

DOI: 10.16078/j.tribology.2019002

热氧化温度对TC4钛合金在生理盐水中 腐蚀磨损性能的影响

曹磊^{1,2}, 孙航³, 徐铁伟¹, 万勇^{1*}, 蒲吉斌⁴

(1. 青岛理工大学机械与汽车工程学院, 山东 青岛 266033;

2. 中国科学院兰州化学物理研究所, 固体润滑国家重点实验室, 甘肃 兰州 730000;

3. 青岛市第九人民医院, 山东 青岛 266001;

4. 中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 中国科学院海洋新材料与应用技术
重点实验室, 浙江 宁波 315201)

摘要: 本文中考察了在大气环境下经热氧化处理后TC4钛合金在生理盐水中的腐蚀磨损性能, 重点研究了热氧化温度(500~900 °C)对TC4钛合金的表面氧化物薄膜的结构及腐蚀磨损性能的影响。结果表明: 经热氧化处理后TC4钛合金表面的氧化膜的结构主要由三部分组成: TiO₂与 α -Al₂O₃混合组成的表层, 以TiO₂为主的亚表层以及氧扩散层内层, 热氧化温度对氧化膜的物相结构、表面硬度、膜基结合性能和腐蚀磨损性能有显著影响, 其中, 在700 °C下热氧化处理获得的氧化层膜基结合性能最好, 表面硬度最高, 耐腐蚀磨损性能最好。

关键词: Ti6Al4V; 热氧化; 温度; 腐蚀磨损; 腐蚀

中图分类号: TH117.3

文献标志码: A

文章编号: 1004-0595(2019)04-0396-11

Effects of Thermal Oxidation Temperature on Tribocorrosion Performance of TC4 Alloy in Physiological Saline Solution

CAO Lei^{1,2}, SUN Hang³, XU Tiewei¹, WAN Yong^{1*}, PU Jibin⁴

(1. School of Mechanical and Automotive Engineering, Qingdao University of Technology,
Shandong Qingdao 266033, China

2. State Key Laboratory of Solid Lubrication, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences,
Gansu Lanzhou 730000, China

3. The Ninth People's Hospital of Qingdao, Shandong Qingdao 266001

4. Key Laboratory of Marine Materials and Related Technologies, Ningbo Institute of Materials Technology and
Engineering, Chinese
Academy of Sciences, Zhejiang Ningbo 315201, China)

Abstract: The tribocorrosion performance of TC4 titanium alloy after thermally oxidized(TO) in atmosphere was discussed. The effect of TO temperature on the characteristics of the oxide layer and tribocorrosion performance of TC4 alloy obtained at temperature range of 500~900 °C was evaluated. The results show that the TO layer consisted of three sections: top layer of TiO₂ and α -Al₂O₃, sub-surface layer of TiO₂, and oxygen diffusion zone. TO temperatures have a

Received 3 January 2019, revised 26 March 2019, accepted 24 April 2019, available online 28 July 2019.

*Corresponding author. E-mail: wanyong@qut.edu.cn, Tel: +86-18724761210.

This project was supported by the Natural Science Foundation of Shandong Province(ZR2017PEE013), Key Research & Development Plan of Shandong Province(2017GSF220012, 2018GGX102027)and the National Natural Science Foundation of China(51375249, U1737214).

山东省自然科学基金项目(ZR2017PEE013), 山东省重点研发项目(2017GSF220012, 2018GGX102027)和国家自然科学基金项目(51375249, U1737214)资助。

significant influence on the phase structure, surface hardness, and tribocorrosion resistance of TO layers. TO samples, obtained after treated at 700 °C, offer best tribocorrosion resistance in 0.9% NaCl solution for higher surface hardness, more noble corrosion potential, and lowest mass loss in comparison with other TO ones and TC4 substrate.

Key words: Ti6Al4V; thermal oxidation; temperature; tribocorrosion; corrosion

因具有稳定的机械性能、高的耐腐蚀性能和良好的生物相容性,钛合金被广泛地应用于海洋、石油、航空航天和生物等众多领域^[1-4],作为其中杰出代表的Ti6Al4V(TC4)合金应用最为普遍.在大气环境中,钛极易与氧气反应,从而在表面形成TiO₂氧化膜,但是这层TiO₂氧化膜厚度相对较薄,抗磨性能较差,在微动或者滑动摩擦过程中极易被去除,同时钛合金本身抗剪切变形能力较差,极易发生黏着和磨粒磨损^[5-6],特别是当TC4合金做为人工关节等材料使用时,在生物环境下由于受到腐蚀及磨损的共同影响造成的材料损失更为严重^[7-10].尤为严重的是,腐蚀磨损过程中可能会释放出对人体有害Al元素与V元素,进而诱发多种疾病^[11],因此TC4合金在生物体液中作为摩擦副的应用受到了极大的限制.

表面改性通常被认为是提高钛合金表面摩擦学性能的有效方法,其研究最早从二十世纪七十年代开始一直持续至今,报道的方法包括离子注入^[12]、物理气相沉积^[13-14]、微弧氧化^[15-16]、激光熔覆^[17]和热氧化^[18-23]等,其中,热氧化技术是一种非常简单有效且又廉价的表面改性手段,对TC4合金进行热氧化处理之后,高度结晶的氧化膜可原位生长在基底表面,能够有效增强TC4钛合金表面的耐磨^[18-19]、耐腐蚀^[20-21]以及耐腐蚀磨损性能^[22-23].已有的研究表明,热氧化温度对TC4合金氧化膜的结构和性能有重要的影响^[24-28],但目前尚未有系统表征热氧化温度对TC4合金在生理盐水中腐蚀磨损性能的影响的报道.因此,在本文中,我们系统表征了TC4钛合金在500~900 °C温度范围内经热氧化处理后得到的表面氧化物薄膜的结构特征,重点研究了热氧化温度对TC4在生理盐水中腐蚀与腐蚀磨损性能的影响,揭示腐蚀磨损的作用机制,以便确定具有最优耐腐蚀磨损性能的热氧化温度,为TC4合金在生物领域的应用提供理论数据支撑.

1 试验部分

1.1 材料与制备

将镜面抛光后的TC4样品(31 mm×31 mm×1.5 mm)经过石油醚、无水乙醇和去离子水超声清洗后,在空气气氛下马弗炉中分别在500、600、700、800和900 °C

下进行5 h热氧化处理,升温速度为5 °C/min,样品随炉冷却至室温.为了表述方便,下文中热氧化样品被简写为TO-X, X代表热氧化温度.

2.2 样品的表面性能表征

使用XRD(D/MAX-RB, Rigaku, Japan)表征样品表面的物相结构, Raman光谱(Renishaw Invia Reflex, Renishaw, UK)表征磨损前后样品表面的组成,扫描电镜(SEM; S-3500N, Hitachi, Japan)表征样品的表面和截面形貌,并借助扫描电镜的EDS模块表征样品表面的组分浓度,辉光光谱(GDS; GDA 750HP, Spectruma Analytik GmbH, Germany)表征样品元素的深度分布,显微硬度计(FM-700, Future-tech, Japan)表征样品表面的显微硬度,粗糙度仪(SJ-200, Mitutoyo, Japan)表征样品的表面粗糙度.

