

贵金属在船用钛及钛合金表面改性中的应用

张蕊, 王鲁宁, 赵飞, 闻明*
(昆明贵金属研究所, 昆明 650106)

摘要: 舰船用钛及钛合金耐磨性较差, 在海水中会被腐蚀, 贵金属表面改性剂可以改善其耐磨性, 提高耐腐蚀能力。基于钛及钛合金性能特点的分析, 综述了贵金属金和银在改善耐磨性, 钯、钌、银和金在增强耐腐蚀能力方面的应用, 介绍了离子注入、磁控溅射、双层辉光等离子技术等贵金属表面改性工艺, 对改性层复合化、纳米化的发展趋势进行了分析。

关键词: 金属材料; 钛及钛合金; 贵金属; 耐磨性; 耐腐蚀性; 表面改性

中图分类号: TG146.2⁺3, TG146.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2017)04-0074-07

Application of Precious Metals in the Surface Modification of Marine Titanium and Titanium Alloys

ZHANG Rui, WANG Luning, ZHAO Fei, WEN Ming*
(Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

Abstract: The abrasive resistance of marine titanium and its alloys is relatively poor and they are likely to be corroded in seawater, and the precious metals-based surface modifiers are capable of improving the abrasive and corrosion resistance of marine titanium and its alloys. Based on the analysis of the property of titanium and its alloys, the present paper, as a review, summarized the role of precious metals Au and Ag in improving the abrasive resistance as well as the role of precious metals Pd, Ru, Ag, and Au in enhancing the corrosion resistance. And then, the surface modification technologies of precious metals including ion implantation, magnetron sputtering, and double glow plasma discharge alloying process were introduced. Finally, the development trend of composite modification and nano crystallization in modified layer was prospected.

Key words: metal materials; titanium and titanium alloys; precious metal; abrasive resistance; corrosion resistance; surface modification

钛及钛合金具有低密度、高比强度、优异的抗腐蚀性、无磁性、无毒性、加工性好等特点, 符合海洋工程中舰船设备载重大、重量轻、耐蚀、牢固、稳定、安全的服役要求^[1-2], 已成为目前首选舰船结构材料之一, 为开发海洋资源和保障国家安全提供了重要支撑。常用舰船材料的钛及钛合金主要包括TA2、Ti-6Al-4V、Ti-6Al-2Nb-1Ta-0.8Mo、Ti31、Ti70、Ti75、Ti81、TiB19等。这些材料凭借自身的特点及

优势被运用于舰船各个部位的建造, 包括耐压壳体、发动机零件、螺旋桨、管路系统、热交换器等^[3-4]。

由于船用钛构件大量应用于船体的螺旋桨、喷水推进装置以及海水泵等部位, 与海水以及海水中的泥沙频繁接触, 存在大量磨损问题; 此外, 钛及钛合金作为运动副零部件时, 常常与其他零件接触, 摩擦磨损也对其使用寿命有重大影响^[5]。因此, 钛基材料耐磨性较差、易擦伤及粘附等自身缺陷很大

收稿日期: 2017-02-14

基金项目: 国家自然科学基金(51564025、51501077)、云南省基金重点项目(2017FA029)。

第一作者: 张蕊, 女, 硕士研究生, 研究方向: 钛的表面改性。Email: 1527329201@qq.com

*通讯作者: 闻明, 男, 博士, 研究员, 研究方向: 稀贵金属新合金及表面科学。Email: wen@ipm.com.cn

程度地限制了其推广应用。钛基材料耐磨性较差主要由以下 2 个方面的原因引起：1) 加工硬化率及塑性剪切抗力低；2) 摩擦过程温度升高(闪温)所形成的氧化膜比较脆弱，在摩擦过程中容易脱落。为此，国内外研究者开发出了多种方法对船用钛及钛合金进行表面改性，包括激光表面改性、微弧氧化、离子注入、气相沉积等^[6-8]。这些方法主要是通过引入其它元素形成注入层、合金层、复合涂层或是对基体进行氧化来改善钛及其合金的耐磨性。贵金属具有低剪切强度及摩擦系数、良好的自润滑性，在提高钛及钛合金的耐磨性方面具有广泛的应用前景。

