

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

王 松^{1,2}, 廖振华^{2,3}, 刘伟强^{1,3}

(1. 清华大学 摩擦学国家重点实验室, 北京 100084;

2. 清华大学 机械工程系, 北京 100084;

3. 深圳清华大学研究院 生物医用材料及植入器械重点实验室, 深圳 518057)

摘要: 热氧化处理可改善医用钛合金耐磨损、耐腐蚀及生物活性等性能, 为研发新一代人工关节耐磨涂层提供了希望。结合笔者研究结果探索了热氧化钛合金的薄膜生长机理及工艺参数优化, 综述了热氧化处理对医用钛合金耐磨损、耐腐蚀及生物活性改进的研究进展, 最后对氧化膜失效机理及发展趋势进行了总结和展望。

关键词: 医用钛合金; 热氧化; 耐磨损性能; 耐腐蚀性能; 生物活性

中图分类号: TG383; TH117.1

文献标志码: A

Research progress on thermal oxidation process and wear, corrosion resistance and bioactivity of biomedical grade titanium alloy

WANG Song^{1,2}, LIAO Zhen-hua^{2,3}, LIU Wei-qiang^{1,3}

(1. State Key Laboratory of Tribology, Tsinghua University, Beijing 100084, China;

2. Department of Mechanical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China;

3. Biomechanics and Biotechnology Laboratory, Research Institute of Tsinghua University in Shenzhen, Shenzhen 518057, China)

Abstract: The thermal oxidation treatment can improve the wear resistance, corrosion resistance and biological activity of medical titanium alloy and provides new hope for the development of the long lifetime artificial joints. The coating growth mechanism and process parameters optimization of thermally oxidized titanium alloy were studied based on our research results. Then, the research progress on the improvement of wear resistance, corrosion resistance and biological activity of thermally oxidized biomedical titanium alloy was reviewed. Finally, the failure mechanism and development trend were summarized and prospected.

Key words: medical titanium alloy; thermal oxidation; wear resistance; corrosion resistance; biological activity

钛合金是 20 世纪中期发展起来的一种重要合金, 因其具有密度低、比强度高、耐蚀性以及生物相容性优异等性能, 所以近年来在生物医学尤其是人工关节等骨科植入物领域得到广泛应用^[1-2]。但是, 医用钛合金最致命的缺点是耐磨性极差, 将钛合金基人工关节

假体植入人体后, 假体在人体复杂力学及生理环境下, 钛合金关节面易出现严重磨损, 产生大量磨屑微粒并诱发炎症反应, 致使假体周围骨组织溶解, 最后出现假体松动, 造成假体寿命不长, 钛合金耐磨性不佳已成为限制其广泛使用的致命缺陷^[3]。表面工程的出现

基金项目: 国家“十二五”科技支撑计划课题资助项目(2012BAI18B05); 深圳市创新环境建设项目(ZDSY20120616140540279); 深圳市技术创新计划项目(CXZZ20130322171346982); 深圳市知识创新计划项目(JCYJ20130401171615402)

收稿日期: 2013-10-21; **修订日期:** 2014-04-02

通信作者: 刘伟强, 教授, 博士; 电话: 0755-26551376; E-mail: weiqiliu@hotmail.com

为提高钛合金耐磨性等性能提供了可能。近30年来,热氧化、离子注入^[4]、激光改性^[5]和物理化学气相沉积^[6]等技术逐渐应用于钛合金改性中。其中,热氧化处理因具有工艺简单、性价比高、原位生长、薄膜厚度较大等优点而最早引起广泛关注。然而,目前一方面该工艺并未应用于实际的人工关节产品中,另一方面,相关研究文献大都侧重于耐磨性、耐蚀性或生物活性等单一性能的研究,且最优工艺参数并不统一。本文作者在参考本课题组对钛合金热氧化处理的系统研究基础上,拟对热氧化钛合金薄膜的生长机理、工艺参数优化、耐磨损、耐腐蚀、生物活性等方面进行综述,以为相关研究提供借鉴和参考。

1 薄膜生长机理及工艺参数优化

1.1 薄膜生长机理

热氧化处理与阳极氧化和微弧氧化不同,它是将钛合金材料放置在富含氧元素的气氛中进行加热处理,而后两者主要采用电化学方法或者电火花方法进行氧化处理^[7]。一般来说,在空气中钛合金可以自发氧化形成极薄的致密氧化膜,但厚度只有0.5~7 nm,在热氧化处理条件下薄膜厚度一般可达20~30 μm,甚至更大。钛合金热氧化处理时表面氧化物的生长过程可以分为以下5步(见图1)^[7-8]: 1) 氧元素吸收; 2) 氧元素扩散; 3) 薄氧化膜形成; 4) 氧化层生长; 5) 厚氧化层形成。钛合金氧化首先从金属表面吸附氧分子开始,即氧分子分解为氧原子被钛合金表面所吸附,并在金属晶格内扩散、吸附或溶解;当氧在晶格内容