2.4 样品的腐蚀磨损性能表征

腐蚀磨损测试是在往复腐蚀磨损试验机(MFT-EC4000, 兰州华汇仪器科技有限公司)上进行.采用球盘接触形式,为了避免在试验过程中异种金属接触可能产生的电位干扰以及电偶腐蚀,使用人工关节中最常见的陶瓷材料Al₂O₃球(φ6 mm)作为对偶件^[10, 29-30].采用的试验参数包括,往复行程为6 mm,频率为1 Hz(滑动速度12 mm/s),法向载荷为5 N,相当于最大接触应力为0.64 GPa.试验前先将样品在0.9%的NaCl溶液中浸泡1 h以使开路电位达到一个相对稳定的状态.腐蚀磨损试验过程分为三个阶段:1)不加载浸泡15 min; 2)加载5 N载荷滑动1 h; 3)不加载浸泡15 min.试验后,样品的磨损区的截面形貌用表面形貌仪表征以获得样品的磨损体积,并利用扫描电镜观察样品的磨损形貌.

3 结果与讨论

3.1 热氧化TC4氧化物薄膜的表征

图1为经不同温度热氧化处理后TC4合金的XRD图谱.可以看出,未处理的TC4样品表面为α-Ti或氧扩散层(Ti(O))相.经500 °C处理后,TC4仍以α-Ti或Ti(O)为主,但在38.6°出现了锐钛矿相TiO₂衍射峰.对于TO-600样品,除了α-Ti或Ti(O)对应的衍射峰外,在25.3°和52.5°出现了新的锐钛矿相TiO₂的衍射峰,同时

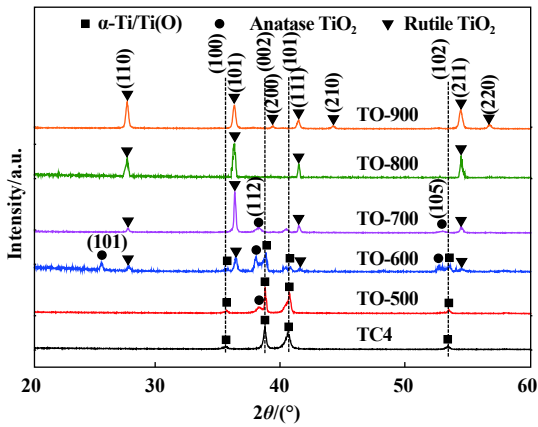


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of TC4 alloy before and after thermal treatment

图1 热氧化处理前后TC4的XRD光谱图

也在 36.1° 、 41.2° 和 54.3° 处观察到金红石相 TiO_2 的衍射峰. 随着热氧化温度的进一步升高, 对于TO-700、TO-800和TO-900样品, XRD谱图上 α -Ti及氧扩散层Ti(O)相的衍射峰基本消失, 而在 27.5° 、 39.2° 、 44.1° 和 56.6° 出现新的金红石相 TiO_2 衍射峰, 这说明TC4经较高温度的热氧化处理时, 由于氧的吸附、扩散与反应速率明显提高, 在TC4样品表面形成了较厚的氧化层^[24, 28], 同时较高的反应温度更有利于性能稳定的金红石相 TiO_2 的形成. 此外, 值得指出的是, 在XRD谱图中并没有观测到 Al_2O_3 的特征衍射峰出现, 这可能是由于 Al_2O_3 在生长过程中向表面迁移, 生成的 Al_2O_3 主要集

中在氧化膜的表层, 这与以前的研究结果^[28, 32]相一致.

图2给出了热氧化处理前后TC4样品表面形貌的SEM照片. 对于未处理的TC4, 表面呈现抛光处理产生的纹理, 表面粗糙度 R_a 为 $0.07\ \mu\text{m}$. TO-500样品表面形貌与未处理的TC4样品较为一致, 可以观察到少量较浅的加工纹理, 其表面粗糙度($R_a=0.07\ \mu\text{m}$)与未处理样品也基本一致. 对于TO-600样品, 表面已观测不到加工的纹理, 同时表面上存在着一些尺寸较小的颗粒, 这导致表面粗糙度($R_a=0.13\ \mu\text{m}$)略有升高. 在TO-700样品表面可以明显观察到尺寸增大的氧化物颗粒, 表面粗糙度 R_a 增加到 $0.27\ \mu\text{m}$. 在TO-800样品表面, 氧化物颗粒团聚形成岛状, 导致样品表面的粗糙度进一步增大($R_a=0.45\ \mu\text{m}$). 而对于TO-900样品, 试验中观察到表面形成的氧化膜出现脱落现象, 在去除脱落的氧化层后, 样品表面仍然是由细小的氧化颗粒组成的疏松多孔结构, 其表面粗糙度达到 $3.15\ \mu\text{m}$, 相对于TC4样品增大了近45倍.

EDS能谱给出了TC4样品表面的各元素组分. 从表1可以看出, 对于TC4样品, 其表面除了Ti、Al和V三种基本元素外, 还有少量的O元素, 这是由于钛合金暴露在空气中会自发形成几纳米厚的 TiO_2 薄膜所致. 对于热氧化处理的样品, 可以看出在 $500\sim 800\ ^\circ\text{C}$ 范围内随着热氧化温度的升高, O元素和Al元素的浓度逐渐增加, 但Ti元素的浓度逐渐降低, 尤其达到 $700\ ^\circ\text{C}$ 后,

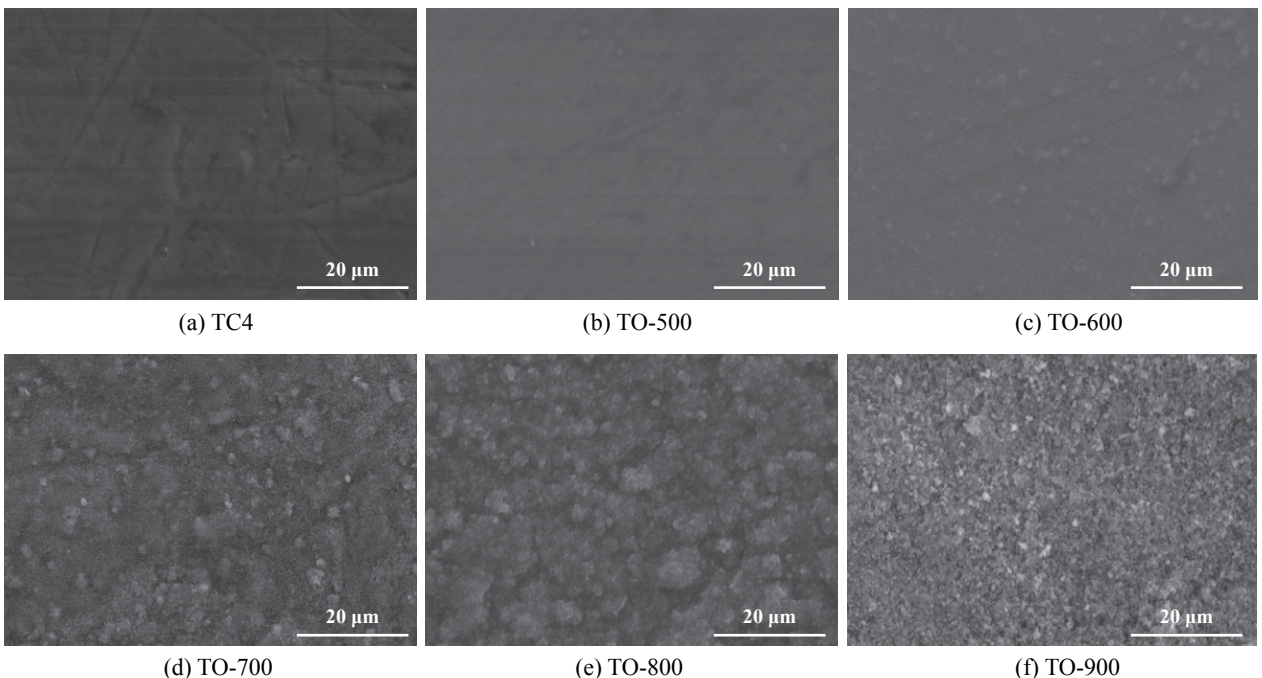


Fig. 2 SEM micrographs of the morphology of the samples

图2 样品表面形貌的SEM照片

表1 不同样品表面元素的质量分数

Table 1 Mass concentration of various samples determined by EDS

Sample	w(O)/%	w(Ti)/%	w(Al)/%	w(V)/%
TC4	4.56	85.87	5.87	3.7
TO-500	7.69	85.42	3.51	3.38
TO-600	24.31	68.55	3.73	3.41
TO-700	42.70	43.13	10.58	3.59
TO-800	43.28	41.47	11.64	3.61
TO-900	38.72	55.79	1.86	3.63

