

镁合金和钛合金表面着色工艺研究进展

袁烁^a, 林乃明^{a,b}, 邹娟娟^a, 李大利^a, 王志华^b, 唐宾^a

(太原理工大学 a.表面工程研究所 b.材料强度与结构冲击山西省重点实验室, 太原 030024)

摘要: 表面着色技术能在材料表面形成不同颜色的保护性膜层, 在提高材料表面性能的同时, 又可赋予产品漂亮的外观或实现消光等目的。表面着色有两种形式: 一是, 所生成的化合物自身具有一定的颜色; 二是, 光线的反射、折射、干涉等效应而使表面呈现不同颜色。作为两类重要的结构材料, 镁合金和钛合金因其各自优良的性质被应用于诸多领域。综述了镁合金和钛合金表面着色工艺研究进展, 介绍了镁合金和钛合金表面着色工艺研究及应用现状。镁合金表面着色工艺包括: 化学转化+喷涂、金属涂层、有机涂层、阳极氧化和微弧氧化; 钛合金表面着色工艺包括: 热氧化、化学氧化、阳极氧化和微弧氧化。列举了应用于镁合金和钛合金表面着色的具体工艺参数, 总结了两种合金表面着色的具体应用。镁合金和钛合金部件经表面着色处理后, 可以兼顾轻量化和强度要求, 并实现部件外观的装饰性。基于镁合金和钛合金表面着色工艺研究的现有成果, 对镁合金和钛合金表面着色的研究提出了一定展望。

关键词: 镁合金; 钛合金; 表面着色; 阳极氧化; 微弧氧化

中图分类号: TG177 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2017)10-0185-09

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.10.027

Surface Coloring Process for Magnesium Alloy and Titanium Alloy Surfaces

YUAN Shuo^a, LIN Nai-ming^{a,b}, ZOU Jiao-juan^a, LI Da-li^a, WANG Zhi-hua^b, TANG Bin^a

(a.Research Institute of Surface Engineering; b.Shanxi Provincial Key Laboratory of Material Strength and Structure Impact, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

ABSTRACT: Surface coloring technology can generate protective layers in various colors on the surface of materials. The technology can endow products with attractive appearance or realize extinction while improving surface properties. Surface coloring lies in two forms: on one hand, generated compounds are in certain color; on the other hand, effects of light reflection, refraction and interference enable the surface to exhibit different colors. As two important structural materials, magnesium alloy and titanium alloy have been extensively applied in many fields due to their excellent properties. Research progress on surface coloring processes for magnesium alloy and titanium alloy were summarized, and certain studies on and application status of surface coloring processes for magnesium alloy and titanium alloy were introduced. Surface coloring processes including chemical conversion + spraying, metallic coating, organic coating, anodic oxidation and micro arc oxidation were applied to magnesium alloys; and such coloring processes including thermal oxidation, chemical oxidation, anodic oxidation and micro arc oxidation

收稿日期: 2017-04-13; 修订日期: 2016-05-20

Received: 2017-04-13; Revised: 2016-05-20

基金项目: 国家自然科学基金(51501125); 中国博士后科学基金(2012M520604, 2016M591415)

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (51501125) and China Postdoctoral Science Foundation (2012M520604, 2016M591415)

作者简介: 袁烁 (1993—), 女, 硕士研究生, 主要从事金属材料表面改性研究。

Biography: YUAN Shuo(1993—), Female, Master graduate student, Research focus: surface modification of metallic materials.

通讯作者: 林乃明 (1981—), 男, 博士, 副教授, 主要从事金属材料表面改性研究。

Corresponding author: LIN Nai-ming(1981—), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: surface modification of metallic materials.

tion were applied to titanium alloys. Specific process parameters of surface coloring on magnesium alloy and titanium alloy were listed. Practical applications of surface coloring on the two above-mentioned alloys were summarized. Surface coloring on magnesium alloys and titanium alloys can not only meet the requirements for light weight and strength, but also give a decorative appearance of components. Prospect of studies on surface coloring on magnesium alloys and titanium alloy is also put forward based upon existing study results of surface coloring processes.

KEY WORDS: magnesium alloy; titanium alloy; surface coloring; anodic oxidation; micro-arc oxidation

镁合金具有能量衰减系数高、质量轻、减震性好、比强度和比刚度高、阻尼性、抗冲击性能好、良好的导热导电性、优良的电磁屏蔽特性和辅助散热功能以及可以回收利用等特点,被广泛应用于汽车、电子产品等领域^[1-5]。钛合金因其比强度高、热稳定性好、生物相容性好以及在高温高压下仍具有一定的耐腐蚀性能等特点^[6-7],被广泛应用于航空航天、化工、船舶、军事等领域。但是,这两类合金也有各自的不足,因此常采用表面处理来提高它们的表面性能,改善服役行为,延长使用寿命。在众多表面处理技术中,表面着色技术能在材料表面形成有颜色的保护性膜层,在提高材料表面性能的同时,又可赋予产品漂亮的外观,可以达到一举两得的效果^[8]。表面着色技术是在传统的表面处理技术的基础上发展而来,着色原理主要有两方面:第一,可以将有颜色的化合物喷涂到材料表面实现着色;第二,在材料表面生成一定厚度的化合物层,由于化合物层的厚度和结晶尺寸等原因,对光线有反射、折射、干涉等效应而呈现不同的颜色^[8]。作为表面处理技术的分支,表面着色是表面处理技术中一个研究非常活跃的领域,得到了广泛关注和应用。本文综述了镁合金和钛合金的表面着色工艺研究进展,总结了具体工艺,列举了具体应用,旨在为该研究提供一定的参考。

1 镁合金表面着色技术

1.1 工艺研究

镁合金常用的表面着色工艺有化学转化+喷涂、金属涂层、有机物涂层、阳极氧化及微弧氧化^[9-12]。其中,化学转化是通过化学或者电化学反应,使溶液和基体中的离子结合,从而在基体表面形成一层厚度为 4~6 μm 的保护膜^[13]。其大体的工艺流程是:机械预处理(打磨)→除油(有机溶剂)→酸洗(乙酸等)→去灰,化学转化处理(磷化、铬化)→干燥→喷漆。但由于该方法一般采用含铬酸盐溶液,其中的六价铬离子会污染环境,因此并未得到广泛的应用。金属涂层常用的是电镀、化学镀及热喷涂^[14],由于镁极其活泼且熔点低,因此常用化学镀 Ni-P 层,之后镀上有颜色的金属,可制得镁合金膜层^[15-16]。但由于镍成本

较高,对环境有污染,故并不适用于大规模生产^[17-18]。有机涂层保护机理主要是屏蔽作用、电化学保护作用,需要对基材进行预处理,对基材要求较高,设备简单。但该方法形成的膜层较薄(小于 1 μm),且膜层与基材的结合力较弱,故不能做长时间的保护层^[19-20]。

