钛合金阳极氧化着色膜显色规律探讨[J]. 表面技术, 2020, 49(5): 308-316, 342.
ZHANG Bin-ying, HAO Jian-min, CHEN Yong-nan, et al. Study on the Color Development of Anodic Oxidation Film of TC4 Titanium Alloy[J]. Surface Technology, 2020, 49(5): 308-316, 342.

[17] 郭宝刚, 梁军, 田军, 刘惠文, 周金芳, 徐洮. 阳极电压对钛合金微弧氧化膜性能的影响[J]. 电镀与精饰, 2005, 27(3): 1-4.
GUO Bao-gang, LIANG Jun, TIAN Jun, et al. The Effect of Anodic Voltage on the Performance of Micro-Arc Oxidation Film on Titanium Alloy[J]. Plating and Finishing, 2005, 27(3): 1-4.

[18] 衣晓红, 樊占国, 张景垒, 等. TC4 钛合金表面阳极氧化制备 TiO_2 多孔膜的试验研究[J]. 材料工程, 2010, 38(3): 38-41.
YI Xiao-hong, FAN Zhan-guo, ZHANG Jing-lei, et al. Experimental Study of Preparation of TiO_2 Porous Films on the Surface of TC4 Titanium Alloy by Anodic Oxidation[J]. Journal of Materials Engineering, 2010, 38(3): 38-41.

[19] 杜承天, 梁琛, 赵丽婷, 等. TC4 钛合金阳极氧化及其 PTFE 复合涂膜耐摩擦磨损性能研究[J]. 材料与冶金学报, 2015, 14(1): 44-50.
DU Cheng-tian, LIANG Chen, ZHAO Li-ting, et al. Anodization of TC4 Alloy and Friction and Wear Property with PTFE Composite Coating[J]. Journal of Materials and Metallurgy, 2015, 14(1): 44-50.

[20] 杨斌, 金莹, 郭雪刚, 等. SiC 纳米颗粒对 TA2 微弧氧化涂层组织结构及耐蚀性能的影响机制[J]. 稀有金属材料与工程, 2018, 47(12): 3754-3760.
YANG Bin, JIN Ying, GUO Xue-gang, et al. Influence of SiC Nanoparticles on the Microstructure and Corrosion Behavior of Microarc Oxidation Coatings Formed on TA2[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2018, 47(12): 3754-3760.

（下转第 150 页）