此外，由于在海水环境中钛表面的致密氧化膜可能会遭到破坏，使得基体发生点蚀、缝隙腐蚀或电偶腐蚀，而贵金属的添加对提高钛及钛合金在海水环境中的耐腐蚀性也有很大帮助。

本文对贵金属在船用钛及钛合金的表面改性方面的原理和应用进行了总结，并对其发展趋势进行展望。

1 贵金属表面改性对船用钛及钛合金的性能改善作用

1.1 耐磨性

磨损是指物体在相对运动的过程中其表面不断损伤的现象，是材料与设备失效的 3 种主要方式之一^[9]。钛及钛合金应用于舰船材料的各个部位，长期与相邻部件及海水中的泥沙接触，涉及到许多磨损类型，包括粘着磨损、磨粒磨损、疲劳磨损等，主要过程如图 1 所示。

磨损现象包括表面相互作用、表面层的变化和表面层的破坏^[10]。从图 1 中可以看出，表面相互摩

擦会引起表面层形貌、组织结构、机械性能等的变化，最终导致擦伤、剥落等使表层被破坏。因此，材料的表面状态对其摩擦磨损行为有很大影响。

钛及其合金本身具有粘着性，易咬合，硬度较低，加工硬化及塑性剪切抗力也较低，因此耐磨性较差，需要通过润滑作用来改善其表面的耐磨性。在摩擦副之间加入减摩物质(润滑剂)可以降低摩擦系数及磨损率，减少材料的磨损^[11]。常用固体润滑剂主要包括软金属、金属化合物以及高分子有机物等，而提高钛及钛合金耐磨性使用的主要是软金属基润滑材料。

软金属的润滑原理是通过镀、涂等方法在基材表面形成固体润滑膜。它们具有与高粘度流体相似的润滑行为，可以与基体牢固地粘接在一起，在摩擦过程中形成转移膜，使摩擦在润滑剂内部进行，一方面阻止了基材表面直接摩擦，另一方面也减小了接触层的剪切强度，从而发挥了涂镀层优异的润滑作用，达到减轻摩擦的目的^[12-13]。在钛及钛合金的表面改性中，金和银在改善其耐磨性方面运用广泛，它们的物理性质列于表 1。

表 1 金和银的物理性质^[14]

Tab.1 physical properties of Au and Ag^[14]

元素	晶体结构	密度/ (g·cm ⁻³)	熔点/°C	硬度(HB)	摩擦系数 (测试温度)
Au	面心立方	19.32	1063	18	0.57(788°C)
Ag	面心立方	10.49	961	25	0.40(788°C)

金和银的剪切强度都比较低，且具有面心立方晶格结构，晶体具有各向异性，能够发生晶间滑移。此外，面心立方晶体的另一个特点是没有低温脆性，在低温环境中润滑性能依旧良好。因此，金和银作为润滑添加剂在摩擦物体表面形成的润滑膜适用温度范围很广^[15]。正由于本身具有优良的物理性能，在辐射、重载、高低温以及难以塑性变型的金属材料加工工艺中金和银都具有良好的润滑效果^[16]。相对来说，银膜的润滑性能良好，但抗氧化能力较差；金膜的减磨性能一般，但其化学稳定性十分优异，抗氧化性强^[17]。由于船用钛及钛合金使用的温度较低，氧化作用不明显，且银的成本较低，所以其应用比金更为广泛。刘洪喜等^[18]通过等离子体浸没离子注入(PIII)技术在 Ti-6Al-4V 表面注入银离子。由于银本身具有润滑作用，而且高速注入的银离子与靶原子发生级联碰撞后出现了大量缺陷，如位错、

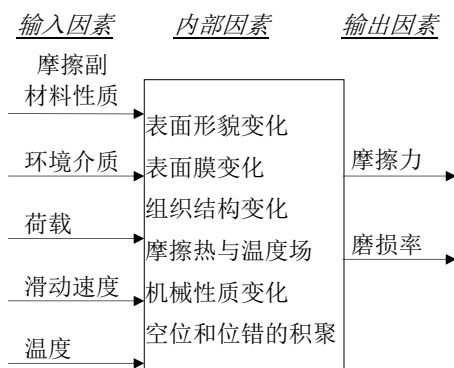


图 1 摩擦磨损过程^[10]

Fig.1 The friction and wear process^[10]

