

Ti-10Mo-28Nb-3Zr-6Ta 合金表面纳米氧化管的构建及生长机理分析

许 莹^{1,2}, 夏朋昭^{1*}, 魏子琰², 赵思坛², 蔡艳青²

(1. 华北理工大学冶金与能源学院, 河北 唐山 063210; 2. 华北理工大学材料科学与工程学院, 河北 唐山 063210)

摘 要:在 Ti-10Mo-28Nb-3Zr-6Ta 合金表面构建结构致密的纳米氧化管, 同时探究纳米氧化管的生长机理。采用阳极氧化法, 在含有 1 mol/L H_3PO_4 溶液和 0.9 % NaF 的混合溶液中, 在 25 V 的直流电压下, 氧化处理 120 min, 在 Ti-10Mo-28Nb-3Zr-6Ta 合金表面原位生成纳米氧化管; 使用 XRD 对纳米氧化管的物相进行分析, 进而得到纳米氧化管的成分; 使用 SEM 对纳米氧化管的结构、形貌进行分析; 采用 HRTEM 和 EDS 等对合金表面的纳米氧化管进行观测进而得出纳米氧化管的生长机理。研究表明: 在 Ti-10Mo-28Nb-3Zr-6Ta 合金表面构建的纳米氧化管孔径为 50 ~ 70 nm, 管壁厚度约为 15 nm, 氧化管长度为 100 nm, 纳米管由非晶态的钛氧化物及锐钛矿型二氧化钛纳米晶组成。合金表面纳米氧化管的生长机理为: 阳极氧化过程开始时, 首先会在合金表面生成一层非晶态的钛的氧化层, 而后在氧化电压和电解液作用下, 在非晶态钛氧化层之上生成非晶态的纳米管。高温处理后, 部分非晶态结构纳米管转化为锐钛矿型二氧化钛纳米晶粒。

关键词:钛合金; 表面改性; 纳米管; 阳极氧化法; 微观形貌; 生长机理

中图分类号: TF823

文献标志码: A

文章编号: 1004-7638(2021)03-0074-08

DOI: 10.7513/j.issn.1004-7638.2021.03.011

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



听
语
音
聊
科
研
与
作
者
互
动

Construction and growth mechanism analysis of nano oxide tubes on Ti-10Mo-28Nb-3Zr-6Ta alloy

Xu Ying^{1,2}, Xia Pengzhao^{1*}, Wei Ziyang², Zhao Sitan², Cai Yanqing²

(1. School of Metallurgy and Energy, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, Hebei, China; 2. School of Materials Science and Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan 063210, Hebei, China)

Abstract: Nano oxide tubes were formed on the surface of Ti-10Mo-28Nb-3Zr-6Ta alloy by anodic oxidation in a mixed solution containing 1 mol/L H_3PO_4 and 0.9 % NaF at 25 V DC voltage for 120 min. XRD and SEM were used to analyze the structure, morphology and composition of the nano oxide tubes. The results show that the diameter of the nano oxide tube on the surface of Ti-10Mo-28Nb-3Zr-6Ta alloy is 50 ~ 70 nm, the wall thickness is about 15 nm, and the length of the oxidation tube is 100 nm. The nanotubes are composed of amorphous titanium oxide and anatase titanium dioxide nanocrystals. HRTEM and EDS were used to analyze the growth mechanism of nano oxide tubes on the alloy surface. The results show that at the beginning of anodic oxidation process, a layer of amorphous titanium oxide is formed on the alloy surface, and then amorphous nano particles are formed on the surface of amorphous

收稿日期: 2021-03-24

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51874140); 河北省自然科学基金资助(C2018209207)。

作者简介: 许莹(1971—), 女, 教授, 功能金属材料方向, E-mail: xuyingddddd@163.com; * 通讯作者: 夏朋昭(1996—), 男, 硕士研究生, 功能金属材料方向, E-mail: 485056053@qq.com。

ous titanium oxide layer under the action of oxidation voltage and electrolyte. After high temperature treatment, partial amorphous nanotubes can be transformed into anatase TiO_2 nanocrystals.