阳极氧化是电解氧化的电化学过程,铝合金常采用阳极氧化进行表面着色^[21]。对于镁合金来说,阳极氧化着色也是可行的。Dow17 是在 NH_4HF_2 、 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 H_3PO_4 溶液中进行阳极氧化的一种工艺,可以产生一种两相两层涂层。其中,在较低电压下可形成浅绿或绿黄色层,还存在玻璃状的第二相涂层,呈深绿色。电解液成分为 KOH 、 KF 、 KMnO_4 、 Na_3PO_4 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 时,在较低电压下生成浅褐色相,较高电压下生成深棕色相^[22]。

刘晶等人^[23]运用小电流电镀铜,对 AZ31 镁合金上阳极氧化膜层进行封孔,得到紫红色的膜层。Satoshi^[24]等人对连续旋转进化处理(CREO)的铝镁合金进行阳极氧化,实验是在 10 V 交流电下进行的。其中电解液是含铜、锡、镍和钴的硫酸盐溶液,在铝镁合金表面形成棕(Cu)、黄金(Sn)或红褐色(Ni和Co)膜。结果表明膜层的亮度和微孔密度由于CERO而显著增强,光泽由于表面波纹度而降低。雷向利等人^[25]用阳极氧化着色技术在 NaOH 为 90 g/L,电压为 70 V 时形成灰白色、均匀、多孔的光滑膜层,并指出电压是影响膜层颜色的最主要因素。罗胜联等^[26]把 AZ91D 镁合金放入一种无铬、无氟、无磷的环境友好型电解液中,制备出了褐色膜层。电解液组成为: 3~10 g/L $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、2~8 g/L Na_2SiO_3 、0.5~2 g/L 有机羧酸盐、30~90 g/L 有机胺。其中有机羧酸盐的结构为 $\text{R}-\text{COO}-$ (R 为碳链 1~4 的烷烃),有机胺的结构为 $\text{H}_2\text{N}-\text{R}$ (R 为碳链 1~4 的烷烃)。并指出 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 可以明显提高膜层的厚度; Na_2SiO_3 细化膜层,改善膜层耐蚀性;有机羧酸盐具有提高膜层硬度的作用;有机胺能降低峰值电流密度,抑制弧光放电。邓姝皓等^[27]在纯镁板上成功研制出了无铬、无磷的银灰色环保性膜层,其中最佳工艺条件为: 100 g/L NaOH、320 g/L $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、1~2 g/L Na_2SiO_3 , 10 V 氧化电压, 40 $^\circ\text{C}$ 温度(电解液),氧化时间(t)小于 120 min。李海先等^[28]对 AZ31 镁合金进行阳极氧化

着色, 并从 KOH- Na_2SiO_3 - NaAlO_2 体系、KOH- NaB_4O_7 - NaAlO_2 体系、KOH- NaB_4O_7 - Na_2SiO_3 这 3 个备选体系中, 优选出 KOH- NaB_4O_7 - Na_2SiO_3 体系, 其氧化液组成为: 55 g/L KOH、30 g/L Na_2SiO_3 、30 g/L NaB_4O_7 、30 g/L Na_2CO_3 。采用直流恒电流模式, 电流密度为 1.5 A/dm^2 , 温度为室温, 氧化时间为 10 min。镁的氧化膜层是不透明的, 会被酸腐蚀掉, 阳极氧化满足了装饰性需求, 封孔处理满足性能的需求, 而沸水和硅酸钠会使得膜层褪色, 溶胶凝胶能保持颜色没有变化。许多镁合金自身因素使得阳极氧化在镁合金上的应用受到许多限制^[28-29]。

微弧氧化着色是在阳极氧化的基础上发展而来的。微弧氧化技术 (Micro Arc Oxidation, MAO) 又称火花放电阳极氧化、阳极火花沉积 (Anode Spark Deposition, ASD)。微弧氧化具有较高的能量密度, 使工作区域产生高压放电, 从而在 Al、Ti、Ta、Mg 等金属及其合金表面原位生长成陶瓷膜^[30]。微弧氧化的原理是金属合金作阳极, 在阳极区产生等离子微弧放电, 使微区温度高于 1000°C , 从而在金属上形成包含氧化物的陶瓷膜层^[31]。因为微弧氧化是把基体金属烧结成着色氧化物陶瓷膜, 故其成膜层与基体金属能结合得很好^[32]。微弧氧化膜层的差异主要是由主盐和着色剂的不同所导致, 主盐相同时, 着色剂不同, 膜层的颜色不同; 采用相同的着色剂, 盐溶液不同, 膜层颜色也不会同。总结而言, 色泽的不同取决于膜层中的金属氧化物及其盐类的结构。微弧氧化的发现最初源于 20 世纪前 Skiginov^[33] 发现的火花放电现象, 早在 20 世纪 30 年代 Gunterschulze 和 Betz 提出了浸在溶液中的铝合金的阳极火花放电现象, 之后美、德、俄、日和中国也对微弧氧化技术进行了探索^[34-37]。研究表明, 火花放电现象可以制备氧化膜, 当今微弧氧化技术已被广泛应用。

先有高引慧等^[38]在 Na_2SiO_3 的盐溶液中加入 KMnO_4 , 于 AZ91D 镁合金基体上制备出了颜色均匀、致密性好的黄色陶瓷膜。并指出柠檬酸钠作为添加剂起到了降低起弧电压和电弧强度的作用, 还可以防止孔蚀的形成, 膜层颜色的深浅可以通过反应时间来控制。王卫峰等^[39]把 AZ91 镁合金置于 NaOH - Na_2SiO_3 - $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ - NH_4VO_3 体系溶液中, 当浓度比为 50:15:3:5, 电压为 350 ~ 450 V, 电流密度为 $0.8 \sim 2.0 \text{ A/dm}^2$ 时, 可制备出绿色陶瓷膜; 当浓度比为 55:30:4:20, 电压为 350 ~ 450 V, 电流密度为 $1.2 \sim 2.4 \text{ A/dm}^2$, 可制备出棕色陶瓷膜。分析表明, 绿色陶瓷膜中的钒以 V_2O_3 和 VO_2 的形式存在, 棕色膜层中钒的氧化物除 V_2O_3 和 VO_2 外, 还有少量的 V_2O_5 。且膜层中这些氧化物含量的不同引起了膜层色度的变化, 其中氧化钒是色度改变的主要因素。闫峰云等^[40]把 AZ91D 合金放入 5 g/L NaAlO_2 、0.5 g/L $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、4 g/L