解达到饱和时,则在金属表面上进行氧化物的成核与长大,钛合金表层成分逐渐由 α -Ti主导变为 Al_2O_3 和锐钛矿、金红石或者板钛矿型 TiO_2 主导;随着氧化的继续,氧化层逐渐生长并变厚,最终形成致密的金红石型 TiO_2 ;若继续生长,薄膜则可能因应力不均匀形成分层甚至脱落。图2所示为对不同氧化温度下(氧化时间4 h)钛合金表面的XRD谱,由图2可以看出,随着氧化温度的升高,氧化膜表面主要成分分别是 Al_2O_3 和金红石型 TiO_2 ,但温度在700℃以上时,主要为金红石型 TiO_2 ,温度再升高时,薄膜便开始脱落。氧化膜脱落主要有以下4个原因: 1) 在氧化过程中,随温度升高和时间延长, TiO_2 和钛基体之间生成了其他类型的氧化物(如 TiO 、 Ti_2O_3 等),氧化物层数增多,各层的热膨胀系数有差异,导致内应力增大,结合力降低; 2) 随着处理温度升高或处理时间延长,氧化膜增厚,膜内生长应力增大,当应力超过膜内强度或膜基结合力时,就会导致氧化膜开裂剥落; 3) 随着处理温度升高和处理时间延长,因氧化膜发生分解反应,形成疏松多孔的氧化膜,导致氧化膜强度降低; 4) 当表面形成了疏松多孔的氧化膜时,金属阳离子可通过氧化膜向外扩散,使金属内部出现晶格缺陷,影响了氧化物与金属间的原子键,导致氧化膜剥落。

在 TiO_2 的3种物理结构中,金红石型具有最高的硬度和最好的耐磨损性能,也是热氧化预期得到的主要物理结构,因此,在氧化过程中随着金红石型 TiO_2 的成核、生长和变厚,薄膜表面粗糙度、硬度和厚度也逐渐增大。此外,钛合金表面的外观颜色也逐渐由黄铜色、紫蓝色、银灰色变为灰白色,这是不同厚度和成分的氧化膜与钛合金基底反射的光线相互干涉造

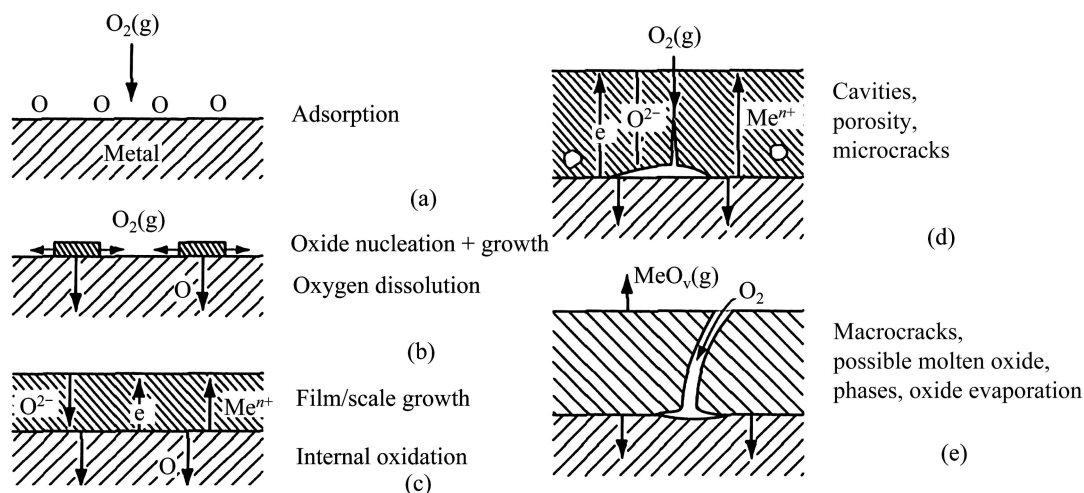


图1 金属高温氧化膜的形成^[7]

Fig. 1 Scale formation during high temperature metal oxidation^[7]: (a) O_2 gas absorption; (b) O_2 dissolution; (c) Thin oxide film formation; (d) Oxide layer growth; (e) Thick oxide layer

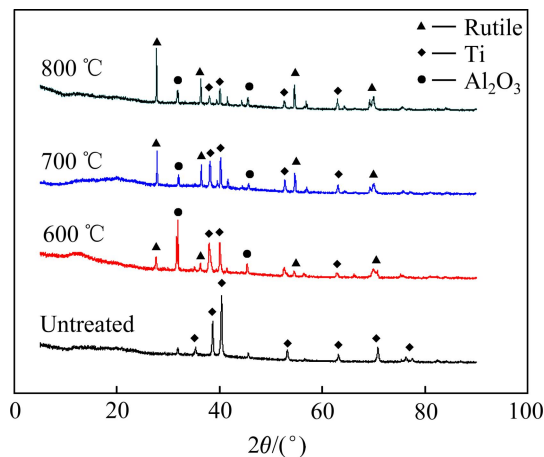


图 2 未改性及经不同热氧化温度处理后钛合金样品的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of untreated and thermally oxidized titanium alloy samples at different temperatures