空位团等,从而产生了强化效应,提高了表面层的耐磨抗力,使得基体的耐磨性得到了显著改善。

此外,银的含量以及润滑膜的应力状态都对摩擦性能有不同程度的影响。银含量过低无法起到良好的润滑作用,但银含量过高又会导致表面层的硬度下降,也不利于耐磨性的提升^[19]。孙嘉奕等^[20]制备了不同应力状态的 Ti/Ag 及银薄膜并对其摩擦性能进行研究,发现对于单层膜来说,内应力适中时耐磨性最好;对于双层膜来说,在载荷较高的情况下压应力状态比拉应力状态更有利于薄膜耐磨性的提升。

1.2 耐腐蚀性

钛是 IVB 族的过渡元素,标准电极电位为-1.63 V,在热力学上属于极不稳定的金属^[21]。但是钛及钛合金在常温下可以形成一层致密的氧化膜,使得基体处于钝化状态,不受腐蚀。而且在氧化性和中性介质中这层膜非常稳定,即使被破坏也可以在短时间内自行恢复^[22]。正因如此,钛及钛合金才具备良好的耐蚀性。但是在还原性环境中,如果没有缓蚀剂的存在,这层膜就会被分解,钛及钛合金的耐蚀性会大大降低。

对于船用钛及钛合金来说,首先它们经常会与作为其它部件的异种金属接触,在海水环境中形成原电池发生电偶腐蚀。例如 TC2 与高强度钢 30CrMnSiA 在 3.5%的 NaCl 溶液中接触可检测到明显的电偶电流^[23]。其次,当表面钝化膜有杂质(铝、硅、铁等)存在时,卤离子会吸附在杂质部位侵蚀钝化膜发生点蚀^[24]。此外,在使用过程中,钛合金可能与其他金属、非金属接触或表面有沙粒、污泥、海生物等附着形成缝隙,裂缝区形成浓差电池,在氯离子存在的情况下钝化膜破损后活性腐蚀介质会使钛发生缝隙腐蚀。钛及钛合金的腐蚀会导致基体吸氢产生氢脆甚至开裂,同时也使材料产生腐蚀磨损,严重影响其性能及使用寿命^[25-26]。

张睿等^[27]发现加入少量的贵金属可以改善工业纯钛在还原介质及海水环境中的耐腐蚀性,尤其是抵抗点蚀与缝隙腐蚀的能力。添加 0.2%的钯或者 0.1%的钌能使 α -Ti 在没有缓蚀剂的还原环境中非常耐腐蚀,这是因为钛可以与贵金属元素形成钛-贵金属形式的金属间化合物, Ti_2Pd 和 $TiRu$ 的析出会影响该处氢(阴极)的超电压,进而扩大表面保护的面积。目前含 0.2%钯的 7 级 CP 钛和 11 级 CP 钛以及含 0.1%钌的 26 级 CP 钛和 27 级 CP 钛已经在船用设备中得到了广泛应用^[28]。实验证明,很多情

况下 Ti-0.06Ru-0.6Ni 合金可以达到与 Ti-0.2Pd 合金相似的抗蚀性,而钌相较钯成本更低,因而有利于进一步推广^[29-30]。银虽然可以降低钛合金的腐蚀速率,但也会使合金的机械性能下降,因此只能少量添加^[31]。

目前,如何有效避免电偶腐蚀仍是船用钛及钛合金面临的一大问题,研究发现 Ti-Au 组合几乎不发生电偶腐蚀^[32]。但出于成本考虑,将其大量用于海洋环境中仍有许多限制。

2 贵金属表面改性工艺方法

在钛及钛合金中添加贵金属进行表面改性有许多途径,比较常用的技术包括离子注入^[33]、磁控溅射^[34-35]、双层辉光等离子技术^[36]等。这些方法的适用范围不同,且各有特点。

2.1 离子注入

离子注入技术是在经过热处理的金属材料表面注入一定剂量的离子,使材料表面的物理结构、化学成分等发生变化,从而改变材料的物理性能和化学性能^[37]。离子注入金属表面后,有助于析出金属化合物及合金相,同时形成更多的位错网,改变材料的表面硬度及强度;而且通过离子注入还可以减少粘着和互扩散,提高材料的润滑性^[38]。

向钛及钛合金中添加贵金属时,采用离子注入技术所得的注入层性质稳定,无需考虑膜基结合等问题,可有效改善材料表面的耐磨性。冷崇燕等^[39]采用银和钼离子双注入的方法对 Ti-6Al-4V 合金进行表面改性,一方面 Ti(Ta,Ag)固溶体的形成使基体发生了固溶强化,硬度得到提升;另一方面,银的润滑作用降低了合金的摩擦系数,从而大幅提高了合金的耐磨性能。