Key words: titanium alloy, surface modification, nano oxide tubes, anodic oxidation method, micro-structure, growth mechanism

0 引言

钛合金力学性能优异,生物相容性良好,耐腐蚀性能较好,因此在生物医用金属材料领域中使用广泛。但是钛合金生物活性差,属于惰性材料,在临床应用中,钛合金材质的假体植入物植入人体后与人体组织的生物相容性不佳,容易导致人体内的免疫系统与钛合金植入体发生排斥反应,影响植入物的使用寿命^[1-3]。以 Ti-6Al-7Nb 合金为例, Ti-6Al-7Nb 合金作为植入物时,在人体复杂的环境中容易产生摩擦磨损,长时间的摩擦磨损则会导致合金表面具有保护作用的致密氧化层被破坏,进而导致合金组分中 Al、V 这两种对人体有害的金属离子向植入物周围的生物组织扩散,致使附近的人体组织发生病变,极大地影响了 Ti-6Al-7Nb 合金作为医用金属材料的使用^[4]。近年来,研究人员常通过表面改性方法改变钛合金生物活性差及金属离子溶出等问题^[5-6],目前表面改性的方法有电化学阳极氧化法^[7-8]、微弧氧化法^[9-10]、热氧化法等^[11]。Moskalewicz^[12]等人采用微弧氧化法,在 Ti-6Al-7Nb 合金表面制备厚度约为 2.7~3.6 μm 氧化层,改善了合金表面的生物活性。但是目前还无法采用微弧氧化法大规模快速制备性能稳定的合金表面涂层。Aniolek^[13]等人采用热氧化法,在 500~800 $^{\circ}\text{C}$ 的高温条件下对 Ti-6Al-7Nb 合金进行了热氧化处理研究,结果表明热氧化法能够提高 Ti-6Al-7Nb 合金的表面硬度及耐磨性,但会降低其强度和塑性。阳极氧化法是一种易于实现、广泛应用的可应用于表面处理的电化学方法,采用阳极氧化法可以在各种合金与单质金属表面产生结构致密且均匀可控的纳米结构表面。2001 年,Grimes^[14]等人首次采用阳极氧化法在低电压下用含有氢氟酸的电解液成功制备了分布均匀、排列整齐有序的 TiO_2 纳米管阵列,有效地提高了合金表面的生物活性。Huang^[15]等人采用电化学阳极氧化法,在 Ti-6Al-7Nb 合金表面制备出具有纳米级孔隙的无 Al 氧化层,以提高合金表面的耐腐蚀性,并且促进合金表面细胞粘附和增殖;Liu^[16]等以纯度为 99.8% 的钛片(15 mm×35 mm×0.3 mm)为工

作电极, Pt 片为对电极,含有 0.5% 氟化铵和 0.3% 去离子水的乙二醇用作电解质,在 20 V 直流电压下处理 24 h 制备出了内径为 30 nm,高度为 5 mm 的二氧化钛纳米管层;近年来国内外研究学者采用阳极氧化法,通过调整工艺参数不但能在纯钛表面制备出排列有序的 TiO_2 纳米管,还可以在如 Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr、TiAl、Ti-45Nb、Ti-Ta、Ti-6Al-4V 和 Ti-6Al-7Nb 等钛合金表面制备出排列规整的 TiO_2 纳米管^[14]。

笔者所在课题组前期采用 d 电子合金设计理论设计并制备了新型多元 β 钛合金 Ti-10Mo-28Nb-3Zr-yTa(y=2, 4, 6, 8)系合金,该系列合金的力学性能十分优异,其中 Ti-10Mo-28Nb-3Zr-6Ta 合金的弹性模量为 27.59 GPa,远低于 Ti-6Al-4V 合金(113.8 GPa),与人体骨骼的弹性模量(10~30 GPa)十分接近,而且该合金抗压强度为 635 MPa,能够保证植入物的强度要求^[17],同时该合金耐腐蚀性能十分优异,是未来医用合金的重要研究方向。但 Ti-10Mo-28Nb-3Zr-yTa 系合金属于惰性材料,缺乏生物活性,因此需要对合金表面进行改性,以期改善合金表面的生物活性,提高合金表面的耐腐蚀性^[18-19]。本课题组^[17,20]采用阳极氧化法已经成功地在钛及钛合金表面原位构建了结构致密,均匀可控的 TiO_2 纳米管,同时研究证明钛合金表面的 TiO_2 纳米管显著地提高了钛合金在体液环境下的耐腐蚀性^[21]。

目前研究中在多元钛合金表面原位构建 TiO_2 纳米管的生长机理尚不明确,使得后续无法有效地在多元钛合金表面原位构建结构更为致密,性能更加优良的 TiO_2 纳米管。因此,笔者采用阳极氧化法在 Ti-10Mo-28Nb-3Zr-6Ta 合金表面构建纳米氧化管并对纳米氧化管的生成机理进行详细的分析,以期后续更为有效的在 Ti-10Mo-28Nb-3Zr-yTa 系合金表面原位构建结构致密,性能优良的 TiO_2 纳米管提供理论依据。