NaOH 和 3 mL 30% H_2O_2 的电解液中, 在合金表面制备出了绿色陶瓷膜。陈同环等^[41]采用以 KMnO_4 为主着色盐的电解液, 在 AZ91D 合金上实现了膜层颜色由淡黄色转变为深黄色最后到咖啡色的变化。并提出了溶液浓度对膜层颜色的改变影响最大, 在电流密度一样时, 低浓度有利于膜层厚度的增加, 电流密度和处理时间都有利于膜层厚度的增加。台洪波等^[42]以五水硫酸铜作为主色盐, 分别与氨水络合后, 在硅酸钠、氢氧化钾、氟化钾组成的电解液中进行微弧氧化着色实验, 在 SJDM-1 稀土镁合金上获得了黑色或灰紫色陶瓷膜层, 使膜层呈现颜色的是 MgO 和 Mg_2SiO_4 。并且发现, 随着微弧氧化终止电压的增加, 膜层颜色越来越深。杨春霞等^[17]以硅酸钠为主盐, 于 MB8 稀土镁合金表面制备出了白色陶瓷膜层, 加入络合的铜离子制备出深绿色陶瓷膜; 以铝酸盐为主盐, 加入络合的铜离子制备出了灰色陶瓷膜; 以硅酸盐为主盐, 加入络合的镍离子制备出了棕黄色膜层。并指出镁合金的微弧氧化过程大致可以分为三个阶段: 阳极沉积阶段、微弧阶段和局部弧光阶段。并且发现频率越高, 膜层的耐蚀性也越高, 占空比越大, 耐蚀性越低。随着电压的升高, 膜的耐蚀性呈现出先增大后降低的趋势。潘振峰等^[43]把 AZ91D 合金放入硅酸盐为主盐的溶液中进行微弧氧化, 随着苯酚添加到电解液中, 膜层呈现一定的灰色, 这是由于苯酚中的碳元素沉积到了膜层中。并指出, 随着偏钒酸氨和苯酚浓度的增大, 微弧氧化膜层的厚度和耐蚀性先增大后减小。偏钒酸氨和苯酚对膜层的影响存在一个极大值, 超过此值, 膜层性能显著下降。

近 5 年有万小芳等^[44]在 AZ91D 合金上进行微弧氧化, 并指出膜层的主要成分是 V_2O_5 和 V_2O_3 , 低能耗的微弧氧化黑色陶瓷膜最优工艺参数为: 24 g/L Na_2SiO_3 、25 g/L Na_2PO_3 、16 g/L KF 、10 g/L NH_4VO_3 、2 g/L NaOH 、4 g/L EDTA 和 4 g/L 柠檬酸钠, 电流密度 6.37 A/dm^2 , 频率 600 Hz, 脉冲比 9:1, 占空比 35%, 氧化时间 8 min。曹彬彬等^[45]在铝酸盐-磷酸盐为主盐的复合体系中加入 CuSO_4 , 于商用变形 ZK60 镁合金上制备出了灰褐色陶瓷膜。并指出了最优的工艺参数为: 17.5 g/L 铝酸钠、3.5 g/L 磷酸钠、3 g/L 氢氧化钠、1.5 g/L 硼酸钠、2.0 g/L 硫酸铜、3.6 g/L EDTA。并在此复合体系中加入 KMnO_4 , 制备出了黄色陶瓷膜。金杰等^[46]在 8 g/L 硅酸钠、4 g/L 铝酸钠、4 g/L 氢氧化钠、4 g/L 氟化钾电解液中加入着色盐 NH_4VO_3 , 在 AZ91D 合金上制备出了微弧氧化棕黑色陶瓷膜层。并发现, 陶瓷膜的自腐蚀电流密度随着 NH_4VO_3 质量浓度的增加逐渐减小, 而自腐蚀电位先增大后减小, NH_4VO_3 质量浓度为 2.4 g/L 时, 膜层的耐蚀性最好。Hou 等^[47]通过微弧氧化 (MAO) 工艺在 Mg-Li 合金上得到绿色陶瓷膜, 并在绿色膜的基础

上又制备出了一层有机膜。结果表明,微弧氧化制备出的涂层耐蚀性相比于基板明显提高,在 0.1 mol/L NaCl 水溶液中,膜层的腐蚀电流密度降低了 3 个数量级。Li 等^[48]在 0.015 mol/L 锰的基础电解质中,通过微弧氧化着色技术在纯镁的表面制备出的膜层,实现了浅灰色到棕色的转变。寇刚等^[49]通过微弧氧化技术,把 AZ41 镁合金放入添加铜盐的钠基电解质溶液中,制备出了灰度值为 48 的黑色涂层。涂层的成分为镁、硅、铝和铜的氧化物,其中铜的氧化物作为黑色薄膜着色的主要组分。黑色涂层的腐蚀电流密度相比于镁合金下降 4 个数量级,磨损失重率是 AZ41 合金的 12.5%。

对于镁及镁合金来说,微弧氧化法应用较为广泛,主盐电解液主要包含磷酸盐、硅酸盐、铝酸盐。在主盐电解液中引入 $K_2Cr_2O_7$ 、 $KMnO_4$ 、 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 、 $Ni(NO_3)_2$ 、苯酚等着色盐,可以制备出白、黄、蓝、绿、灰、黑、棕黑色、棕黄色陶瓷膜层。本文指出了着色盐浓度、电流密度、电压、占空比、频率对实验过程的影响。综上所述,微弧氧化着色技术在镁及镁合金的应用已较为成熟。

1.2 镁合金表面着色的应用

电子器材的外壳需要满足保护内部电子、光学等元件避免损坏,表面美观耐用,电磁相容性符合标准等要求,这使得各种颜色的镁合金在 3C 产品(计算机类 Computer、通讯类 Communication、消费类电子产品 Consumer Electronic)应用较多^[50]。着色的镁合金可作为计算机辅助散热装置,不同的颜色外观可区分不同的配置装置,更能满足消费者的需求^[51]。在汽车行业,重庆广泛应用镁合金零部件,德国的甲壳虫发动机零件也采用镁合金,在镁合金轮毂上镀绿色铬以满足消费者的需求^[52]。在航空航天领域,有色的镁合金可以明显减轻结构重量,因此在航空发动机、飞机和航天飞行器上得以应用^[53]。在医学上,镁及镁合金的降解行为,使它作为生物可降解植入材料时有很大吸引力,可应用于心血管支架、多孔骨修复材料、口腔修复等方面的研究。其中用不同的颜色区分不同的支架,方便区分,节约手术时间^[54]。

2 钛合金表面着色技术

2.1 工艺研究

钛合金表面着色方法有热氧化法、化学氧化法、电火花放电法、阳极氧化法及微弧氧化法^[55]。热氧化法是指在空气中对钛合金表面进行加热,从而使钛合金表面形成彩色氧化膜的工艺。此方法技术要求不高,成本低,利用得当可实现渐变色^[56],但着色效果不好,膜层与基体结合得不够紧密,偶发性强。化学

氧化法具有较好的吸附能力,氧化膜可用作油漆底层或中间层,但化学氧化法制得的膜层较薄,耐蚀性差,不能单独使用^[57]。钛合金电火花放电着色技术是使用线切割,在金属表面上放电着色的过程。其着色原理是,利用线切割放电的电解作用,在钛合金上形成透明的氧化钛膜,利用膜层的干涉作用,从而显色。电火花着色的表面硬度高,具有良好的耐磨性和耐蚀性,但由于其加工面积不够大,故只适用于小批量生产^[58]。