成的。薄膜在生长过程中，因不断吸收氧元素，其质量也会不断增加，但质量增加的速率或氧化动力学规

律(将氧化质量增加或氧化膜厚度随时间的变化用数学式表达的一种形式)随氧化温度和时间变化而变化，主要有以下 5 种规律：直线规律、抛物线规律、立方规律、对数规律和反对数规律。一般来说，当在低温(一般低于 400 °C)氧化时或在氧化初始阶段(450~550 °C)可能遵循对数规律，这时氧化膜极薄(小于 5 nm)；当温度在 550~750 °C 范围内时，可能遵循抛物线规律；当温度在 750~800 °C 范围内时，遵循直线规律^[9]。

1.2 工艺参数优化

影响热氧化钛合金性能的主要因素有氧化温度、氧化时间、钛合金种类与元素成分、氧化气氛、表面粗糙度和冷却方式等。其中，热氧化温度和时间是最重要的工艺参数，一般来说，薄膜厚度和表面硬度随着热氧化温度升高和时间延长而逐渐增大，但过高温(一般认为高于 800 °C)和过长时间会导致薄膜自动脱落。近年来，国内外对医用钛合金体系进行热氧化处理的研究结果如表 1 所列。由表 1 可以看出，医用钛合金类别集中在工业纯钛(TA2)、Ti6Al4V 以及新一

表 1 国内外钛合金热氧化处理工艺参数

Table 1 Parameters of thermal oxidation process of titanium alloy at home and abroad

Titanium alloy type	Temperature/°C	Time/h	Optimal temperature/°C	Optimal time/h	Coating thickness/ μm	Coating hardness	Reference
TA2	600–900	0.5–5	850	5	140	750HV	[10]
	500–800	8, 16, 24, 48	650	48	19	(679 $\pm$ 43)HV _{0.2}	[11–12]
	700–900	1–4	800	1	25	1050HV _{0.1}	[13]
	500–800	4	800	4		750HV	[14]
Ti6Al4V	500–800	1	600	1	3	500HV	[15]
	400–600	25–60	600	36		900HV	[16]
	700–900	1	700	1	5	(8730 $\pm$ 735)MPa	[17]
	600–800	20 min	800	20 min	33	1100HV	[18]
	600–800	2–8	700	4		(742 $\pm$ 27)HV _{0.5}	Our results
	600–800	0.5–72	600	60	9	1300HV _{0.01}	[9]
	350–850	1, 2	600	2	4.5	550HV _{0.025}	[19]
	600–750	12, 24, 36	700	24		898HV	[20]
Ti7Nb6Al	750	1.5, 6, 24	750	24	Best ICAM-1 protein expression	Best ICAM-1 protein expression	[21]
Ti13Nb13Zr	750	1.5, 6, 24	Untreated	Untreated	Best ICAM-1 protein expression	Best ICAM-1 protein expression	[21]
Ti15Zr4Nb	750	1.5, 6, 24	Untreated	Untreated	Best ICAM-1 protein expression	Best ICAM-1 protein expression	[21]
Ti6Al7Nb	400–900	0.5–72	900	1		1045.1HV	[22]
Ti6Al4V	400–900	0.5–72	800	1		1043HV	[22]

代医用钛合金(Ti13Nb13Zr、Ti15Zr4Nb等)上。值得一提的是,新一代钛合金用铌以及锆等代替钒元素,可避免钒元素对机体的潜在危害而逐渐受到重视。热氧化温度范围集中在500~900℃之间,时间则在0.5~72h之间变化,但最优氧化温度和时间国内外仍未达成共识。结合前文中薄膜生长机理的分析可以得知,热氧化温度最佳范围是600~800℃,最佳时间则因使用的氧化炉和具体方法不同而差异较大。根据笔者的研究结果,当采用GSL-1300真空管式炉进行热氧化时,在700℃氧化4h条件下得到的薄膜硬度和厚度均达到最优,硬度提高了1.5倍。

钛合金元素成分也会对其氧化性能产生影响:相同条件下Ti6Al7Nb表面形成的氧化层比Ti6Al4V的更薄,由抛物线氧化动力学规律转变为直线氧化动力学规律的温度更低,致密度更高,与基体结合力更强,同时也说明铌元素有降低氧化层中金属离子扩散速率的作用^[22]。随着氧化温度升高和时间延长,表面首先形成的是Al₂O₃,其次才是TiO₂,说明Al元素有优先氧化性,主要覆盖在氧化层的最外层。钒元素在高温时氧化严重,并形成低熔点氧化物,温度过高时会因恶性氧化而降低性能。