1 试验

1.1 试验原料

制备 Ti-10Mo-28Nb-3Zr-6Ta 合金的金属粉末

为北京研邦公司采用还原法和气雾化法生产的的钽粉、氢化钛粉、钼粉、铌粉和锆粉, 五种粉末的纯度

均为 99.9%, 粒度 $\leq 74 \mu\text{m}$, 试验中用到的其余化学试剂如表 1 所示。

表 1 试验用化学试剂
Table 1 Chemical reagents in the experiments

材料名称	分子式	纯度	生产厂家
无水乙醇	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	AR	天津市永大化学试剂有限公司
硝酸	HNO_3	AR	北京化工厂
氢氟酸	HF	AR	天津市大茂化学试剂厂
盐酸	HCl	0.3M	北京化工厂
磷酸	H_3PO_4	AR	北京化工厂
氟化钠	NaF	AR	天津市永大化学试剂有限公司

1.2 试验过程

采用阳极氧化法在 Ti-10Mo-28Nb-3Zr-6Ta 合金表面制备纳米氧化层过程如下: 采用管式炉真空烧结制备出高强度, 低模量的 Ti-10Mo-28Nb-3Zr-6Ta 合金, 准备直径为 10 mm、厚度为 1 mm 的试验样品用于后续试验; 使用 400[#] ~ 3 000[#] 金相砂纸逐级对合金试样进行单方向多次打磨, 抛光后合金表面在金相显微镜下没有明显划痕; 将打磨好的合金试样放入腐蚀处理液中腐蚀处理 1 min, 采用去离子水冲洗除去合金试样表面残留的腐蚀处理液, 然后在真空干燥箱中烘干。腐蚀处理溶液为 3 % HNO_3 溶液和 1 % HF 溶液的 1 : 1 混合溶液。本试验过程中采用双电极体系, 工作电极为 Ti-10Mo-28Nb-3Zr-6Ta 合金圆形薄片, 对电极采用 Pt 片 (尺寸 15 mm×15 mm)^[22], 将合金试样放入由 1 mol/L H_3PO_4 溶液和 0.9 % NaF 混合配置的电解液中, 在 25 V 直流电压下, 氧化处理 120 min。将合金试样放在马弗炉中以 5 °C/min 升温速率加热至 300 °C, 保温处理 2 h。

1.3 组织观察和微观形貌分析

采用 OLYMPUS BX51M 型金相显微镜观察打磨光滑的合金试样的金相组织。使用日本日立株式会社生产的 S-4800 型扫描电子显微镜观察合金试样的微观形貌, 然后利用其自带的能谱仪(EDS)对材料表面元素进行分析。

采用聚焦离子束(FIB)制备透射电镜测试的样品, 试验过程中采用聚焦离子束(FIB)从合金试样表面切割下来带有纳米管结构与基体的厚度为 2 μm 的切片, 接着用探针将切片取出, 然后用 Pt 将切片焊接在铜网上, 制成 50 ~ 100 mm 薄片; 使用日本理

学株式会社生产的 JEM-2800 型透射电子显微镜来对薄片进行观形貌观测、物相分析、晶体结构分析及成分分析。

2 试验结果及分析

2.1 纳米氧化层表面形貌及成分分析

图 1 为 Ti-10Mo-28Nb-3Zr-6Ta 合金试样的金相图, 由图 1 可知, Ti-10Mo-28Nb-3Zr-6Ta 合金组织均匀致密但是仍然存在一定的组织缺陷。图 2 为采用阳极氧化处理在 Ti-10Mo-28Nb-3Zr-6Ta 合金表面制备出的纳米氧化管的 SEM 照片, 由图 2 可以看出, 采用阳极氧化法在合金试样表面制备出孔径大小均匀, 相貌完整的单层纳米管。同时由图 2、3 可看到纳米管孔径为 50 ~ 70 nm, 纳米管壁厚在 15 nm 左右, 纳米管的长度在 100 nm 左右。



图 1 Ti-10Mo-28Nb-3Zr-6Ta 合金的显微组织
Fig. 1 Microstructure of Ti-10Mo-28Nb-3Zr-6Ta alloy

在 Ti-10Mo-28Nb-3Zr-6Ta 合金的阳极氧化过程中, 首先会在电解池中通过氧化还原反应在 Ti-10Mo-28Nb-3Zr-6Ta 合金表面逐渐形成一层 Ti_2O_3 、 NbO 和 Ti_2O_3 氧化物膜层, 反应过程如下^[21]:

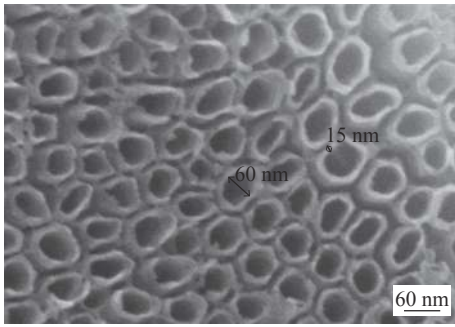


图2 Ti-10Mo-28Nb-3Zr-6Ta 合金表面纳米管 SEM 照片
Fig. 2 SEM images of nanotubes on surface of Ti-10Mo-28Nb-3Zr-6Ta alloy