上述三种元素的变化程度增大,表明表面存在一层较厚的氧化膜薄膜.当热处理温达到900 °C时,由于表层氧化层脱落暴露出亚表层的结构, Ti元素含量转而升高,表面O元素和Al元素的含量却降低,这可能是由于暴露出的亚表层区域正好是贫Al区.值得指出的是,在研究的整个温度范围内, V元素的浓度基本不变.

图3给出了热氧化后TC4样品氧化物薄膜截面形貌的SEM照片.可以看出, TO-500样品氧化层的厚度较薄, TO-600样品氧化层的厚度增加到约1 μm.对于TO-700样品,表面氧化膜厚度约为6.5 μm,同时其膜基结合处结合紧密,表明氧化膜与基底之间结合良好. TO-800样品氧化膜厚度已达到了24 μm左右,但在膜基结合处可明显观察到裂纹的存在[见图3(d)箭头处],这可能导致氧化膜与基底之间结合力的下降.而对于TO-900样品,氧化膜的厚度超过120 μm,但氧化膜内部以及与基底之间出现了非常明显的分层开裂

[见图3(e)箭头处],这主要是由于薄膜热膨胀系数与基底不同,加上内应力的存在导致的,这也意味着其具有较差的膜基结合力.总体而言, TO-700样品具有最优异的氧化膜结构.

图4所示为经不同温度热处理得到的氧化物薄膜的GDS光谱图,可以看出, Ti元素浓度随深度逐渐增大并趋于稳定,而O元素浓度呈现相反的趋势,因此按照Ti与O元素沿深度的分布可以大致将氧化物薄膜分为氧化层与氧扩散层(见图5),在Ti、O浓度交叉点之前的区域为氧化层,交叉点之后到Ti、O元素浓度趋于稳定的区域为氧扩散层.值得指出的是, TO900样品中氧化膜很厚并有非常明显的分层开裂,由于膜基结合处的缝隙过大,导致了辉光谱在60 μm后的图像发生紊乱.同时可以看出,在氧化层中, Al元素明显向样品表面迁移,特别是随着热氧化温度的升高,表面Al元素的含量逐渐增加.因此可以将氧化层又分成两部分,即TiO₂与Al₂O₃混合的表层区和仅有TiO₂的亚表层区(见图5).

3.2 氧化物薄膜的显微硬度

图6给出了不同样品表面的显微硬度.对于TC4样品,其密排六方的结构具有较低的c/a比导致其硬度较低. TO-500与TO-600样品表面氧化层较薄,故表面的硬度略有增加.而TO-700的硬度相较TC4钛合金升高了1倍左右,这是由于样品表层氧化层是由硬度较高的金红石相的TiO₂和α-Al₂O₃组成;同时O原子的扩散