氧化气氛方面,张洪涛^[14]发现掺杂氮气气氛比纯氧气氛更有利于氧元素的扩散,且氮原子以固溶的形式存在于试样表面TiO₂薄膜结构中。OKAZUMI等^[23]首先将TA2合金在Ar-(0.1%~20%)CO气氛中高温(773~1173K)预处理2.4h后再在空气中氧化2.4h,发现其表面形成了富含锐钛矿的TiO₂,与基底结合强度高达90MPa,证明含碳氧化气氛可改变氧化膜成分和组织。LIU等^[24]研究了真空扩散处理对薄膜生长的影响:首先将Ti6Al4V合金在空气中于790℃下氧化15min,然后在真空中于820℃下氧化扩散20h,得到的氧化膜富含Ti₃Al相且厚度高达180μm。与其研究类似,尹振兴等^[25]选择Ti6Al4V合金在850℃下进行氧化或真空扩散处理,与长时间直接氧化处理进行对比,发现真空扩散处理可促进氧向基体内扩散,从而使氧化层中的TiO₂转变为TiO,同时氧渗入基体中强化了表面层,提高了钛合金的耐磨性,试样在850℃氧化45min,然后在850℃真空扩散12h,其强化层厚度达到约200μm,可见真空扩散处理可促进氧元素的长时间扩散和薄膜生长,从而显著提高氧化层性能。此外,水蒸气(水浴)气氛也会改善表面氧元素的扩散,WOUTERS等^[26]发现H₂O和H₂分压会影响薄膜生长动力学,在水蒸气与钛合金氧化界面上随着氢氧根离子的快速扩散会加速TiO₂的生成。

此外,还有学者认为若钛合金试样制备的表面状

态不同,则会影响氧元素的吸附和扩散作用,尤其是表面粗糙度可能会对其性能造成影响。ARSLAN等^[27]系统研究了表面粗糙度(处理前分别为0.1、0.3和0.6μm)对TA2合金热氧化性能的作用,发现在相同工艺条件下氧化后,粗糙度分别变为0.54、0.64和0.7μm,虽然粗糙度对金红石型TiO₂的生长不会产生太大影响,但氧化前后不同粗糙度TA2合金的摩擦因数和耐腐蚀性有显著不同。所以,为了获得较好的氧化膜,试样表面状态也需要引起关注。

冷却方式方面,KRISHNA等^[10]对比研究了TA2合金热氧化后分别在炉冷和空冷条件下的氧化膜性能,发现在较低温度(600~750℃)和较短氧化时间(1~4h)下,炉冷和空冷对薄膜厚度影响差别不大,但在高温(800~850℃)和较长氧化时间(4~5h)下,炉冷(140μm,730HV)比空冷(40μm,620HV)条件显著提高了薄膜厚度和硬度。这应该得益于炉冷冷却速度较慢,在高温氧化后的冷却中可以继续促进氧元素扩散和薄膜生长。

2 耐摩擦磨损性能

改善耐磨性是热氧化钛合金最重要的目标之一,目前国内外对热氧化钛合金耐磨性能的评价仍主要采用常规的销(球)-盘实验方法,主要不同集中在测试环境方面(如上试样种类与形状、接触应力、润滑液等)。GULERYUZ等^[28]研究了Al₂O₃球与热氧化Ti6Al4V盘的干摩擦性能,接触应力为3150MPa,摩擦测试5h后,与未改性钛合金相比未发现有明显划痕和表面破坏。KRISHNA等^[10]则在对比分析了热氧化TA2盘与Al₂O₃球的磨损性能后,又逐层分析了不同深度TiO₂薄膜的磨损性能,发现在距表面80μm范围内,磨损率连续减小,且显著降低,但深度再降低,磨损率会显著增加,表明各层氧化膜均能显著提高耐磨性能。有研究^[16,18,24]分析了不锈钢球与热氧化钛合金盘的磨损性能,认为热氧化均能显著提高钛合金的耐磨性,尤其是在较高载荷情况下,改进作用更明显。但值得注意的是,氧化层内部裂纹的成核和生长会导致氧化膜分层,在长时间磨损过程中会造成氧化层的破坏。

在与其他改性工艺的对比方面,XIONG等^[29]对比研究了UHMWPE销与热氧化、离子注入、激光处理Ti6Al4V盘在去离子水和25%小牛血清溶液(体积分数)中的磨损性能,接触应力为2MPa。与未改性钛合金相比,改性后的摩擦因数均明显降低,3种改性

钛合金在 25% 小牛血清溶液中的摩擦因数分别降低了 63%、33% 和 52%；在磨损率方面，热氧化和离子注入法降低得最多，磨损体积均降低到约为原来的 1/10，虽然热氧化和离子注入法均显著改进了钛合金的耐磨损性能，但热氧化表面在磨损后出现了分层和松动，作者认为离子注入为最佳工艺。DIAZ 等^[17]对比分析了 100Cr6 轴承钢球与离子注入氮、离子喷涂氧、热氧化以及热氧化与离子注入混合 4 种改性工艺下 Ti6Al4V 盘的磨损性能，发现 4 种工艺均显著改善了钛合金的耐磨损性能，但离子注入氮和离子喷涂氧法有最低的摩擦因数和磨损率，是最佳工艺。