阳极氧化着色法是钛合金自然成色的一种方法。从色彩的种类和色泽上,阳极氧化法具有使用价值和美学价值,是目前最常用的方法^[46]。国外, Kelly 在 20 世纪 80 年代发现了阳极氧化的彩色膜层具有较高的装饰作用,随即国外开展了更多关于阳极氧化着色的探索^[59-62]。国内,赵晴等^[63]在 $H_3PO_4 + C_6H_{11}$ 体系中对 TC10、TC3、TC1 和 TA2 进行阳极氧化,得到淡浅绿色到深绿色的氧化膜,且含合金元素越多的钛合金,越容易氧化着色。他们还研究出,在葡萄糖酸钠+磷酸体系中可对钛合金进行着色,且无需加热制冷设备。邱望标等^[64]研究了 TC10 钛合金在磷酸+草酸+高锰酸钾($H_3PO_4 + H_2C_2O_4 + KMnO_4$)电解液中着色电源的波形对膜层性能的影响,指出脉冲直流电源下获得的色膜的耐腐蚀性和耐磨性更好,并指出电压是影响膜层颜色的主要因素。姜维等^[65]在 TC4 钛合金表面制得蓝色膜层,并研究出 Ce 盐及贵金属混合物作为添加剂的电解液,能提高氧化膜厚度,减少氧化膜缺陷,使氧化膜更加致密,提高了耐腐蚀能力。任清等^[66]把 TA1 钛合金放入 $K_2Cr_2O_7$ 、 $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ 、 $(NH_4)_2SO_4$ 电解液中制得黑色氧化膜,并指出电压和电流密度合适时,延长电解时间,会使得膜层颜色加深。李玉海等^[67]对 TA2 纯钛进行阳极氧化,把磷酸、葡萄糖酸钠混合,制得的着色膜层的优化参数为:100 mL/L 磷酸,20 g/L 葡萄糖酸钠,温度 25 °C,氧化时间 60 s。他们还指出,各参数对实验的影响,葡萄糖酸钠浓度影响成膜速度和颜色的对应电压区间,电压影响膜层厚度和颜色,电流密度决定氧化膜的生长速度;酸洗后试样着色更为均匀,封孔可提高膜层的抗污能力。夏成宝等^[68]在 Ti-6Al-4V 钛合金上制备出了腐蚀级别达到七级的蓝黑色或黑色氧化膜,膜层物质是锐钛矿型和金红石型 TiO_2 。并指出电解液的最佳配方及工艺为: K_2CrO_4 25 g/L、Ti 18 g/L,温度 15 °C。

国外在 20 世纪 80 年代就开始对钛合金的微弧氧化法制备有色膜层进行研究^[69-70],该技术在国内外应用并不是很广泛。国内较早有薛文斌^[71]和蒋百灵^[72]在 Ti-6Al-4V 钛合金表面进行微弧氧化着色,得到的膜层颜色为灰色。近期有林修洲等人^[73]在 TC4 钛合金表面制备出了深黄色膜层,具体参数是: Na_2SiO_3 、 Na_3PO_4 作为主盐,电压为 450 V,频率为 500 Hz,占

空比为 30%, 加入 0.5 g/L K_2CrO_4 。他们还指出, 作为添加剂, K_2CrO_4 可提高膜层的显微硬度和膜层与基材的结合力, 在一定程度上可消除脆性和内应力。鞠鹏飞等^[74]把 TC4 合金放入磷酸盐体系中, 加入硫酸亚铁、乙酸钴和乙酸镍, 制备出了主要由 TiO_2 和非晶态的 P、Ti、Co 组成的黑色陶瓷膜, 并指出提高电流密度和延长反应时间均能提高涂层厚度、粗糙度以及吸收和发射率。胡冰等^[58]把 TC4 合金放入 NaOH-磷酸盐体系中制得黄色的陶瓷膜层, 膜层由金红石相和锐钛矿相 TiO_2 以及非晶的钒酸盐所组成; 在磷酸盐电解液中加入 $CoSO_4$ 作为着色剂, 制备得到蓝色陶瓷膜层, 膜层主要由金红石相和锐钛矿相 TiO_2 组成; 在磷酸盐电解液中加入 $K_2Cr_2O_7$ 作为着色剂, 制备得到绿色陶瓷膜层。在磷酸盐-硅酸盐电解液体系中加入 NH_4VO_3 作为显色剂, 制得了黑色陶瓷膜层。他们在磷酸盐电解液中加入 Fe、Co、Ni 和钨酸盐复合显色, 同样也制得了黑色陶瓷膜层。该膜层同样也为非晶相物质组成, 但其厚度约 37 μm , 明显大于钒酸盐电解液中得到的黑色膜。参数为 4.0 g/L NaOH、1.0 g/L 硼砂, 2.64 g/L 磷酸盐时, 膜层颜色最黄, 表面最为平整。他们还提出了工艺条件影响膜层的组成和结构。磷酸盐制备的黑色膜层为非晶相, 电源频率升高, 膜层厚度减小, 孔径变小; 占空比升高, 膜层厚度略有减小; 电流密度增大和反应时间越长, 膜层厚度明显增大。黑色膜层随电源频率升高, 占空比降低, 结合强度提高。

对于钛及钛合金, 阳极氧化法应用得更为普遍, 微弧氧化法着色也有涉及, 但涉及的领域和实验较少。采用阳极氧化法着色时, 主盐为硅酸盐、磷酸盐、葡萄糖酸钠等, 向电解液中加入 $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ 、 $K_2Cr_2O_7$ 等着色剂, 可得到绿、黑等陶瓷膜。采用微弧氧化着色时, 主盐为硅酸盐、磷酸盐、钨酸盐, 着色盐为 $CoSO_4$ 、 $K_2Cr_2O_7$, 可制备出黄、绿、蓝、灰、黑等颜色陶瓷膜。

2.2 钛合金表面着色的应用

钛及钛合金的着色被广泛应用于各个领域。在建筑上, 1984 年金色钛在东京庙宇上得到应用; 彩色钛也可被应用于装饰嵌板; 灰色的钛氧化膜被应用于屏墙, 例如国家大剧院^[55]; 1999 年纽约的 Conde Nasta 公司大楼的露天咖啡馆采用了着蓝色的钛合金^[75]。在医学上, 钛的生物相容性好, 广泛应用于牙齿、骨骼及身体内部支架等^[76-80]。随着整形外科的临床应用的增多, 不同颜色氧化膜可用于区分手术中不同的植入体^[81]。在航空航天方面, 由于钛比重小, 被广泛应于飞机零部件^[63,82-83]。在船舰领域, 由于钛合金的耐腐蚀性能, 被应用于耐压壳体、螺旋桨声呐系统等^[84-85]。在军事上, 火炮曾使用钛合金^[86], 在武器装备中使用

黑色膜层达到消光效果^[66]。在装饰工艺中, 钛金属本身具备理想的可变色特征, 通过着色工艺使钛合金表面具有缤纷的色彩, 使得首饰更具装饰价值^[56]。

3 结语与展望

笔者在总结镁合金和钛合金表面着色工艺研究现状后发现, 化学转化和电化学氧化是目前较为常见的表面着色方法。同时, 镁合金和钛合金的表面着色研究仍然值得进一步探索:

- 1) 合金元素及其含量对着色过程和表面色泽的影响。
- 2) 电解液中着色主盐的选用以及选用两种或多种复合盐对着色效果的影响。

诸多报道表明, 借助不同的表面着色工艺可以在镁合金和钛合金表面获得多种颜色的保护膜层, 表面着色也将进一步拓展镁合金和钛合金的应用。

参考文献:

- [1] AIVES H, KOSTER U, AGHION E, et al. Environmental Behavior of Magnesium and Magnesium Alloys[J]. Materials Technology, 2001, 16(2): 110-126.
- [2] PEI Y T, DE HOSSON J TH M. Functionally Graded Materials Produced by Laser Cladding[J]. Acta Materialia, 2003, 48(10): 2617-2624.
- [3] SCHUMANN S, FRIEDRICH H. Current and Future Use of Magnesium in Automobile Industry[J]. Material Science Forum, 2003, 419-422: 51-56.
- [4] HOCHÉ H, SCHEERER H, PROBST D, et al. Development of A Plasma Surface Treatment for Magnesium Alloys to Ensure Sufficient Wear and Corrosion Resistance[J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 174-175(3): 1018-1023.
- [5] FRACASSI F, D AGOSTINO R, PALUMBO F, et al. Application of Plasma Deposited Organosilicon Thin Films for the Corrosion Protection of Metals[J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 174-175(3): 107-111.
- [6] 刘文科, 曹小华, 彭述明, 等. 钛膜表面阳极氧化层的制备及表征[J]. 表面技术, 2007, 36(1): 51-55.
LIU Wen-ke, CAO Xiao-hua, PENG Shu-ming, et al. Preparation of Anodic Oxide Layer on the Surface of Titanium Film and Its Surface Property[J]. Surface Technology, 2007, 36(1): 51-55.
- [7] 姜贯涛. 钛合金的研究应用现状及其发展方向[J]. 钛工业进展, 2003(2): 9-13.
LOU Guan-tao. Research Status and Development Trend of Titanium Alloys[J]. Titanium Industry Progress, 2003(2): 9-13.
- [8] 杜安, 李士杰, 何生龙. 金属表面着色技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2012: 1-3.

- DU An, LI Shi-jie, HE Sheng-long. Surface Coloring Technologies of Metals[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2012: 1-3.
- [9] 王梅, 刘建睿, 沈淑娟, 等. 镁合金表面处理技术的发展现状[J]. 铸造技术, 2006, 27(3): 295-298.
WANG Mei, LIU Jian-rui, SHEN Shu-juan, et al. Development of Surface Treatment Technology for Magnesium Alloys[J]. Foundry Technology, 2006, 27(3): 295-298.
- [10] 白力静, 蒋百灵, 李均明, 等. 微弧氧化技术在镁合金防护处理中的应用[J]. 汽车工艺和材料, 2003(5): 24-27.
BAI Li-jing, JIANG Bai-ling, LI Jun-ming, et al. Application of Microarc Oxidation Technology in Magnesium Alloy Protective Treatment[J]. Automobile Technology and Material, 2003(5): 24-27.
- [11] 曾爱平, 薛颖. 镁合金的化学表面处理[J]. 腐蚀与防护, 2000, 21(2): 55-56.
ZENG Ai-ping, XUE Ying. Chemical Surface Treatment for Magnesium Alloys[J]. Corrosion and Protection, 2000, 21(2): 55-56.
- [12] 张永君, 严川伟, 楼翰一, 等. 镁及镁合金阳极氧化工艺综述[J]. 材料保护, 2001, 34(9): 24-26.
ZHANG Yong-jun, YAN Chuan-wei, LOU Han-yi, et al. A Comprehensive Survey on the Anodizing Process of Magnesium and Its Alloy[J]. Materials Protection, 2001, 34(9): 24-26.
- [13] 孙雅茹, 吴狄, 刘正. 铸镁合金表面化学氧化膜的研究[J]. 表面技术, 2004, 33(3): 43-44.
SUN Ya-ru, WU Di, LIU Zheng. Study on Chemical Oxidation Film of AZ91 Magnesium Alloy[J]. Surface Technology, 2004, 33(3): 43-44.
- [14] FUNATANI K. Emerging Technology in Surface Modification of Light Metals[J]. Surface and Coatings Technology, 2000, 133-134: 264-272.
- [15] 梁平, 张云霞. 镁合金化学镀的研究进展[J]. 电镀与环保, 2010, 30(2): 1-4.
LIANG Ping, ZHANG Yun-xia. Research Progress of Electroless Plating on Magnesium Alloy[J]. Electroplating and Pollution Control, 2010, 30(2): 1-4.
- [16] LIU Zhen-min, GAO Wei. Electroless Nickel Plating on AZ91 Magnesium Alloy Substance[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 200(16-17): 5087-5093.
- [17] 杨春霞. 稀土镁合金微弧氧化着色技术研究[D]. 长春: 长春理工大学, 2009.
YANG Chun-xia. Research on Micro-arc Oxidation and Coloring Technology on the Rare-earth Magnesium Alloy[D]. Changchun: Changchun University of Science and Technology, 2009.
- [18] AMBAT R, ZHOU W. Electroless Nickel-plating on AZ91D Magnesium Alloy: Effect of Substrate Microstructure and Plating Parameters[J]. Surface and Coatings Technology, 2004, 179(2-3): 124-134.
- [19] 李英, 余刚, 刘跃龙, 等. 镁合金的表面处理及其发展趋势[J]. 表面技术, 2003, 32(2): 1-5.
- LI Ying, YU Gang, LIU Yue-long, et al. Surface Treatment and Development of Magnesium Alloys[J]. Surface Technology, 2003, 32(2): 1-5.
- [20] 边风刚, 李国禄, 刘金海, 等. 镁合金表面处理的发展现状[J]. 材料保护, 2002, 35(3): 1-4.
BIAN Feng-gang, LI Guo-lu, LIU Jin-hai, et al. Development of Surface Treatment for Magnesium Alloys[J]. Materials Protection, 2002, 35(3): 1-4.
- [21] 宋日海, 郭忠诚, 李爱莲, 等. 铝及铝合金阳极氧化、着色及封闭的现状和发展趋势[J]. 电镀与涂饰, 2002, 21(6): 27-33.
SONG Ri-hai, GUO Zhong-cheng, LI Ai-lian, et al. Current Status and Development Trend of Anodic Oxidation, Coloring and Sealing of Aluminum and Its Alloys[J]. Electroplating and Finishing, 2002, 21(6): 27-33.
- [22] 郭兴伍, 丁文江. 镁合金阳极氧化的研究与发展现状[J]. 材料保护, 2002, 35(2): 1-3.
GUO Xing-wu, DING Wen-jing. Development of Anodizing Process for Magnesium Alloys[J]. Materials Protection, 2002, 35(2): 1-3.
- [23] 刘晶, 何业东, 李晓刚. 小电流镀铜对阳极氧化 AZ31 镁合金耐蚀性的影响[J]. 北京科技大学学报, 2008, 30(8): 898-902.
LIU Jing, HE Ye-dong, LI Xiao-gang. Influence of Plating Cu at Low Current Density on the Corrosion Resistance of the Anodized AZ31 Magnesium Alloy[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2008, 30(8): 898-902.
- [24] OUE S, NAKANO H, KURAI D, et al. Effect of Continuous Rotation Evolutional Control on the Surface Color of Anodized Al-Mg Alloys[J]. Journal of the Japan Institute of Metals, 2009, 50(7): 1792-1797.
- [25] 雷向利, 李荻, 钱建刚, 等. 适合于压铸镁合金着色的阳极氧化工艺研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2004, 24(2): 83-86.
LEI Xiang-li, LI Di, QIAN Jian-gang, et al. Anodizing Process for Coloring Article of Die-casting Magnesium Alloy[J]. Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection, 2004, 24(2): 83-86.
- [26] 罗胜联, 戴磊, 周海晖, 等. 镁合金环保型阳极氧化工艺研究[J]. 湖南大学学报(自然科学版), 2005, 32(3): 15-18.
LUO Sheng-lian, DAI Lei, ZHOU Hai-hui, et al. Research on Environment-friendly Anodizing Process for Magnesium Alloys[J]. Journal of Hunan University(Natural Sciences), 2005, 32(3): 15-18.
- [27] 邓姝皓, 易丹青, 毛俊华, 等. 镁及镁合金环保型阳极氧化工艺研究[J]. 电镀与涂饰, 2005, 24(1): 15-19.
DENG Shu-hao, YI Dan-qing, MAO Jun-hua, et al. Study of Environmentally Friendly Anodizing Process of Mg and Its Alloys[J]. Electroplating and Finishing, 2005, 24(1): 15-19.
- [28] 李海先. 镁合金环保型阳极氧化及着色工艺的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2008.