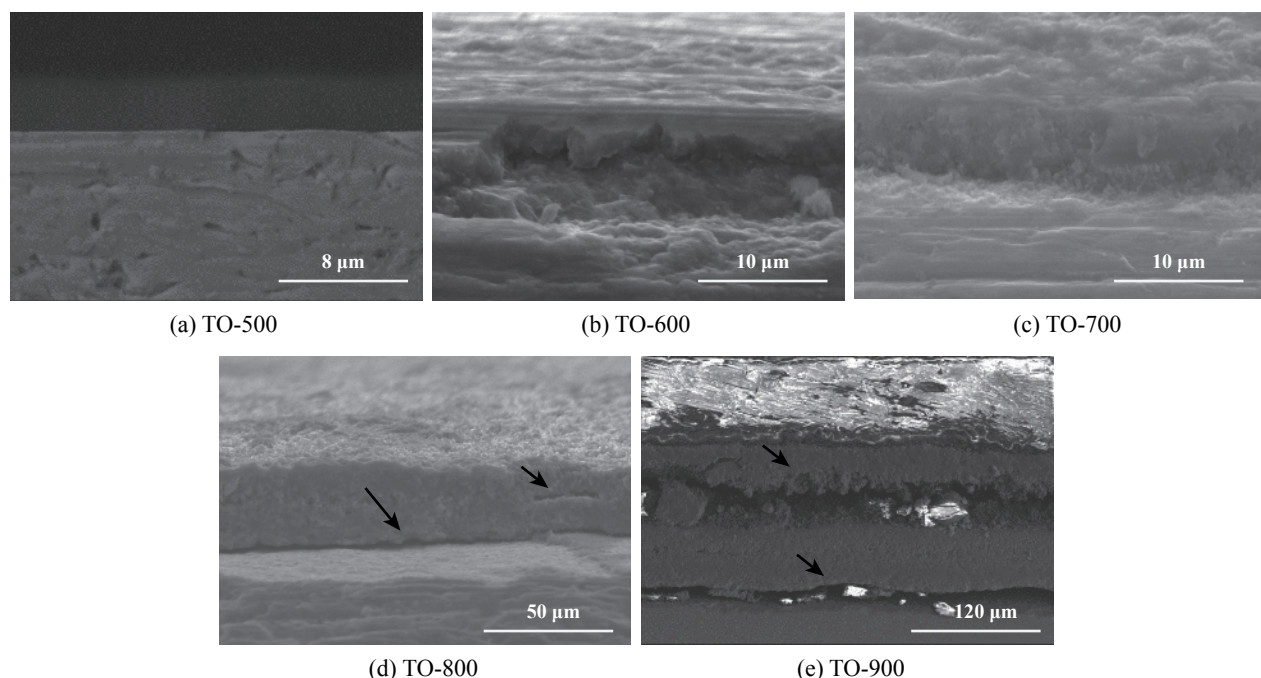


Fig. 3 SEM micrographs of cross-sectional structure of samples

图3 样品的截面形貌的SEM照片

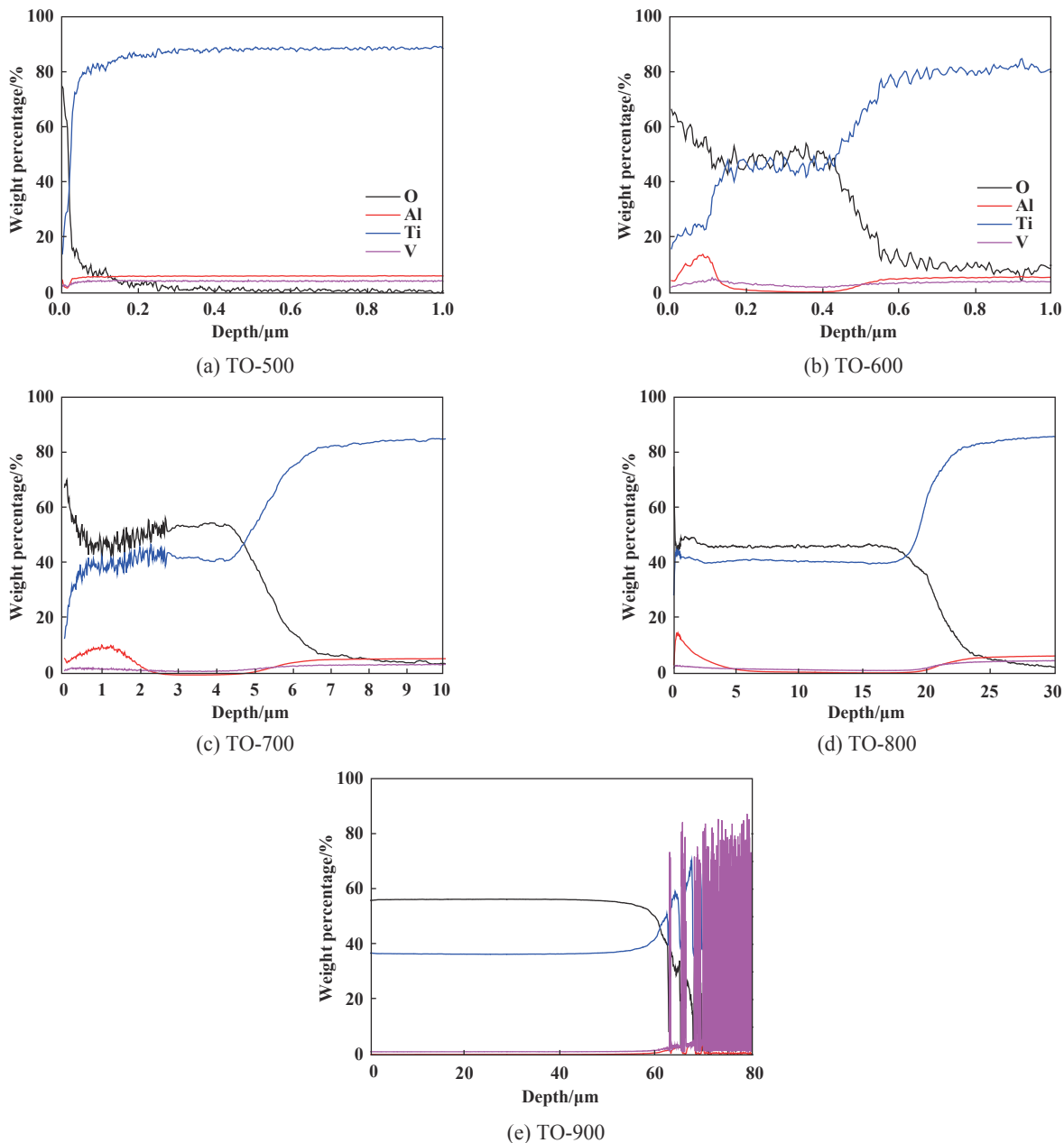


Fig. 4 Element depth profile of samples

图4 样品的GDS成分深度剖析

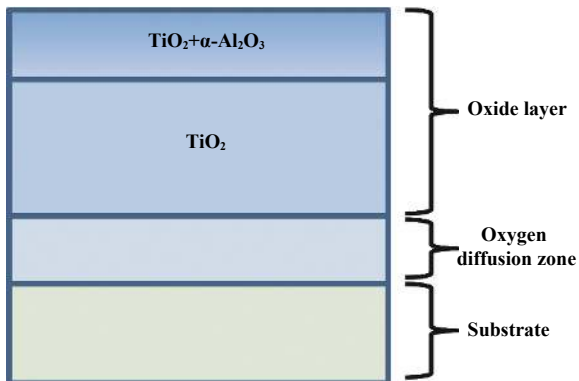


Fig. 5 The schematic diagram of TO films structure

图5 热氧化膜结构示意图

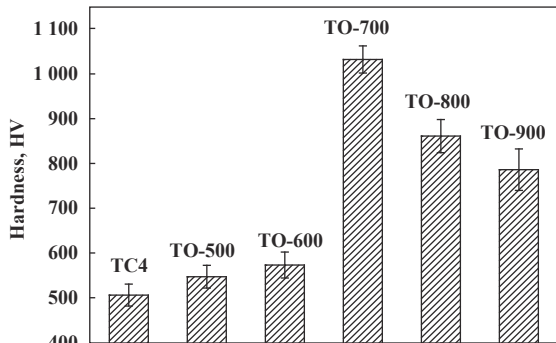


Fig. 6 Micro-hardness of TC4 before and after thermal treatment

图6 热氧化处理前后TC4表面的显微硬度

导致热氧化后样品的氧扩散层的 c/a 比也增大^[33-34], 从而形成较硬的支撑层. 对于TO-800样品, 氧化膜中出现分层现象[见图3(d)], 因此没有表现出更高的表面硬度值^[32, 35]. 对于TO-900样品, 由于表面氧化层的脱落, 暴露出的亚表层是贫Al区, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的含量极少, 因此其硬度进一步降低.

3.3 样品的腐蚀磨损性能

考察热氧化前后TC4合金在0.9%NaCl溶液中的腐蚀磨损性能, 图7中给出了不同样品的开路电位(OCP)和摩擦系数随滑动时间的变化曲线. 对于TC4样品, 从

图7(a)可以看出, 滑动一开始, TC4表面自发形成的氧化膜立即被破坏, 开路电位迅速降低到-740 mV. 随着滑动的进行, 由于TC4基体材料在腐蚀介质中不断进行钝化-去钝化的过程, 因此开路电位数值在-740 mV附近剧烈波动, 当摩擦停止后, 开路电位缓慢恢复, 这说明在磨损区域内发生了明显的再钝化过程. 另外, 我们观察到, 在滑动过程中摩擦系数的变化与开路电位的改变相一致, 摩擦系数经过了初始的0.5左右逐渐降低到0.43左右, 并剧烈波动.