综上所述，在热氧化钛合金的耐磨性能评估方面，尽管经过热氧化，钛合金的耐磨性能有显著提高，但有两点仍需要深入研究：首先是热氧化钛合金与人工关节常用的聚合物材料(如 UHMWPE)配副的耐磨性对比方面，目前国内外已有的研究主要集中在不锈钢以及氧化铝(或氧化锆等陶瓷)上；其次是与其他改性工艺的对比以及对氧化膜失效机理的分析，现有研究结果认为热氧化钛合金的耐磨性要稍差于离子注入钛合金的耐磨性，且磨损过程中的分层以及薄膜脱落和转移是造成其失效的主要原因。因此，将热氧化工艺应用于关节产品的耐磨改性上仍需进行大量探索。

3 耐腐蚀性能

钛合金的耐腐蚀性能也直接关系到假体植入寿命，目前国内外对其评估主要采用电化学腐蚀、加速腐蚀以及微动腐蚀等方法。电化学腐蚀方面，KUMAR 等^[30]对 TA2 试样在不同温度(500~800 °C)和时间(8~48 h)下的电化学腐蚀性能进行了系统研究，测试环境是在 Ringer 溶液中，温度保持在(27±1) °C，分别测试了试样的电化学极化曲线和阻抗谱，发现耐腐蚀性能与氧化膜厚度密切相关，氧化温度越高和时间越长，腐蚀电流越小，耐腐蚀性越好。与 KUMAR 等^[30]的研究结果相似的是，ASHRAFIZADEH 等^[15]发现氧化温度也影响 Ti6Al4V 试样在 0.9% NaCl(质量分数)溶液中的耐腐蚀性能，但在 600 °C 时耐腐蚀性最佳，其次为 800、700 和 500 °C。

在加速腐蚀方面，GULERYUZ 等^[31]将热氧化 Ti6Al4V 试样置于 5 mol/L HCl 溶液中 60 h，温度保持在(24±4) °C，计算单位面积的质量损失，发现在 600 °C 氧化 60 h 的试样耐腐蚀性最好，质量损失为未改性钛合金的 1/5。王燕等^[32]对比分析了不同氧化温度下 TA2 试样在 36%~38% 的浓盐酸(质量分数)中的耐腐蚀性

能，在 36.5 °C 恒温下腐蚀 440 min，其中每隔 40 min 进行称量，采用质量变化法进行耐蚀性评价，发现经氧化处理后，试样耐 HCl 腐蚀能力普遍增强，但与氧化温度相关性很大。腐蚀 440 min 后，原始样单位面积质量损失为 13.7 g/m²，热氧化处理样单位面积质量损失最大为 3.3 g/m²，其中 700 °C 热氧化试样几乎没有质量损失。由于在 700 °C 热氧化处理条件下有利于形成结构致密、厚度较大的氧化膜，因此试样的耐腐蚀能力最强。

在微动腐蚀方面，KUMAR 等^[33]对比研究了未改性、阳极氧化和热氧化 TA2 盘在 Ringer 溶液中的微动腐蚀性能，对磨副是 Al₂O₃ 球，接触应力为 500 MPa，微动幅度为 180 μm，在 5 Hz 的频率下进行 18000 次微动循环，发现综合磨损机理、腐蚀电位等各项性能后，热氧化和阳极氧化均显著提高了 TA2 的耐微动腐蚀性能，但热氧化后的性能最为优异。

综上所述，热氧化处理可显著提高钛合金的耐腐蚀性能。无论是在模拟体液中的电化学腐蚀性能，还是在盐酸溶液中的加速腐蚀性能以及在模拟体液中的微动腐蚀性能均可得到显著改善，有望在人工关节中作为耐腐蚀涂层。

4 生物活性

生物活性关系到钛合金假体材料在体内环境下的生物相容性，体内评估方式较困难，一般采用体外评估方法，如与组织器官的生物学反应，细胞粘附、增殖、分化、存活率，有毒金属离子的释放以及润湿性等。OLMEDO 等^[34]将金红石型和锐钛矿 TiO₂ 粉末注入雄性 Wistar 大鼠后，通过分析血清、血细胞、肝、脾、肺内的生物学反应比较两种成分的生物活性，发现金红石型相对锐钛矿 TiO₂ 能降低对机体的损伤，具有更高的生物活性。SALDANA 等^[35-37]比较了 Ti6Al4V 试样在 500 和 700 °C 氧化 1 h 后对人体成骨细胞的粘附、增殖和分化情况，发现二者相对未改性钛合金均提高了细胞粘附性能，但在 700 °C 氧化下试样的细胞增殖和存活率比 500 °C 的更高，更利于骨细胞的早期生长，具有更优异的离体生物相容性。DIAZ 等^[17]将不同热氧化处理的 Ti6Al4V 试样浸没在 Hank 模拟体液中，pH 值为 7.4，温度保持在 37 °C，分别隔 15、30、60 和 90 d 分析铝和钒元素的释放和转移情况，发现铝和钒元素由于氧化膜的保护并没有释放到溶液中，证明氧化钛合金在模拟体液中具有良好的生物相容性。润湿性关系到表面吸附液体的能力，对蛋