电解池中在直流电压作用下出现水的电离:



施加恒定电位, Ti-10Mo-28Nb-3Zr-6Ta 合金表面与电解质界面处的氧化反应为:



Pt 电极表面的还原反应为:



合金试样表面钛的氧化物(Ti_2O 、 Ti_2O_3)和铌的氧化物(NbO)与电解液中存在的 F^- 和 H^+ 反应所形成氟化物能够溶解于电解液中, 随着合金成分中 Ti 和 Nb 的氧化以及所对应的氟化物的溶解, 纳米氧化管不断生长。而后将合金试样放入马弗炉中在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 下处理 2 h, 文献 [23] 表明, 合金试样在马弗炉中热处理温度达到 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 左右时, TiO_2 纳米管结构结晶生成锐钛矿型的 Ti_4Nb 。因此热处理后纳米管膜层中可能有钛矿型的 Ti_4Nb 纳米晶粒形成。

2.2 Ti-10Mo-28Nb-3Zr-6Ta 合金表面纳米管生长机理分析

图 3 为经过 FIB 切样制备出的合金试样表面纳米管的透射电镜形貌。该透射成像图是在明场下的透射, 所成的相越亮处样品越薄, 灰暗处是因为样品较厚电子透不过来。由图 3 可以清楚地看到, 合金基体由于结构十分致密, 电子不易透过而呈现暗色; 在合金基体表面的过渡层因为结构较为疏松投射成像图中颜色较亮; 过渡层上为采用阳极氧化法原位构建出来的结构较为致密的纳米管结构, 其中较亮的区域为切开的纳米管断层, 由图 3 可知, 纳米管的长度约为 100 nm , 纳米管内部结构呈像更加明亮, 说明其结构更为疏松; 纳米管厚度较薄, 约为 15 nm , 呈像与合金表面的过渡层相似, 说明纳米管壁的疏松程度与合金表面的过渡层相同。

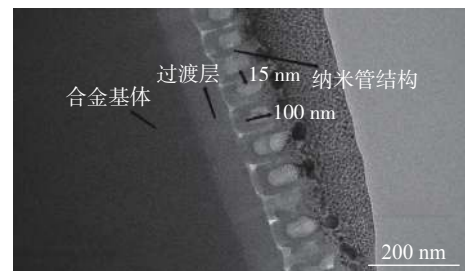


图3 纳米管透射电镜形貌
Fig. 3 TEM of the nanotubes

图 4 为过渡层的电子衍射图及能谱, 由图 4 可见, 过渡层的电子衍射花样只有一个散漫的中心斑点, 一些排布并不规则亮点在其中夹杂, 根据该电子衍射花样的特点可知, 合金过渡层为非晶态结构。同时对过渡层进行了 EDS 能谱分析, 结果显示过渡层主要含有 Ti、O 及 Nb 三种元素。因此通过对图 3、4 的分析可知阳极氧化处理后合金过渡层较为疏松, 为非晶态的钛氧化物和铌氧化物。

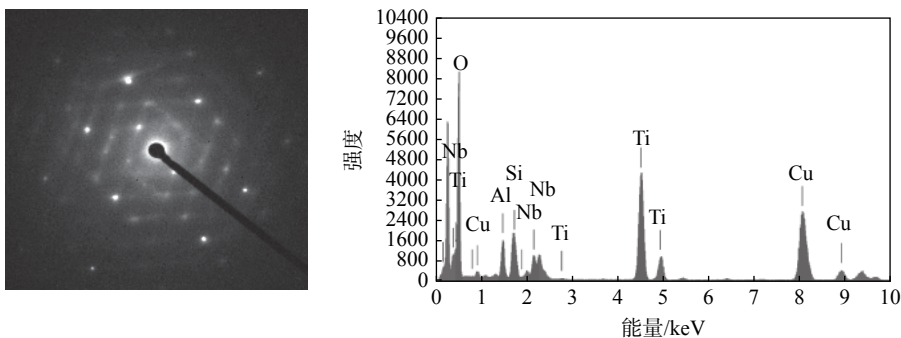


图4 过渡层电子衍射及能谱
Fig. 4 Electron diffraction and energy spectrum of the transition layer

图5为纳米管处的电子衍射谱,由图5可见,纳米管处的电子衍射花样是一系列不同半径的同心圆环,但其中也夹杂着一些排布并不规则的亮点。该电子衍射花样出现了一系列不同半径的同心圆环,说明纳米管是由多晶体所组成,但是该电子衍射花样中又夹杂着一些排布并不规则的亮点,可能是因为纳米管的结晶度较差所致。由此可知,纳米管可能是由结晶度较差的多晶体所组成。