2.2 磁控溅射

磁控溅射技术是在真空环境下通过磁场和电场的共同作用使荷能粒子轰击靶材表面,靶材表面的原子逸出飞向基片,并在基片上沉积成膜^[40]。采用磁控溅射工艺镀膜速度快,配比精确,且沉积薄膜为纳米薄膜,比表面积大,扩散性高,机械性能优异,可以抵抗高强载荷的冲击,有利于贵金属更好地发挥其润滑减磨作用。

郭杨阳^[41]用磁控溅射的方法在 Ti-6Al-4V 合金表面沉积了 Ti-Ag 及 Ti-Ag-N 薄膜,改性层均匀致密,纳米结构及 TiN 相使得材料的强度与硬度得到提高,增加了磨损抗力,再加之银粒子的润滑减磨

作用, 大大改善了材料的耐磨性。

2.3 双层辉光等离子技术

双层辉光等离子技术是在真空室中充入氩气, 接通电源后在源极与阳极之间、工件与阳极之间分别产生辉光放电, 然后利用双层辉光放电所产生的氩离子轰击源极, 使被添加元素从源极表面逸出, 通过空间运输达到工件表面并被吸附。此时氩离子轰击工件表面使其升温, 促使被吸附的合金元素向内部扩散, 最终形成具有特殊物理化学性质的合金层^[36]。双层辉光等离子表面冶金过程中离子不断轰击工件表面, 一方面可以促使氧化膜破裂, 露出清洁的表面, 促进合金元素的吸附; 另一方面会在工件表面产生大量空位、位错等缺陷, 增加元素扩散的通道, 促进合金元素的扩散从而加速合金层的形成^[36]。这种方法渗透快, 节约成本及能源, 可以用于向钛中添加金和钯等。

李争显等^[42]在钛表面用双层辉光等离子技术制备出了 Ti-Pd 表面合金层, 相比工业纯钛其自腐蚀电位大幅提高, 具有优良的耐缝隙腐蚀性能, 耐腐蚀性高于 TA2 及 Ti-0.2Pd 钛合金。

3 发展趋势及展望

随着海洋工程对船用钛及钛合金性能要求的逐步提高, 单一的改性方法已经无法满足需求, 复合改性层得到越来越多的运用。早在 2000 年, Voevodin 等^[43]就提出了“变色龙”涂层理论。该复合涂层由碳化物晶体(TiC)、类金刚石(DLC)以及过渡金属硫族化合物(WS_2)组成, 碳化物使得材料表层有较高的硬度, DLC 以及 WS_2 分别在潮湿环境中与干燥氮气或真空条件下起到减磨作用, 而涂层的纳米结构使得材料在承受弹性极限以上的载荷时可以发生晶界滑移, 增强材料的韧性。这种方法实现了材料高硬度与强韧性的良好结合, 在不同的环境及载荷条件下表现出不同的力学性能及减磨机制, 使改性层具备了优良的耐磨性能。

在改善金属耐磨性的方面, 纳米材料具有很好的应用前景^[44]。一方面, 纳米粒子的直径很小, 表面能较大, 易与其他原子结合在材料表面形成转移膜。而且, 在反复摩擦下纳米粒子表面锚固的少量极性小分子和分散稳定剂会产生脱附, 使纳米粒子表面空间位阻层的致密程度和厚度减小, 使粒子易聚集而沉积在摩擦副表面, 因此可以起到连续的减磨作用^[45-46]。另一方面, 纳米结构中有大量的晶界,

强载荷下晶界滑移可以避免材料的脆性断裂。加之金和银等软金属剪切强度较低, 容易在金属内部产生滑移, 具有自修复性, 因此纳米级的贵金属不仅具有极压抗磨性能^[47], 而且可以在摩擦表面形成能够降低摩擦因数的润滑薄膜并不断修复破损的摩擦表面, 具有良好的减磨作用^[48-49]。刘道新等^[50]在 Ti81 合金上用磁控溅射的方法制备出了 Ag/Ni 多层纳米薄膜, 有很好的韧性和很高的膜基结合强度, 不仅能利用银层良好的减磨润滑性能, 而且可以通过镍底层控制钛合金基材的银脆, 进而提升钛合金的止裂和抗疲劳性能。还有研究者在钛基体上合成制备了 Ti_3Al/Ag 改性层, Ti_3Al 陶瓷相使得基体的硬度增加, 银的自润滑性能降低了材料的摩擦系数, 使得基体的耐磨性得到了大幅提高^[51]。