从图7(b)可以看出, 在滑动开始后, TO-500样品

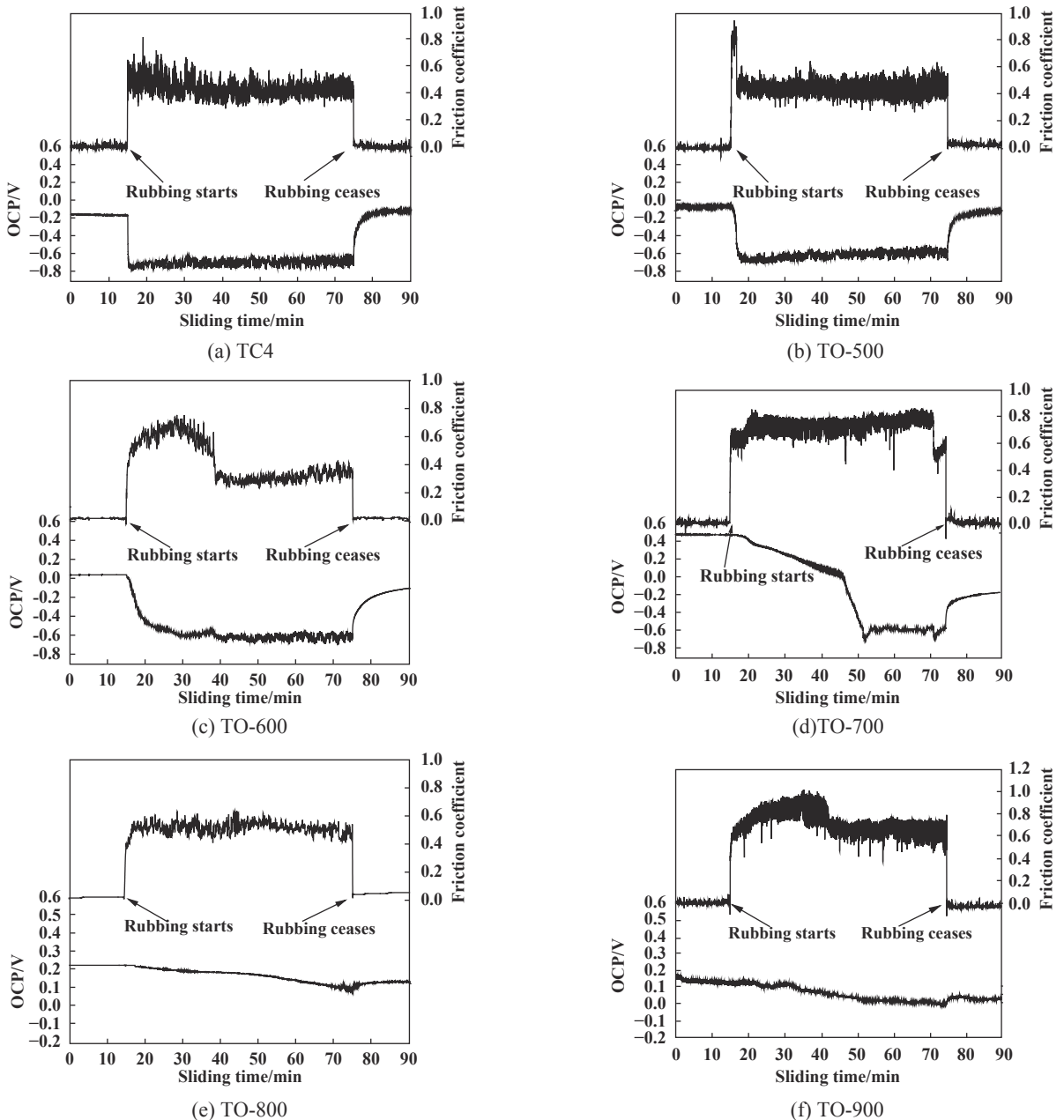


Fig. 7 OCP and friction coefficient curve of TC4 and TO films obtained at elevated temperatures

图 7 TC4和不同热氧化温度下氧化膜的开路电位与摩擦系数随时间变化曲线

的摩擦系数迅速升高到0.8,但在滑动3 min后,又迅速降低到0.44,在此期间,开路电位也呈下降趋势.在随后的滑动中,开路电位和摩擦系数变化的曲线均与未处理的TC4样品几乎一致.这主要是因为TO-500样品表面生长的氧化层较薄,在滑动开始后3 min就被磨穿.摩擦停止后,样品表面同样出现再钝化过程.

图7(c)给出TO-600样品的腐蚀磨损行为,在滑动开始初期的前22 min内开路电位缓慢降低到-535 mV左右后再次降低到-590 mV并趋于稳定,在此过程中摩擦系数也逐渐升到0.7左右后降低到0.5附近.说明腐蚀磨损过程发生在氧化膜中,表层氧化膜与亚表层区逐渐被去除.在之后的38 min内,由于氧化膜完全去除,开路电位继续降低到-640 mV,而摩擦系数骤降到TC4的水平0.44左右,并开始剧烈波动.摩擦停止后,同样出现再钝化现象.

图7(d)所示TO-700样品的开路电位和摩擦系数的变化曲线,其腐蚀磨损行为的演化过程相对复杂,这可能是由于其氧化膜硬度较高同时表层、亚表层和扩散层相对较厚造成的. TO-700腐蚀磨损过程大致有以下四个主要阶段组成: (I)在滑动开始的5 min之内,样品的开路电位在484 mV左右保持恒定,摩擦系数在0.75左右波动,这时腐蚀磨损主要发生在氧化膜的表层. (II)在随后滑动的25 min内,开路电位缓慢下降,摩擦系数则升高到0.85左右,这时氧化膜表层被逐渐去除后暴露出亚表层的区域. (III)在摩擦行为进行到第31 min时,开路电位下降速度加快,到第38 min左右下降到-590 mV附近,并在-590 mV附近小幅波动,直到第53 min,这个过程中摩擦系数逐渐升高到0.9左右变化,这时氧化膜亚表层被逐渐去除,暴露出氧扩散层. (IV)当摩擦行为进行到53 min之后,开路电位突然小幅度降低同时摩擦系数则突然降低到0.65.这说明氧

扩散层也发生了部分去除,暴露出部分新鲜的基体.停止摩擦后,再钝化恢复的开路电位只能达到TC4表面的水平,远低于未磨损时样品的开路电位,说明自修复形成的钝化膜的并不能恢复到初始状态的耐腐蚀性能.

如图7(e)所示,滑动开始后,TO-800样品的开路电位缓慢下降,整个摩擦过程降低了150 mV左右,同时,摩擦系数几乎都在0.6左右波动,这说明氧化膜并没有磨穿.在滑动开始的3 min之内,开路电位基本不变,随着氧化层的表层的去除,随后57 min内开路电位逐渐降低到60 mV左右,并在最后3 min出现了明显的波动,此时摩擦可能发生在TiO₂膜分层缝隙区.摩擦停止后,开路电位恢复到100 mV.

TO-900样品表现出与TO-800样品相似的腐蚀磨损行为,如图7(f)所示,在整个摩擦的过程中,开路电位从120 mV缓慢降低到了10 mV左右,表明氧化膜也没有被磨穿.摩擦系数在滑动开始的25 min内从0.6缓慢升高到0.8,而后突然降低到0.7,这可能也是由于TO-900样品本身的分层结构所致.

图8给出腐蚀磨损试验后样品的磨损量,不难看出,除TO500外,热氧化处理后的样品与未处理的TC4样品相比具有较低的磨损,并随热处理温度的升高呈现先下降后增加的趋势,其中TO-700样品具有最低的磨损量,其磨损体积仅为未处理TC4样品的9.2%,说明表面的氧化膜起到了保护基底的作用.

3.4 腐蚀磨损作用机理

采用SEM及Raman光谱对腐蚀磨损试验后的样品的磨痕进行了表征以确定腐蚀磨损作用机制.图9给出不同样品磨损表面形貌的SEM照片.从图9(a~f)可以看出,TO-500与TO-600样品表现出与TC4样品类似的磨损机制,磨痕内有大量的塑性变形、凹坑和犁

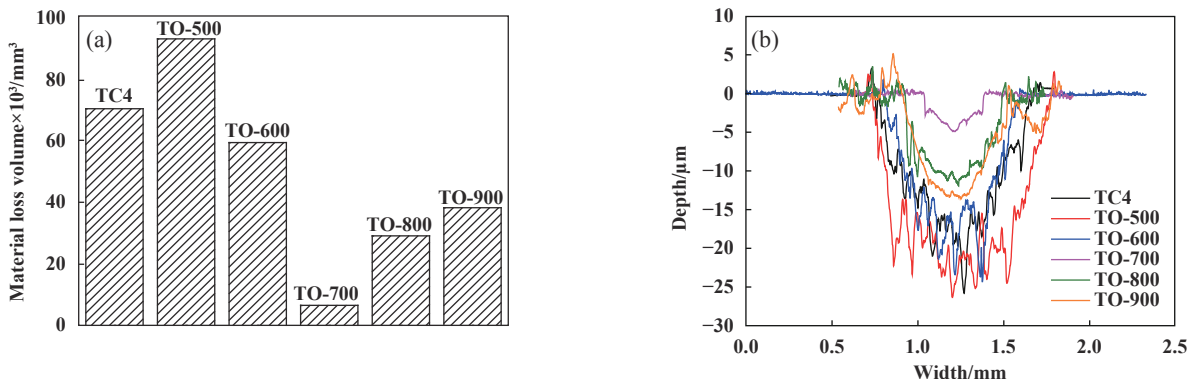


Fig. 8 (a) the total worn volume and (b) profiles of samples after OCP tribocorrosion test