为了进一步对纳米管的组成进行分析,对纳米管外壁进行HRTEM观察和能谱分析。图6为纳米管外壁HRTEM照片及能谱,在HRTEM照片中未观察到在纳米管的外壁有明显的晶格条纹出现,因此说明纳米管的外壁为非晶态。接着对纳米管外壁进行EDS能谱分析,结果显示纳米管外壁只有Ti和O两种元素,并未发现Nb元素。因此由图6进一步分析可知,纳米管外壁为非晶态的钛的氧化物。

图7为纳米管内壁的HRTEM照片及能谱,在HRTEM照片中观察到在纳米管的内部不规则的分

布着具有晶格条纹的晶态结构,因此说明纳米管的内部为晶态结构。接着对纳米管内壁进行EDS能谱分析,结果显示纳米管内壁同样只有Ti和O两种元素,并未发现Nb元素。因此由图7进一步分析可知纳米管内部包含一定的晶态的钛的氧化物。

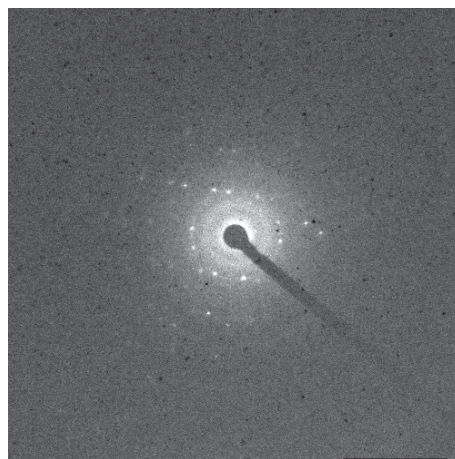


图5 纳米管电子衍射谱

Fig. 5 Electron diffraction of nanotube

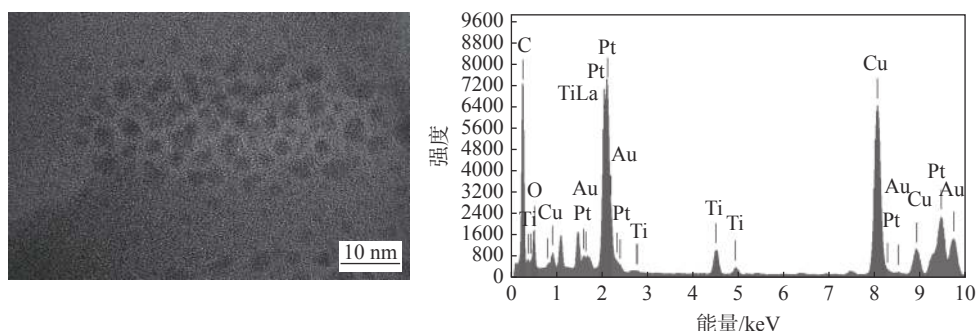


图6 纳米管内壁HRTEM照片及能谱

Fig. 6 HRTEM and energy spectrum of inner wall of nanotubes

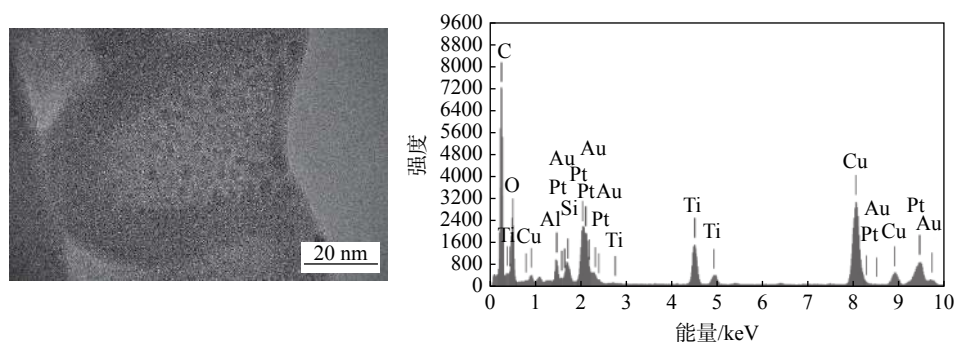


图7 纳米管外壁HRTEM照片及能谱

Fig. 7 HRTEM and energy spectrum of nanotube outer wall

图8为纳米管内壁晶格放大图,图中对晶态结构的晶面间距进行测量,结果显示试验生成的纳米

管内壁主要成分为二氧化钛,其晶面间距为0.148 nm,由图8判断处纳米管内壁所组成的纳米微晶主要为

晶面指数为(204)的锐钛型二氧化钛。试验测得的锐钛矿型微晶为 0.148 nm 与文献 [24-25] 中锐钛矿晶面距离为 0.148 nm 一致。由于纳米管中微晶晶粒非常细小且分布在纳米管内侧,因此并未在 XRD 图谱中并未出现观察到明显的锐钛矿型二氧化钛的衍射峰。出现该现象的原因可能因为晶相比非晶相稳定,制备出纳米管在 300 °C 在热处理之后非晶态的纳米管中出现了一定含量的晶态结构。该试验研究结果与文献 [26-27] 中空气氛围下,热处理温度达到 300 °C 左右时,会出现 TiO₂ 纳米管结构结晶生成锐钛矿型的多晶结构的现象一致。