- LI Hai-xian. Study on the Environmentally Friendly Anodizing and Coloring Process of Magnesium Alloy [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2008.
- [29] 原旭芳. 稀土镁合金微弧氧化深色陶瓷膜的制备 [D]. 长春: 长春理工大学, 2008.
- YUAN Xu-fang. Preparation of Rare Earth Magnesium Alloy Micro Arc Oxidation Ceramic Film [D]. Changchun: Changchun University of Science and Technology, 2008.
- [30] 薛文斌, 邓志威, 来永春, 等. 有色金属表面微弧氧化技术评述[J]. 金属热处理, 2000(1): 1-3.
- XUE Wen-bin, DENG Zhi-wei, LAI Yong-chun, et al. Review of Microarc Oxidation Technique on Surface of Non-ferrous Metals[J]. Heat Treatment of Metals, 2000(1): 1-3.
- [31] 曾爱平, 薛颖, 钱宇峰, 等. 镁合金表面改性新技术 [J]. 材料导报, 2000, 14(3): 19-20.
- ZENG Ai-ping, XUE Ying, QIAN Yu-feng, et al. New Technology of Magnesium Alloy Surface's Modification[J]. Materials Review, 2000, 14(3): 19-20.
- [32] 杨丽, 胡荣, 邵忠财. 镁合金表面着色技术[J]. 电镀与精饰, 2010, 32(5): 33-37.
- YANG Li, HU Rong, SHAO Zhong-cai. Coloring Technology for Magnesium Alloys[J]. Plating and Finishing, 2010, 32(5): 33-37.
- [33] HSIAO H Y, TSAI W T. Characterization of Anodic Films Formed on AZ91D Magnesium Alloy[J]. Surface and Coatings Technology, 2005, 190(2-3): 299-308.
- [34] ONO S, KIJIMA H, MASUKO N. Microstructure and Voltage-current Characteristics of Anodic Films Formed on Magnesium in Electrolytes Containing Fluoride[J]. Materials Transactions, 2003, 44(4): 539-545.
- [35] TIMOSHENKO V, ALEKSANDER, MAGUROVA V, et al. Application of Oxide Coatings to Metals in Electrolyte Solutions by Microplasma Methods[J]. The Journal of Metallurgical, 2000, 36(5): 323-330.
- [36] ZHANG X P, ZHAO Z P, WU F M, et al. Corrosion and Wear Resistance of AZ91D Magnesium Alloy with and without Microarc Oxidation Coating in Hank's Solution[J]. Journal of Materials Science, 2007, 42(20): 8523-8528.
- [37] GUO H E, AN M Z, HUO H B, et al. Microstructure Characteristic of Ceramic Coatings Fabricated on Magnesium Alloys by Micro-arc Oxidation in Alkaline Silicate Solutions[J]. Applied Surface Science, 2006, 252(22): 7911-7916.
- [38] 高引慧, 李文芳, 杜军, 等. 镁合金微弧氧化黄色陶瓷膜的制备和结构研究[J]. 材料科学与工程学报, 2005, 23(4): 542-545.
- GAO Yin-hui, LI Wen-fang, DU Jun, et al. Preparation and Micro-structures of Yellow Ceramic Coating by Micro-arc Oxidation[J]. Journal of Materials Science and Engineering, 2005, 23(4): 542-545.
- [39] 王卫锋. 镁合金深色微弧氧化陶瓷膜制备及耐蚀性研究[D]. 西安: 西安理工大学, 2006.
- WANG Wei-feng. Preparation of Fuscous Ceramic Film on Magnesium Alloy by Micro Arc Oxidation and Study of Corrosion Resisting Property[D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2006.
- [40] 阎峰云, 范松岩. 镁合金微弧氧化绿色陶瓷膜的制备[J]. 材料保护, 2008, 41(7): 4-6.
- YAN Feng-yun, FANG Song-yan. Preparation of Green Ceramic Film by Micro Arc Oxidation on Magnesium Alloy[J]. Materials Protection, 2008, 41(7): 4-6.
- [41] 陈同环, 马颖, 马跃洲, 等. 镁合金微弧氧化着色膜的制备工艺及其性能[J]. 热加工工艺, 2008, 37(18): 54-57.
- CHEN Tong-huan, MA Ying, MA Yue-zhou, et al. Preparing Process and Properties of Micro-arc Oxidation Coloring Coating on Magnesium Alloy[J]. Hot Working Technology, 2008, 37(18): 54-57.
- [42] 台洪波. 镁合金微弧氧化一步着色及电解液寿命研究[D]. 长春: 长春理工大学, 2009.
- TAI Hong-bo. Study on One-step Coloring of Magnesium Alloy of Micro-arc Oxidation and Its Electrolyte Lifetime[D]. Changchun: Changchun University of Science and Technology, 2009.
- [43] 潘振峰. AZ91D 镁合金硅酸盐系微弧氧化着色膜制备工艺研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2010.
- PAN Zhen-feng. Study the Preparation of Micro-arc Oxidation Coloring Coating on AZ91D Magnesium Alloys in Sodium Silicate Solution[D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2010.
- [44] 万小芳. AZ91D 镁合金黑色陶瓷膜的低能耗微弧氧化制备工艺[D]. 广州: 华南理工大学, 2012.
- WAN Xiao-fang. Preparation and Characterization of Black Ceramic Coating on AZ91D Magnesium Alloy by Micro Arc Oxidation with Low Energy Consumption[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2012.
- [45] 曹彬彬. ZK60 镁合金微弧氧化着色工艺及膜层特性研究[D]. 镇江: 江苏科技大学, 2013.
- CAO Bin-bin. The Micro-arc Oxidation Process and Characteristics of the Colored Film on ZK60 Magnesium Alloy[D]. Zhenjiang: Jiangsu University of Science and Technology, 2013.
- [46] 金杰, 吴继文, 李欢. 镁合金微弧氧化棕黑色膜的制备及性能研究[J]. 浙江工业大学学报, 2015, 43(2): 133-136.
- JIN Jie, WU Ji-wen, LI Huan. Preparing Process and Properties of Dark-brown Coating Made by Macro-arc Oxidation on Magnesium Alloy[J]. Journal of Zhejiang University of Technology, 2015, 43(2): 133-136.
- [47] HOUW T, KANG Z X. Preparation of Duplex Film through Microarc Oxidation[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2013, 8(4): 5613-5620.
- [48] LI L H, YU K K, KONG Y M, et al. Coloring and Corrosion Resistance of Pure Mg Modified by Micro-arc Oxidation Method[J]. International Journal of Precision Engineering and Manufacturing, 2014, 15(8):