图8 腐蚀磨损试验后样品的(a)总磨损体积和(b)磨痕截面形貌

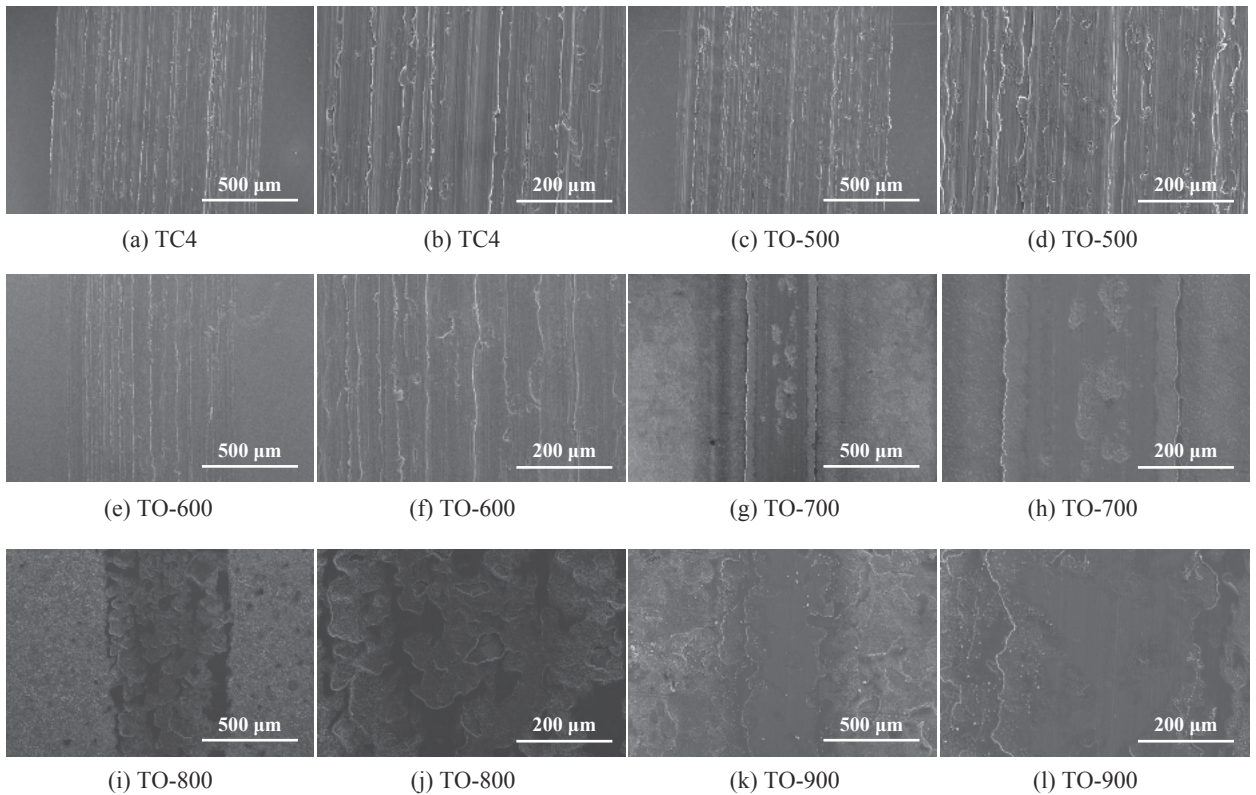


Fig. 9 SEM micrographs of the wear track morphology and profiles of TC4 and TO films obtained at elevated temperatures after tribocorrosion test

图9 TC4 和不同热氧化温度下氧化膜腐蚀磨损试验后的磨痕电镜形貌

沟, 磨损机制主要以黏着磨损与磨粒磨损为主. 此外, 样品磨痕内表面上基本没有观察到Raman振动峰存在[见图10(a~b)], 这说明摩擦结束后TO-500与TO-600样品表面的氧化膜完全被去除.

对于TO-700样品, 如图9(g)所示, 样品磨痕仅中心应力较为集中的部分发生了明显的因黏着产生的刮伤, 而周围部分仅发生了轻微的抛光, 其磨损机制以接触中心的黏着磨损和周围的轻微磨损为主. 此外, 在磨痕内中心处也没有观察到TiO₂的Raman振动峰[见图10(c)], 这也说明摩擦结束后样品表面的氧化膜完全被去除. 从图8(b)中可以看出, 磨痕深度在5 μm左右, 对比图4(c)可知, 摩擦结束时腐蚀磨损发生在氧扩散层, 这说明较硬的氧扩散层仍然在对基体起到保护作用.

如图9(i~l)所示, TO-800与TO-900样品磨痕表面没有明显的犁沟出现, 同时磨痕区内有明显的TiO₂的Raman振动峰[见图10(d~e)]^[36-37], 这说明磨痕内氧化表层结构基本得到保留, 但是其磨损体积(见图8)要明显大于TO-700样品. 这一方面可能是由于TO-800与TO-900样品表面粗糙度较高, 加上膜基结合较差, 导致磨

损增大; 另一方面, 氧化膜本身的分层与疏松多孔的结构有利于腐蚀介质的渗入, 在一定程度上会增大了腐蚀作用促进的磨损; 另外, TO-800与TO-900样品的硬度小于TO-700样品也是磨损较大的一个主要原因. 因此, 从腐蚀磨损的结果来看, 对TC4而言, 在我们的试验条件下, 并不是热氧化温度越高, 所得到样品的耐腐蚀磨损性能越好.

4 结论

a. 在大气环境下对TC4合金进行热氧化处理能够在表面形成具有物理阻隔效应的氧化膜, 其结构主要分为三部分: TiO₂与少量α-Al₂O₃混合的表层氧化层、TiO₂亚表层氧化层以及氧扩散层, 氧化膜的厚度随氧化温度的升高而逐渐增加.

b. 在0.9%NaCl溶液中, 这种氧化膜能够有效降低TC4基体的静态腐蚀速度, 提高耐腐蚀性能. 其中在700 °C热处理得到的TC4样品由于具有最高的表面硬度、更为致密的膜结构和更好的膜基结合性能, 因此在生理盐水中表现出最优的耐腐蚀磨损性能, 总磨损体积相较于TC4样品降低超过一个数量级.