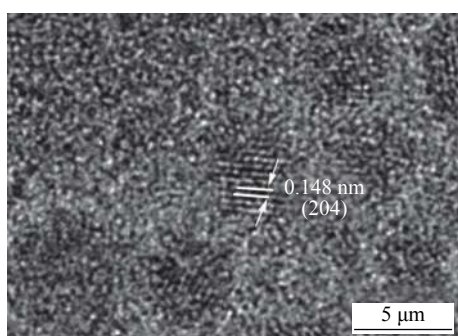


图8 纳米管内壁 HRTEM 放大图

Fig. 8 HRTEM amplification of the inner wall of nanotubes

由图 3、4 分析可知,在合金表面构建纳米管首先是在合金试样表面形成一层非晶态的钛、铌氧化物,由图 5、6、7 和图 8 分析可知,非晶态的钛氧化层在电压和电解液的作用下开始生成非晶态的二氧

化钛纳米管,当电流趋于稳定时,纳米管停止生长。而后合金试样在 300 °C 马弗炉中热处理 2 h 后,在非晶态的过渡层中有部分铌扩散出来与氧发生反应,但由于此时的温度不够高,并未形成铌的氧化物晶体。在 300 °C 热处理下纳米管内部中的非晶态结构有部分转化为锐钛矿型二氧化钛纳米微晶。

3 结论

1) 采用阳极氧化法能够在 Ti-10Mo-28Nb-3Zr-6Ta 合金表面制备结构致密成分均匀的纳米管氧化层,纳米管孔径为 50 ~ 70 nm,管壁厚度约为 15 nm,纳米管厚度约为 100 nm,纳米管由非晶态的钛氧化物及锐钛矿型二氧化钛纳米晶组成。

2) 钛合金表面纳米氧化管生长机理为: 阳极氧化过程中首先在合金表面生成一层非晶态的钛的氧化层; 接着由于施加电压及电解液的作用,在非晶态钛氧化层之上开始生成非晶态的纳米管,当电流趋于稳定时,纳米管停止生长,纳米管主要为钛的氧化物; 最后在 300 °C 热处理 2 h 后,在非晶态的过渡层中,有部分铌扩散出来与氧发生反应,但由于温度不够高,并未形成晶体。而纳米管中的非晶态结构有部分转化为锐钛矿型二氧化钛纳米晶粒。

3) 下一步工作方向: ①确定在多元钛合金表面原位构建 TiO₂ 纳米管的工艺参数,以期能够采用阳极氧化法可控制备 TiO₂ 纳米管阵列; ②制备掺杂不同合金元素的二氧化钛纳米管,以提高其生物相容性,耐腐蚀性等。

参考文献

- [1] Fu Tao, Sun Jiamao, Li Shaofeng, *et al.* Thermally reduced silver micro-nanoparticles on surface of biomedical titanium[J]. Surface Technology, 2017, 46(4): 191-196.
(付涛, 孙嘉懋, 李少峰, 等. 生物医用钛表面热还原银微纳米颗粒研究[J]. 表面技术, 2017, 46(4): 191-196.)
- [2] Hu Yijuan, Bi Yanze, He Donglei, *et al.* Advances insurface modification of biodegradable magnesium and magnesium alloys[J]. Surface Technology, 2019, 48(9): 11-19.
(胡怡娟, 毕衍泽, 何东磊, 等. 可生物降解镁及镁合金表面改性研究进展[J]. 表面技术, 2019, 48(9): 11-19.)
- [3] Pei Yifeng. A study on the modification of magnesium coating on porous titanium alloy surface and its osteogenic effect[D]. Xi'an: Fourth Military Medical University, 2015.
(裴轶丰. 多孔钛合金表面镁涂层改性及其成骨效应研究[D]. 西安: 第四军医大学, 2015.)
- [4] Li Dahan, Wang Shujun, Chen Yucheng, *et al.* Research progress on surface modification technology of Ti6Al7Nb alloy[J]. Titanium Industry Progress, 2019, 36(4): 43-48.
(李达汉, 王树军, 陈宇澄, 等. 基于生物医用Ti6Al7Nb合金表面改性技术的研究进展[J]. 钛工业进展, 2019, 36(4): 43-48.)
- [5] Jin Xudan, Yang Xiaokang, Wei Fenrong, *et al.* Research progress of medical titanium and titanium alloy surface modification