白吸附以及摩擦润滑均有影响, XIONG 等^[29]发现热氧化钛合金的接触角相对未改性的可降低 15°~20°, 改善了其润湿性能, 与 XIONG 等研究结果类似, 本文作者对不同氧化温度下在不同液体中的钛合金表面静态接触角进行了测试(见图 3), 发现未改性钛合金与去离子水、25%与 100%小牛血清溶液的静态接触角分别为 75°、77°和 74°。但随着氧化温度由 600 °C 升高至 800 °C, 钛合金与 3 种液体的接触角都先降低再升高, 但都小于相应的未改性钛合金。钛合金与 3 种液体的接触角均在 700 或 750 °C 达到最小值, 分别为 48°、47.5°和 49°。这说明氧化后钛合金的润湿性得到了改进, 润湿性的提高将增强钛合金在液体润滑膜中保持液体能力。

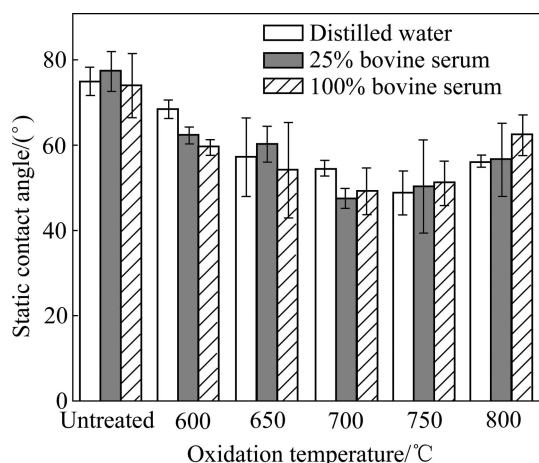


图3 不同氧化温度下 Ti6Al4V 钛合金与去离子水、25%和 100%小牛血清液体的静态接触角

Fig. 3 Static contact angles of original and modified Ti6Al4V alloys with distilled water, 25% and 100% bovine serum

5 问题与展望

根据目前国内外研究成果, 钛合金热氧化后的耐磨损性能、耐腐蚀性能以及生物活性都得到了显著提高。但根据热氧化薄膜的生长机理可以看出, 氧化膜往往呈片层状结构, 片层与片层间的过渡区域结合弱, 甚至为裂隙。这种片层状结构的形成一方面与钛的高氧溶解性有关, 由于发生氧化的钛中已含高浓度的氧, 氧化时反应迅速, 膜内应力来不及释放而导致这部分膜与基体分离, 紧接着在发生溶解和氧化, 因此, 膜呈片层状结构。另一方面, 也可能是钛合金表面层先发生氧的溶解, 结果导致溶解层中应力高、脆性大, 与内部的钛发生分离, 分离后的钛迅速被氧化, 这一过程循环进行下去, 钛表面就会出现片层状结构的氧

化膜。钛合金薄膜中的残余内应力和分层缺陷会极大地降低钛合金的抗断裂特性, 国内外已有文献报道, 钛合金经热氧化后的抗断裂特性相对未改性反而降低^[38-39]。而对于耐磨损性能方面, 也多因薄膜的分层以及脱落等磨损机理而造成耐磨性稍差于离子注入改性钛合金的。因此, 笔者认为未来的发展趋势主要集中在 3 个方面: 1) 优化工艺参数, 尤其是氧化温度 and 时间的合理优化以及氧化气氛的控制, 通过合理的参数来控制金红石型 TiO₂ 的生长和团聚, 在氧化膜分层之前完成氧化过程; 2) 热氧化工艺与其他工艺(如离子注入)相结合, 实现复合薄膜的制备, 减小内应力, 增强膜基结合力; 3) 喷涂纳米颗粒钛粉、碳化钛或氮化钛粉末再进行热氧化, 制备功能薄膜^[40-42]。总之, 热氧化作为一种工艺简单、性价比高的原位生长镀膜工艺, 如能克服残余内应力以及氧化膜的分层, 必将在未来的生物医学领域中发挥重要作用。

REFERENCES

- [1] XIONG Dang-sheng, GAO Zhan, JIN Zhong-min. Friction and wear properties of UHMWPE against ion implanted titanium alloy[J]. Surface & Coatings Technology, 2007, 201(15): 6847-6850.
- [2] GEETHA M, SINGH A K, ASOKAMANI R, GOHIA A K. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants—A review[J]. Progress in Materials Science, 2009, 54(3): 397-425.
- [3] WAND R R, WELSCH G E, MONTEIRO O. Silicon nitride coating on titanium to enable titanium ceramic bonding[J]. Journal of Biomedical Materials Research, 1999, 46: 262-270.
- [4] LI Jin-long, SUN Ming-ren, MA Xin-xin. Structural characterization of titanium oxide layers prepared by plasma based ion implantation with oxygen on Ti6Al4V alloy[J]. Applied Surface Science, 2006, 252(20): 7503-7508.
- [5] SUN R L, LEI Y W, NIU W. Laser clad TiC reinforced NiCrBSi composite coatings on Ti6Al4V alloy using a CW CO₂ laser[J]. Surface & Coatings Technology, 2009, 203(10/11): 1395-1399.
- [6] THORWARTH G, HAMMERL C, KUHN M, ASSMANN W, SCHEY B, STRITZKER B. Investigation of DLC synthesized by plasma immersion ion implantation and deposition[J]. Surface & Coatings Technology, 2005, 193(1/3): 206-212.
- [7] IZMAN S, ABDUL-KADIR M R, ANWAR M, NAAZIM E M, ROSLIZA R, SHAH A, HASSAN M A. Surface modification techniques for biomedical grade of titanium alloys: Oxidation, carburization and ion implantation processes[M]. Rijeka: InTech Education and Publishing Press, 2012: 209-211.
- [8] KOFSTAD P, ETHERINGTON D M, BOUCHER B. High temperature corrosion[M]. New York: Elsevier Applied Science