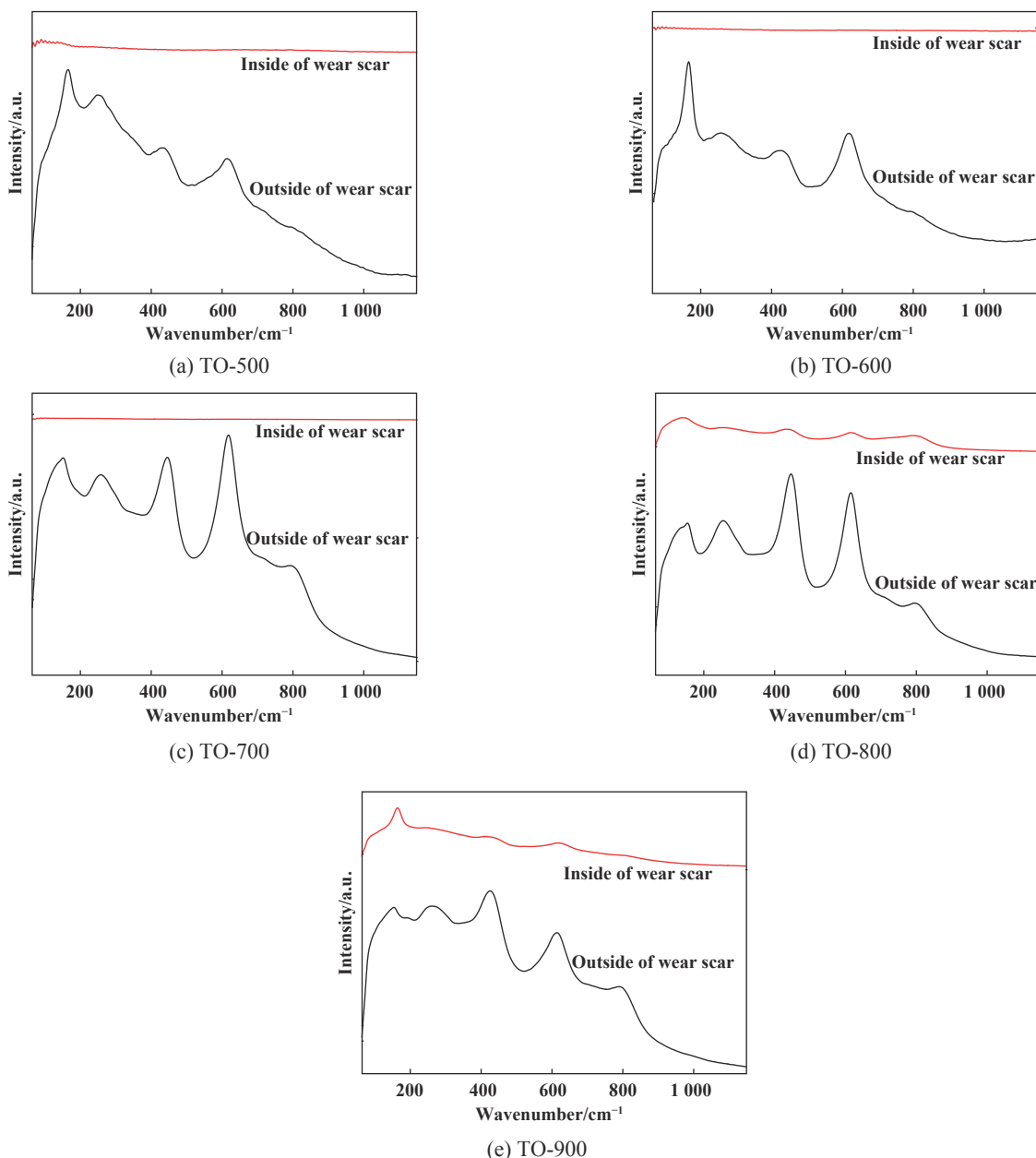


Fig. 10 Raman spectra of inside and outside of the wear track of TC4 and TO films obtained at elevated temperatures after OCP tribocorrosion test

图 10 TC4 和不同热氧化温度下氧化膜腐蚀磨损试验后磨痕区外和磨痕中心区域的拉曼光谱

参考文献

- [1] Chen Jun, Wang Tingxun, Zhou wei, et al. Domestic and foreign marine titanium alloy and its application[J]. Titanium Industry Progress, 2015, 32(6): 8–12 (in Chinese) [陈军, 王廷询, 周伟, 等. 国内外船用钛合金及其应用[J]. 钛工业进展, 2015, 32(6): 8–12].
- [2] Fu Yuwei, Zhao Liping, Zhao Yabing, et al. Application foreground of titanium alloy in petroleum exploration and development[J]. Oil Drilling & Production Technology, 2017, 39(5): 662–666 (in Chinese) [付毓伟, 赵立平, 赵亚兵, 等. 钛合金在油气勘探开发领域的应用前景[J]. 石油钻采工艺, 2017, 39(5): 662–666].
- [3] Li Meng, Feng Weizhong, Guan Lei, et al. Summary of titanium

- alloy for fastener in aerospace[J]. Nonferrous Metal Materials and Engineering, 2018, 39(4): 49–53 (in Chinese) [李蒙, 凤伟中, 关蕾, 等. 航空航天紧固件用钛合金材料综述[J]. 有色金属材料与工程, 2018, 39(4): 49–53].
- [4] Zhang Erlin, Wang Xiaoyan, Han Yong. Research status of biomedical porous Ti and its alloy in China[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2017, 53(12): 1555–1567 (in Chinese) [张二林, 王晓燕, 憨勇. 医用多孔Ti及钛合金的国内研究现状[J]. 金属学报, 2017, 53(12): 1555–1567]. doi: 10.11900/0412.1961.2017.00324.
- [5] Molinari A, Straffelini G, Tesi B, et al. Dry sliding wear mechanisms of the Ti6Al4V alloy[J]. Wear, 1997, 208(1-2): 105–112. doi: 10.1016/S0043-1648(96)07454-6.