- 1625-1630.
- [49] 寇钢, 白力静, 王盼, 等. AZ41 镁合金黑色微弧氧化陶瓷层的显色、摩擦学和腐蚀特性[J]. 硅酸盐学报, 2015, 43(7): 991-996.
KOU Gang, BAI Li-jing, WANG Pan, et al. Color Tribological and Corrosion Properties of Black Micro-arc Oxidation Coating on AZ41 Magnesium Alloy[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2015, 43(7): 991-996.
- [50] 王渠东, 吕宜振, 曾小勤, 等. 镁合金在电子器材壳体中的应用[J]. 材料导报, 2000, 14(6): 22-24.
WANG Qu-dong, LV Yi-zhen, ZENG Xiao-qin, et al. Current Application of Magnesium Alloy in Manufacturing Electronic Equipment[J]. Materials Review, 2000, 14(6): 22-24.
- [51] 陈思涛, 戚文军, 宋东福, 等. 镁合金散热器铸件浇注系统优化[J]. 特种铸造与有色合金, 2013, 33(12): 1134-1136.
CHEN Si-tao, QI Wen-jun, SONG Dong-fu, et al. Optimization of Gating System for the Die Casting Magnesium Alloy Radiator[J]. Special Casting and Non-ferrous Alloys, 2013, 33(12): 1134-1136.
- [52] 范多旺. 表面工程应用实例 [例 6] 汽车铝、镁合金轮毂的绿色镀铬[J]. 中国表面工程, 2008, 21(5): 2.
FAN Duo-wang. Application of Surface Engineering [Example 6] Green Chrome Plating on Aluminum and Magnesium Alloy Wheels[J]. China Surface Engineering, 2008, 21(5): 2.
- [53] 吴国华, 陈玉狮, 丁文江. 镁合金在航空航天领域研究应用现状与展望[J]. 载人航天, 2016, 22(3): 281-292.
WU Guo-hua, CHEN Yu-shi, DING Wen-jing. Current Research, Application and Future Prospect of Magnesium Alloys in Aerospace Industry[J]. Manned Space flight, 2016, 22(3): 281-292.
- [54] 张佳, 宗阳, 付彭怀. 镁合金在生物医用材料领域的应用及发展前景[J]. 中国组织工程研究, 2009, 13(29): 5747-5750.
ZHANG Jia, ZONG Yang, FU Peng-huai. Application and Development Prospect of Magnesium Alloys as Biomedical Materials[J]. Chinese Journal of Tissue Engineering Research, 2009, 13(29): 5747-5750.
- [55] 张永德. 钛的着色工艺原理及其应用[J]. 表面技术, 2001, 30(2): 33-35.
ZHANG Yong-de. Coloring Principle and Application of Titanium[J]. Surface Technology, 2001, 30(2): 33-35.
- [56] 张福文. 钛金属着色效果及其在首饰设计中的运用[J]. 设计艺术, 2014(1): 203-208.
ZHANG Fu-wen. Coloring Effect of Titanium and Its Application in Jewelry Design[J]. Art and Design, 2014(1): 203-208.
- [57] 屠振密, 李宁, 朱永明, 等. 钛及钛合金表面处理技术的应用及发展[J]. 表面技术, 2009, 38(6): 76-78.
TU Zhen-mi, LI Ning, ZHU Yong-ming, et al. Applications and Advances on Surface Treatment for Titanium and Titanium Alloy[J]. Surface Technology, 2009, 38(6): 76-78.
- [58] 胡冰. 微弧氧化法钛合金表面有色膜层制备及热稳定性研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2014.
HU Bing. Preparation of the Colored Coating on Titanium Alloy by Micro-arc Oxidation and Research on Thermal Stability[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2014.
- [59] AFSHAR A, YARI M, KARAMBAKHSH A. The Effect of Anodizing Voltages on Properties of the Colored Ti-6Al-4V Alloy[J]. Journal of Color Science and Technology, 2008, 2(3): 181-190.
- [60] SARAJAN Z, MOBARAKEH H N, NAMIRANIAN S. Color Anodizing of Titanium Coated Rolled Carbon Steel Plate[C]// American Institute of Physics, 2011: 176-179.
- [61] DIAMANTI M V, VCURTO B D, MASCONALE V, et al. Anodic Coloring of Titanium and Its Alloy for Jewels Production[J]. Color Research and Application, 2012, 37(5): 384-390.
- [62] JERKIEWICZ G, ZHAO B, HRAPOVIC S, et al. Discovery of Reversible Switching of Coloration of Passive Layer on Titanium[J]. Chemistry of Materials, 2008, 20(5): 1877-1880.
- [63] 赵晴. $H_3PO_4+C_6H_{11}$ 体系中钛合金阳极氧化着色工艺研究[J]. 南昌航空大学学报, 2000, 14(1): 47-49.
ZHAO Qing. A Study on Technique of Titanium Alloys Anodizing in Phosphoric Acid and Glucose Solutions[J]. Journal of Nanchang Hang Kong University, 2000, 14(1): 47-49.
- [64] 邱望标, 杨绿. 钛及钛合金着色工艺与色膜性能研究[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2005, 17(5): 369-370.
QIU Wang-biao, YANG LV. Anodizing Technology for Titanium and Titanium Alloys and Performance of Oxidizing Film[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2005, 17(5): 369-370.
- [65] 姜伟, 申德新, 张云琨, 等. 钛合金着色技术的研究[J]. 材料保护, 2005, 38(9): 12-14.
JIANG Wei, SHEN De-xin, ZHANG Yun-kun, et al. Coloring Technology for Titanium Alloy[J]. Materials Protection, 2005, 38(9): 12-14.
- [66] 任清, 李书平, 冯继红, 等. 金属钛黑色阳极氧化工艺应用[J]. 材料保护, 2007, 40(2): 62-63.
REN Qing, LI Shu-ping, FENG Ji-hong, et al. Application of Black Anodic Oxidation Process for Ti Alloy[J]. Materials Protection, 2007, 40(2): 62-63.
- [67] 李玉海, 万智来, 蒋国瑜, 等. TA2 纯钛材阳极氧化着色工艺[J]. 材料保护, 2011, 44(4): 38-40.
LI Yu-hai, WAN Zhi-lai, JIANG Guo-yu, et al. Anodizing Coloring Technology for TA2 Pure Titanium[J]. Materials Protection, 2011, 44(4): 38-40.
- [68] 夏成宝. Ti-6Al-4V 钛合金黑色氧化膜的制备工艺[J]. 中国表面工程, 2011, 24(4): 35-37.
XIA Cheng-bao. Preparation Processes of Black Oxidation