- Publisher Ltd., 1988: 35–130.
- [9] GULERYUZ H, CIMENOGLU H. Oxidation of Ti6Al4V alloy[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 472(1/2): 241–246.
- [10] KRISHNA D, BRAMA Y L, SUN Y. Thick rutile layer on titanium for tribological applications[J]. *Tribology International*, 2007, 40(2): 329–334.
- [11] KUMAR S, NARAYANAN T S, RAMAN S G S, SESHADRI S K. Thermal oxidation of Ti6Al4V alloy: Microstructural and electrochemical characterization[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2010, 119(1/2): 337–346.
- [12] KUMAR S, NARAYANAN T S, RAMAN S G S, SESHADRI S K. Thermal oxidation of CP Ti—An electrochemical and structural characterization[J]. *Materials Characterization*, 2010, 61(6): 589–597.
- [13] YAN W, WANG X X. Surface hardening of titanium by thermal oxidation[J]. *Journal of Materials Science*, 2004, 39: 5583–5585.
- [14] 张洪涛. 热氧化生成TiO₂及氮掺杂TiO₂薄膜的研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2007: 27–35.
- ZHANG Hong-tao. Study on titanium dioxide thin film prepared by thermal oxidation with or without nitrogen[D]. Taiyuan: Institutes of Technology in Taiyuan, 2007: 27–35.
- [15] ASHRAFIZADEH A, ASHRAFIZADEH F. Structural features and corrosion analysis of thermally oxidized titanium[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 480(2): 849–852.
- [16] BISWAS A, MAJUMDAR J D. Surface characterization and mechanical property evaluation of thermally oxidized Ti6Al4V[J]. *Materials Characterization*, 2009, 60(6): 513–518.
- [17] DIAZ C, LUTZ J, MANDL S, GARCIA J A, MARTINEZ R, RODRIGUEZ R, DAMBORENEA J J, ARENAS M A, CONDE A. Comparison of tribological behaviour and biocompatibility of Ti6Al4V alloy after ion implantation or thermal oxidation[J]. *Physica Status Solidi C*, 2008, 5(4): 947–951.
- [18] DALILI N, EDRISY A, FAROKHZADEH K, LI J, LO J, RIAHI A R. Improving the wear resistance of Ti6Al4V/TiC composites through thermal oxidation (TO)[J]. *Wear*, 2010, 269(7/8): 590–601.
- [19] 高展. 改性Ti6Al4V合金/UMHWPE生物摩擦学特性研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2006: 15–70.
- GAO Zhan. Modified Ti6Al4V alloy/UMHWPE bio-tribological properties[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2006: 15–70.
- [20] 张春燕, 伍光凤, 田中青. TC4合金热氧化行为的研究[J]. *热加工工艺*, 2007, 36(16): 36–38.
- ZHANG Chun-yan, WU Guang-feng, TIAN Zhong-qing. Thermal oxidation behavior of TC4 alloy[J]. *Hot Working Technology*, 2007, 36(16): 36–38.
- [21] LOPEZ M F, GUTIERREZ A, JIMENEZ J A, MARTINESI M, STIO M, TREVES C. Thermal oxidation of vanadium-free Ti alloys: An X-ray photoelectron spectroscopy study[J]. *Materials Science and Engineering C*, 2010, 30(6): 465–471.
- [22] 侯猛. Ti6Al7Nb和Ti6Al4V医用钛合金的热氧化对比研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2010: 46–63.
- HOU Meng. An comparative investigation on thermal oxidation of Ti6Al7Nb and Ti6Al4V medical titanium alloys[D]. Hangzhou: Department of Materials in Zhejiang University, 2010: 46–63.
- [23] OKAZUMI T, UEDA K, TAJIMA K, UMETSU N, NARUSHIMA T. Anatase formation on titanium by two-step thermal oxidation[J]. *Journal of Materials Science*, 2011, 46(9): 2998–3005.
- [24] LIU Yong, YE Zhu-yu, YANG De-zhuang, HE Shi-yu. Thermal oxidized coating on surface of titanium alloy for improvement of tribological properties in vacuum[C]// *Proceedings of CIST 2008 & ITS-IFTOMM 2008*. Beijing: Tsinghua University Press, 2008: 614–617.
- [25] 尹振兴, 罗兵辉. 提高Ti6Al4V耐磨性的热氧化工艺[J]. *中南大学学报: 自然科学版*, 2004, 35(2): 186–190.
- YIN Zhen-xing, LUO Bing-hui. Wear resistance improvement of Ti6Al4V surface by thermal oxidation treatment[J]. *Journal of Central South University: Science and Technology*, 2004, 35(2): 186–190.
- [26] WOUTERS Y, GALERIE A, PETIT J P. Thermal oxidation of titanium by water vapour[J]. *Solid State Ionics*, 1997, 104(1/2): 89–96.
- [27] ARSLAN E, TOTIK Y, DEMIRCI E, ALSARAN A. Influence of surface roughness on corrosion and tribological behavior of CP-Ti after thermal oxidation treatment[J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2010, 19(3): 428–433.
- [28] GULERYUZ H, CIMENOGLU H. Surface modification of a Ti6Al4V alloy by thermal oxidation[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2005, 192(2/3): 164–170.
- [29] XIONG Dang-sheng, YANG Yuan-yuan, DENG Ya-ling. Bio-tribological properties of UHMWPE against surface modified titanium alloy[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2013, 228(S1): S442–S445.
- [30] KUMAR S, NARAYANAN T S, RAMAN S G S, SESHADRI S K. Thermal oxidation of CP-Ti: Evaluation of characteristics and corrosion resistance as a function of treatment time[J]. *Materials Science and Engineering C*, 2009, 29(6): 1942–1949.
- [31] GULERYUZ H, CIMENOGLU H. Effect of thermal oxidation on corrosion and corrosion-wear behaviour of a Ti6Al4V alloy[J]. *Biomaterials*, 2004, 25(16): 3325–3333.
- [32] 王燕, 倪静, 刘澄, 胡静. 热氧化对TA2耐磨和耐蚀性能的影响[J]. *稀有金属材料与工程*, 2010, 39(S1): 434–437.
- WANG Yan, NI Jing, LIU Cheng, HU Jing. Effect of thermal oxidation on the wear resistance and corrosion resistance