- materials and technology[J]. *World Nonferrous Metals*, 2018, 499(7): 265–266.
(金旭丹, 杨晓康, 魏芬绒, 等. 医用钛及钛合金表面改性材料与技术研究进展[J]. *世界有色金属*, 2018, 499(7): 265–266.)
- [6] Xia Jinyang. Study on doping modification and biological activity of TiO₂ nanotube surface[D]. Wuhan: Wuhan University of Science and Technology, 2013.
(夏进阳. TiO₂ 纳米管表面的掺杂改性及生物活性研究[D]. 武汉: 武汉科技大学, 2013.)
- [7] Cheng Xianxiong, Chen Yuliang, Kong Zhangliang, *et al.* Preparation and formation process analysis of nanotube TiO₂ based on anodic oxidation method[J]. *Progress in Chemical Industry*, 2020, 39(3): 1095–1100.
(成先雄, 陈于梁, 孔张亮, 等. 基于阳极氧化法的TiO₂纳米管制备及生成过程分析[J]. *化工进展*, 2020, 39(3): 1095–1100.)
- [8] Qiu Lanxin, Dong Rong, Cai Fanggong, *et al.* Research progress on preparation and formation mechanism of TiO₂ nanotube arrays by anodic oxidation[J]. *Electronic Components and Materials*, 2019, 38(11): 1–9.
(邱澜鑫, 董荣, 蔡芳共, 等. TiO₂纳米管阵列的阳极氧化法制备及形成机理研究进展[J]. *电子元件与材料*, 2019, 38(11): 1–9.)
- [9] Lei Xin, Lin Naiming, Zou Jiaojuan, *et al.* Research progress of micro arc oxidation of aluminum alloys[J]. *Surface Technology*, 2019, 48(12): 10–22.
(雷欣, 林乃明, 邹娇娟, 等. 铝合金微弧氧化的研究进展[J]. *表面技术*, 2019, 48(12): 10–22.)
- [10] Pu Zhe. Preparation of MoS₂/TiO₂ micro arc oxidation coating on TC4 titanium alloy by in situ growth[D]. Xi'an: Chang'an University, 2019.
(蒲哲. TC4钛合金表面原位生长MoS₂/TiO₂微弧氧化膜层制备工艺研究[D]. 西安: 长安大学, 2019.)
- [11] Sun Linchao. Preparation of micro nano-TiO₂ on pure titanium surface and its gas humidity sensing properties[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2019.
(孙琳超. 纯钛表面微纳米TiO₂的制备及其气湿敏性能研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2019.)
- [12] Moskalewicz T, Kruk A, Kot M, *et al.* Characterization of microporous oxide layer synthesized on Ti-6Al-7Nb alloy by micro-arc oxidation[J]. *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, 2014, 14(3): 370–375.
- [13] Aniolek K, Kupka M, Uczuk M, *et al.* Isothermal oxidation of Ti-6Al-7Nb alloy[J]. *Vacuum*, 2015, 114: 114–118.
- [14] Gong Dawei, Grimes Craig A, Oommen K, *et al.* Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation[J]. *Journal of Materials Research*, 2001, 16(12): 3331–3334.
- [15] Huang H H, Wu C P, Sun Y S, *et al.* Improvements in the corrosion resistance and biocompatibility of biomedical Ti-6Al-7Nb alloy using an electrochemical anodization treatment[J]. *Thin Solid Films*, 2013, 528: 157–162.
- [16] Liu G H, Du K, Wang K Y. Surface wettability of TiO₂ nanotube arrays prepared by electrochemical anodization[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 388: 313–320.
- [17] Xu Ying, Zhao Sitan, Cai Yanqing, *et al.* Preparation and properties of Ha/Mo nanotube composite coating by plasma spraying[J]. *Surface Technology*, 2020, 49(7): 42–52.
(许莹, 赵思坛, 蔡艳青, 等. 等离子喷涂制备Ha/Mo纳米管复合涂层及性能分析[J]. *表面技术*, 2020, 49(7): 42–52.)
- [18] Zhu Hongqiang, He Hongyan, Yuan Yuan, *et al.* Preparation of hierarchical porous structure on Ti surface and bioactivity[J]. *Surface Technology*, 2015, 44(7): 56–60.
(朱洪强, 何宏燕, 袁媛, 等. 钛基体表面多级孔洞结构的制备和生物活性研究[J]. *表面技术*, 2015, 44(7): 56–60.)
- [19] Yang Yujie, Cheng Danhong, Peng Gensheng, *et al.* Preparation of Ti-based TiO₂ nanotubes and advances in biomedical research[J]. *Electroplating and Finishing*, 2010, (11): 22–26.
(杨玉洁, 成旦红, 彭根生, 等. 钛基 TiO₂ 纳米管制备及其生物医用研究进展[J]. *电镀与精饰*, 2010, (11): 22–26.)
- [20] Xu Ying, Wang Huanhuan, He Shiyu, *et al.* Preparation and properties of TiO₂ nanotubes[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2018, 39(4): 52–57.
(许莹, 王欢欢, 何世宇, 等. TiO₂ 纳米管的制备及其性能研究[J]. *钢铁钒钛*, 2018, 39(4): 52–57.)
- [21] Wang Bian. Construction and properties of medical titanium based metal surface nanostructures[D]. Tangshan: North China University of Technology, 2018.
(王变. 医用钛基金属表面纳米结构的构建及性能研究[D]. 唐山: 华北理工大学, 2018.)
- [22] Li Ling, Yao Shenglian, Zhao Xiaoli, *et al.* Preparation and properties of oxide nanotube arrays on Zr-17Nb alloy surface by