- dation Film on Ti-6Al-4V Titanium Alloy[J]. China Surface Engineering, 2011, 24(4): 35-37.
- [69] 张文华, 胡正前, 马晋. 俄罗斯微弧氧化技术的研究进展[J]. 世界有色金属, 2004(1): 43-46.
- ZHANG Wen-hua, HU Zheng-qian, MA Jin. Research Progress of Microarc Oxidation Technology in Russia [J]. World Nonferrous Metals, 2004(1): 43-46.
- [70] CURRAN J A, KALKANCI H, MAGUROVA Y U, et al. Mulliterich Plasma Electrolytic Oxide Coatings for Thermal Barrier Applications[J]. Surface and Coatings Technology, 2007, 201(21): 8683-8687.
- [71] 薛文斌, 邓志威, 陈如意, 等. 钛合金在硅酸盐溶液中微弧氧化陶瓷膜的组织结构[J]. 金属热处理, 2000(2): 5-6.
- XUE Wen-bin, DENG Zhi-wei, CHEN Ru-yi, et al. Microstructure of Ceramic Coating Formed by Micro Arc Oxidation in Silicate Solution on Ti-6Al-4V Alloy [J]. Heat Treatment of Metals, 2000(2): 5-6.
- [72] WANG Y M, JIANG B L, LEI T Q, et al. Microarc Oxidation and Spraying Graphite Duplex Coating Formed on Titanium Alloy for Antifriction Purpose[J]. Applied Surface Science, 2005, 246(1): 214-221.
- [73] 林修洲, 唐唯, 杜勇, 等. 添加剂铬酸钾对 TC4 钛合金微弧氧化膜层性能的影响[J]. 电镀与涂饰, 2013, 32(7): 35-37.
- LIN Xiu-zhou, TANG Wei, DU Yong, et al. Influence of Potassium Chromate as Additive on Performance of Micro-arc Oxidation Coating Prepared on TC4 Titanium Alloy[J]. Electroplating and Finishing, 2013, 32 (7): 35-37.
- [74] 鞠鹏飞, 刘冠杰, 吴超, 等. 工艺参数对钛合金微弧氧化涂层热控性能的影响[J]. 材料保护, 2016, 49(5): 30-33.
- JU Peng-fei, LIU Guan-jie, WU Chao, et al. Influences of Process Parameters on Thermal Control Performance of Micro-arc Oxidation Coating on Titanium Alloy[J]. Materials Protection, 2016, 49(5): 30-33.
- [75] 李争显, 张丽红. 钛建材及表面处理技术[J]. 钛工业进展, 2002(1): 17-19.
- LI Zheng-xian, ZHANG Li-hong. Titanium Materials and Surface Treatment Technology[J]. Titanium Industry Progress, 2002(1): 17-19.
- [76] 张玉梅. 钛及钛合金在口腔科应用的研究方向[J]. 生物医学工程学杂志, 2000, 17(2): 206-208.
- ZHANG Yu-mei. The Researches on Titanium and Titanium Alloy in Dental Use[J]. Journal of Biomedical Engineering, 2000, 17(2): 206-208.
- [77] ARAFA K A O. Comparing the Effects of Titanium Alloy and Chrome Cobalt in Removable Partial Denture Connectors on Tooth Mobility, Bone Loss and Tissue Reaction[J]. Saudi Journal for Dental Research, 2016, 7(2): 112-117.
- [78] FINI M, GIAVARESI G, RIMONDINI L, et al. Titanium Alloy Osseo Integration in Cancellous and Cortical Bone of Ovariectomized Animals: Histomorphometric and Bone Hardness Measurements[J]. International Journal of Oral and Maxillofacial Implants, 2002, 17(1): 28-37.
- [79] CZARNOWSKA E, ZAJACZKOWAKA A, SOWINSKA A, et al. Composite Layer with a Ti_3P External Zone Produced on Titanium Alloy for Bone Applications[J]. Advances in Science and Technology, 2006, 49: 240-245.
- [80] 万智来, 李玉海, 朱其柱, 等. 钛合金阳极氧化着色技术的研究进展[J]. 材料导报, 2010, 24(16): 193-195.
- WAN Zhi-lai, LI Yu-hai, ZHU Qi-zhu, et al. The Recent Research Status of Anodic Oxidation Coloring Technique on Titanium Alloy[J]. Materials Review, 2010, 24(16): 193-195.
- [81] 戴正宏, 王玉林, 何宝明. 钛阳极氧化膜的着色研究[J]. 材料保护, 2004, 37(3): 25-27.
- DAI Zheng-hong, WANG Yu-lin, HE Bao-ming. Coloring of Oxide Film on Titanium Anode[J]. Materials Protection, 2004, 37(3): 25-27.
- [82] 李梁, 孙建科, 孟祥军. 钛合金的应用现状及发展前景[J]. 钛工艺进展, 2004, 21(5): 19-20.
- LI Liang, SUN Jian-ke, MENG Xiang-jun. Application State and Prospects for Titanium Alloys[J]. Titanium Industry Progress, 2004, 21(5): 19-20.
- [83] 宁兴龙. 飞机用钛新数据[J]. 钛工艺进展, 2003, 20(6): 31.
- NING Xing-long. New Titanium Data for Aircraft[J]. Titanium Industry Progress, 2003, 20(6): 31.
- [84] 宁兴龙. 俄罗斯舰船用钛[J]. 钛工业进展, 2003, 20(6): 28-31.
- NING Xing-long. Titanium Materials for Naval Ships in Russian[J]. Titanium Industry Progress, 2003, 20(6): 28-31.
- [85] 蒋成禹, 徐济进, 严铿, 等. 俄罗斯海军用钛情况及我们的思考[J]. 钛工业进展, 2003, 20(6): 32-33.
- JIANG Cheng-yu, XU Ji-jin, YAN Keng, et al. Titanium Application for Navy in Russia and Our Suggestions[J]. Titanium Industry Progress, 2003, 20(6): 32-33.
- [86] 赵玉玲. 良“弓”加“神剑”——M777 火炮改变炮兵传统观念[J]. 现代兵器, 2005(4): 30-32.
- ZHAO Yu-ling. "Bow" and "Sword" —M777 to Change the Traditional Concept of Artillery[J]. Modern Weaponry, 2005(4): 30-32.