- properties of TA2[J]. *Rare Metal Materials and Engineering*, 2010, 39(S1): 434–437.
- [33] KUMAR S, NARAYANAN T S, RAMAN S G S, SESHADRI S K. Surface modification of CP-Ti to improve the fretting-corrosion resistance: Thermal oxidation vs anodizing[J]. *Materials Science and Engineering C*, 2010, 30(6): 921–927.
- [34] OLMEDO D G, TASAT D R, EVELSON P, GUGLIELMOTTI M B, CABRINI R. Biological response of tissues with macrophagic activity to titanium dioxide[J]. *Journal of Biomedical Materials Research: Part A*, 2008, 84(4): 1087–1093.
- [35] GARCIA-ALONSO M C, SALDANA L, VALLES G, GONZALEZ-CARRASCO J L, GONAZLEZ-CABRERO J, MARTINEZ M E, GIL-GARAY E, MUNUERA L. In vitro corrosion behaviour and osteoblast response of thermally oxidised Ti6Al4V alloy[J]. *Biomaterials*, 2003, 24(1): 19–26.
- [36] SALDANA L, VILABOA N, VALLES G, GONAZLEZ-CABRERO J, MUNUERA L. Osteoblast response to thermally oxidized Ti6Al4V alloy[J]. *Journal of Biomedical Materials Research: Part A*, 2005, 73(1): 97–107.
- [37] SALDANA L, BARRANCO V, GONZALEZ-CARRASCO J L, RODRIGUEZ M, MUNUERA L, VILABOA N. Thermal oxidation enhances early interactions between human osteoblasts and alumina blasted Ti6Al4V alloy[J]. *Journal of Biomedical Materials Research: Part A*, 2007, 81(2): 334–346.
- [38] EBRAHIMI A R, ZAREI F, KHOSROSHARI R A. Effect of thermal oxidation process on fatigue behavior of Ti4Al2V alloy[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2008, 203(3/4): 199–203.
- [39] LEINENBACH C, EIFLER D. Influence of oxidation treatment on fatigue and fatigue-induced damage of commercially pure titanium[J]. *Acta Biomaterialia*, 2009, 5(7): 2810–2819.
- [40] ZHANG Yuan-yuan, MA Xiang-yang, CHEN Pei-liang, YANG De-ren. Crystallization behaviors of TiO₂ films derived from thermal oxidation of evaporated and sputtered titanium films[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2009, 480(2): 938–941.
- [41] WEN M, WEN C, HODGSON P, LI Y C. Thermal oxidation behaviour of bulk titanium with nanocrystalline surface layer[J]. *Corrosion Science*, 2012, 59: 352–359.
- [42] GALVANETTO E, BORGIOLI F, GALLIANO F P, BACCI T. Improvement of wear and corrosion resistance of RPS Ti-TiN coatings by means of thermal oxidation[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2006, 200(11): 3650–3655.

(编辑 陈卫萍)