- anodic oxidation method[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2019, 55(8): 1008–1018.
(李玲, 姚生莲, 赵晓丽, 等. 阳极氧化法制备Zr-17Nb合金表面氧化物纳米管阵列及其性能研究[J]. *金属学报*, 2019, 55(8): 1008–1018.)
- [23] Xu Jincheng. Preparation and cytocompatibility of TiO₂ nanotube arrays on medical titanium based memory alloy[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2012.
(徐锦诚. 医用钛基记忆合金表面TiO₂纳米管阵列的制备及其细胞相容性[D]. 广州: 华南理工大学, 2012.)
- [24] Zhao Wei. Preparation, characterization and device study of anatase titanium dioxide single crystal films[D]. Jinan: Shandong University, 2019.
(赵伟. 锐钛矿二氧化钛单晶薄膜的制备与表征及器件研究[D]. 济南: 山东大学, 2019.)
- [25] Xiong Feng. Study on photocatalytic reaction mechanism of anatase TiO₂ (001) single crystal surface[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2018.
(熊锋. 锐钛矿TiO₂(001)单晶表面光催化反应机理研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2018.)
- [26] Zhang Xiaoxing, Dong Xingchen, Chen Qinchuan. Adsorption of SF₆ on anatase (101) crystal face_6. Analysis of gas sensing mechanism of components decomposed by partial discharge[J]. *Acta Electrotechnica*, 2017, 32(3): 200–209.
(张晓星, 董星辰, 陈秦川. 锐钛矿型(101)晶面吸附SF₆局部放电分解组分的气敏机理分析[J]. *电工技术学报*, 2017, 32(3): 200–209.)
- [27] Yang Dewei, Yang Peizhi. Research progress of anatase TiO₂ thin films[J]. *Journal of Yunnan Normal University (Natural Science Edition)*, 2020, 40(2): 15–22.
(杨德威, 杨培志. 锐钛矿型TiO₂薄膜的研究进展[J]. *云南师范大学学报(自然科学版)*, 2020, 40(2): 15–22.)

编辑 杨冬梅

“第五届钒钛微合金化高强钢开发与应用技术交流会” 将于11月上旬在北京举办

(2021年5月14日消息)为持续推进钒钛元素在微合金化高强钢/超高强钢中的作用机理、产品开发及应用技术研究,提升我国钒钛资源综合利用技术水平,推动新一代高强度钢轻量化升级换代,钒钛资源综合利用产业技术创新战略联盟、北京科技大学、钒钛资源综合利用国家重点实验室和四川省金属学会拟于2021年11月3~5日,在北京市联合举办“第五届钒钛微合金化高强钢开发与应用技术交流会”。

会议主题为:聚焦钒钛微合金化学术前沿,引领先进高强度钢技术进步。会议议题为:①钒、钛微合金化机理研究;②钒、钛微合金化高强钢材料设计与组织计算;③钒、钛微合金化高强钢的洁净化均质化控制技术④钒、钛微合金化高强钢先进制造流程设计;⑤钒、钛微合金化高强钢开发与应用;⑥钒、钛微合金化高强钢成形、焊接、热处理、涂镀、腐蚀与防护等应用技术;⑦其他钒、钛微合金化新材料、新工艺、新技术、新装备等。

会议将邀请国内相关领域资深专家学者,围绕钒钛微合金化高强钢产业技术发展方向、下游应用发展前景进行系统研讨,聚焦钒钛微合金化基础理论与工艺创新、钒钛微合金化高强钢/超高强钢产品开发、先进高强钢成形焊接涂镀等应用技术最新研究成果进行学术交流。

(弓丽霞 供稿)