- [6] Budinski K G. Tribological properties of titanium alloys[J]. *Wear*, 1991, 151(2): 203–217. doi: [10.1016/0043-1648\(91\)90249-T](https://doi.org/10.1016/0043-1648(91)90249-T).
- [7] Zheng Chao, Wei Shicheng, Liang Yi, et al. Fretting corrosion characteristics of TC4 titanium alloy in 3.5% NaCl solution[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2018, 42(10): 1018–1023 (in Chinese) [郑超, 魏世丞, 梁义, 等. TC4钛合金在3.5%NaCl溶液中的微动腐蚀特性[J]. *稀有金属*, 2018, 42(10): 1018–1023].
- [8] Jun C, Zhang Q. Effect of electrochemical state on corrosion–wear behaviors of TC4 alloy in artificial seawater[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2016, 26(4): 1011–1018. doi: [10.1016/S1003-6326\(16\)64164-X](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(16)64164-X).
- [9] Chen Jun, Yan Fengyuan, Wang Janzhang. Corrosion wear properties of TC4 titanium alloy in artificial seawater[J]. *Tribology*, 2012, 32(1): 1–6 (in Chinese) [陈君, 阎逢元, 王建章. 海水环境下TC4钛合金腐蚀磨损性能的研究[J]. *摩擦学报*, 2012, 32(1): 1–6]. doi: [10.16078/j.tribology.2012.01.005](https://doi.org/10.16078/j.tribology.2012.01.005).
- [10] Runa M J, Mathew M T, Rocha L A. Tribocorrosion response of the Ti6Al4V alloys commonly used in femoral stems[J]. *Tribology International*, 2013, 68: 85–93. doi: [10.1016/j.triboint.2013.09.022](https://doi.org/10.1016/j.triboint.2013.09.022).
- [11] Xia Mujian, Zhang Yue, Zhou Guanghong, et al. Research progress in surface modification of biomedical Ti6Al4V alloy[J]. *Corrosion & Protection*, 2012, 33(8): 645–647 (in Chinese) [夏木建, 章跃, 周广宏, 等. 医用Ti6Al4V合金表面改性研究进展[J]. *腐蚀与防护*, 2012, 33(8): 645–647].
- [12] Zhou M, Xiong P, Jia Z, et al. Improved the in vitro cell compatibility and apatite formation of porous Ti6Al4V alloy with magnesium by plasma immersion ion implantation[J]. *Materials Letters*, 2017, 202: 9–12. doi: [10.1016/j.matlet.2017.05.088](https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.05.088).
- [13] Wang J, Ma J, Huang W, et al. The investigation of the structures and tribological properties of F-DLC coatings deposited on Ti-6Al-4V alloys[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2017, 316: 22–29. doi: [10.1016/j.surfcoat.2017.02.065](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.02.065).
- [14] Oliveira V, Aguiar C, Vazquez A M, et al. Improving corrosion resistance of Ti-6Al-4V alloy through plasma-assisted PVD deposited nitride coatings[J]. *Corrosion Science*, 2014, 88: 317–327. doi: [10.1016/j.corsci.2014.07.047](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.07.047).
- [15] Fazel M, Salimijazi H R, Golozar M A. A comparison of corrosion, tribocorrosion and electrochemical impedance properties of pure Ti and Ti6Al4V alloy treated by micro-arc oxidation process[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 324: 751–756. doi: [10.1016/j.apsusc.2014.11.030](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.11.030).
- [16] Gu Y, Chen L, Yue W, et al. Corrosion behavior and mechanism of MAO coated Ti6Al4V with a grain-fined surface layer[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 664: 770–776. doi: [10.1016/j.jallcom.2015.12.108](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.12.108).
- [17] Lv Y H, Li J, Tao Y F, et al. High-temperature wear and oxidation behaviors of TiNi/Ti2Ni matrix composite coatings with TaC addition prepared on Ti6Al4V by laser cladding[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 402: 478–494. doi: [10.1016/j.apsusc.2017.01.118](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.01.118).
- [18] Wang S, Liao Z, Liu Y, et al. Influence of thermal oxidation temperature on the microstructural and tribological behavior of Ti6Al4V alloy[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2014, 240: 470–477. doi: [10.1016/j.surfcoat.2014.01.004](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.01.004).
- [19] Guleryuz H, Cimenoglu H. Surface modification of a Ti-6Al-4V alloy by thermal oxidation[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2005, 192(2-3): 164–170. doi: [10.1016/j.surfcoat.2004.05.018](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.05.018).
- [20] Wang S, Liu Y, Zhang C, et al. The improvement of wettability, biotribological behavior and corrosion resistance of titanium alloy pretreated by thermal oxidation[J]. *Tribology International*, 2014, 79: 174–182. doi: [10.1016/j.triboint.2014.06.008](https://doi.org/10.1016/j.triboint.2014.06.008).
- [21] Ashrafizadeh A, Ashrafizadeh F. Structural features and corrosion analysis of thermally oxidized titanium[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 480(2): 849–852. doi: [10.1016/j.jallcom.2009.02.079](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.02.079).
- [22] Gülerüz H, Çimenoglu H. Effect of thermal oxidation on corrosion and corrosion–wear behaviour of a Ti-6Al-4V alloy[J]. *Biomaterials*, 2004, 25(16): 3325–3333. doi: [10.1016/j.biomaterials.2003.10.009](https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2003.10.009).
- [23] Luo Y, Chen W, Tian M, et al. Thermal oxidation of Ti6Al4V alloy and its biotribological properties under serum lubrication[J]. *Tribology International*, 2015, 89: 67–71. doi: [10.1016/j.triboint.2014.12.022](https://doi.org/10.1016/j.triboint.2014.12.022).
- [24] Guleryuz H, Cimenoglu H. Oxidation of Ti-6Al-4V alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 472(1-2): 0–246.
- [25] Wang Yating, Lin Naiming, Tang Bin. Development of thermal oxidation of titanium and titanium alloys[J]. *Corrosion & Protection*, 2014, 35(10): 965–970 (in Chinese) [王娅婷, 林乃明, 唐宾. 钛及钛合金热氧化工艺的研究现状[J]. *腐蚀与防护*, 2014, 35(10): 965–970].
- [26] Qin Jianfeng, Wang Xinbo, Zou Jiaojuan, et al. Research progress of thermal oxidation effect on improving surface properties of titanium and titanium alloy[J]. *Surface Technology*, 2017, 46(1): 1–8 (in Chinese) [秦建峰, 王馨舶, 邹娇娟, 等. 热氧化提高钛及钛合金表面性能的研究进展[J]. *表面技术*, 2017, 46(1): 1–8].
- [27] Wang Song, Liao Zhenhua, Liu Weiqiang. Research progress on thermal oxidation process and wear, corrosion resistance and bioactivity of biomedical grade titanium alloy[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2014, 24(6): 1466–1473 (in Chinese) [王松, 廖振华, 刘伟强. 医用钛合金热氧化处理工艺及其耐磨损、耐腐蚀性能和生物活性的研究进展[J]. *中国有色金属学报*, 2014, 24(6): 1466–1473].
- [28] Du H L, Datta P K, Lewis D B, et al. Air oxidation behaviour of Ti6Al4V alloy between 650 and 850°C[J]. *Corrosion Science*, 1994, 36(4): 631–642. doi: [10.1016/0010-938X\(94\)90069-8](https://doi.org/10.1016/0010-938X(94)90069-8).
- [29] Bailey R, Sun Y. Corrosion and tribocorrosion performance of pack-carburized commercially pure titanium with limited oxygen diffusion in a 0.9% NaCl solution[J]. *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion*, 2018, 4(1): 6. doi: [10.1007/s40735-017-0123-y](https://doi.org/10.1007/s40735-017-0123-y).

- [30] Manhabosco T M, Tamborim S M, Santos C B D, et al. Tribological, electrochemical and tribo-electrochemical characterization of bare and nitrided Ti6Al4V in simulated body fluid solution[J]. *Corrosion Science*, 2011, 53(5): 1786–1793. doi: [10.1016/j.corsci.2011.01.057](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.01.057).
- [31] Zou Jiaojuan. Study on typical service behaviors of surface thermal oxidation modified Ti6Al4V alloy used for oil casing tube[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2016(in Chinese) [邹娟. 油套管用Ti6Al4V合金热氧化表面改性及其典型服役行为研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2016.].
- [32] Борисова. Titanium alloy metallography[M]. Chen Shiqing, translation. Beijing: National Defense Industry Press, 1986. [鲍利索娃, 钛合金金相学[M]. 陈石卿, 译. 北京: 国防工业出版社, 1986.].
- [33] Yamamoto O, Alvarez K, Kikuchi T, et al. Fabrication and characterization of oxygen-diffused titanium for biomedical applications[J]. *Acta Biomaterialia*, 2009, 5(9): 3605–3615. doi: [10.1016/j.actbio.2009.06.011](https://doi.org/10.1016/j.actbio.2009.06.011).
- [34] Yan W, Wang X X. Surface hardening of titanium by thermal oxidation[J]. *Journal of Materials Science*, 2004, 39(16-17): 5583–5585.
- [35] Lin Naiming, Wang Yating, Zou Jiaojuan, et al. Effect of thermal oxidation temperature on wear resistance of Ti6Al4V alloy[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2016(6): 1615–1619 (in Chinese) [林乃明, 王娅婷, 邹娟, 等. 热氧化温度对Ti6Al4V耐磨性的影响[J]. *稀有金属材料与工程*, 2016(6): 1615–1619].
- [36] Ma H L, Yang J Y, Dai Y, et al. Raman study of phase transformation of TiO₂ rutile single crystal irradiated by infrared femtosecond laser[J]. *Applied Surface Science*, 2007, 253(18): 7497–7500. doi: [10.1016/j.apsusc.2007.03.047](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.03.047).
- [37] Swamy V, Muddle B C, Dai Q. Size-dependent modifications of the Raman spectrum of rutile TiO₂[J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 89(16): 163118–0. doi: [10.1063/1.2364123](https://doi.org/10.1063/1.2364123).