贵金属由于其优异的机械性能及稳定的化学性能在船用钛及钛合金的表面改性中得到了广泛应用, 不仅大幅提升了钛及钛合金的耐磨性, 也增加了其抵抗点蚀和缝隙腐蚀的能力。随着工艺的不断改进和完善, 在船用钛及钛合金的表面改性中制备含有贵金属纳米结构的复合改性层已成为目前的主要发展趋势之一。

参考文献:

- [1] 胡耀君. 发展中的船用钛合金[J]. 钛工业进展, 1998(4): 1-5.
HU Y J. Developing marine titanium alloys[J]. Titanium industry progress, 1998(4): 1-5.
- [2] 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): 9-12.
CHEN J, WANG T X, ZHOU W, et al. Domestic and overseas marine titanium alloys and their applications[J]. Titanium industry progress, 2015, 32(6): 9-12.
- [3] 赵永庆. 我国创新研制的主要船用钛合金及其应用[J]. 中国材料进展, 2014, 33(7): 398-403.
ZHAO Y Q. China's main innovation of marine titanium alloys and their applications[J]. Development of Chinese materials, 2014, 33(7): 398-403.
- [4] 陈军, 赵永庆, 常辉. 中国船用钛合金的研究和发展[J]. 材料导报, 2005, 19(6): 67-70.
CHEN J, ZHAO Y Q, CHANG H. Research and development of Chinese marine titanium alloys[J]. Materials review, 2005, 19(6): 67-70.
- [5] 张毅斌. 船用钛合金表面改性技术研究进展[J]. 材料开发与应用, 2009, 24(5): 70-74.

- ZHANG Y B. Development of research of marine titanium alloys[J]. Development and application of materials, 2009, 24(5): 70-74.
- [6] 王彦佳, 孙荣禄. 钛合金表面微弧氧化技术研究进展及影响因素[J]. 材料导报 A, 2013, 27(8): 98-102.
- WANG Y J, SUN R L. Research progress and influence factors of MAO technology of titanium alloys[J]. Materials review A, 2013, 27(8): 98-102.
- [7] 白薇, 陈治清, 管利民, 等. 对离子复合注入钛表面改性的微观分析[J]. 四川大学学报(自然科学版), 2001, 38(1): 68-72.
- BAI W, CHEN Y Q, GUAN L M, et al. Microcosmic analysis of ion compounds injection into the surface of titanium[J]. Journal of Sichuan University (natural science edition), 2001, 38(1): 68-72.
- [8] 张番, 刘芳, 陈爱英, 等. 磁控溅射法制备纳米晶钛薄膜工艺研究[J]. 材料导报 B, 2013, 27(3): 54-56.
- ZHANG F, LIU F, CHEN A Y, et al. Craft of preparation of nanocrystalline titanium film by magnetron sputtering[J]. Materials review B, 2013, 27(3): 54-56.
- [9] 刘维民, 薛群基, 周静芳, 等. 纳米颗粒的抗磨作用及作为磨损修复添加剂的应用研究[J]. 中国表面工程, 2001(3): 21-23.
- LIU W M, XUE Q J, ZHOU J F, et al. The anti wear function of nanoparticles and their application in abrasion repairing additive[J]. China surface engineering, 2001(3): 21-23.
- [10] 温诗铸, 黄平. 摩擦学原理: 3 版[M]. 北京: 清华大学出版社, 2008: 310.
- WEN S Z, HUANG P. Principles of tribology: 3rd ed[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2008: 310.
- [11] 胡志彪, 李贺军, 付前刚, 等. 低摩擦系数固体润滑涂层研究进展[J]. 材料工程, 2006(3): 60-63.
- HU Z B, LI H J, FU Q G, et al. Research progress of solid lubrication coatings with low friction coefficient[J]. Materials engineering, 2006(3): 60-63.
- [12] 谢凤, 朱江. 固体润滑剂概述[J]. 合成润滑材料, 2007, 34(1): 31-33.
- XIE F, ZHU J. Review of solid lubricants[J]. Compounded lubricating materials, 2007, 34(1): 31-33.
- [13] 晏浩洋. 固体润滑技术的原理与应用[J]. 技术与市场, 2016, 23(11): 133.
- YAN H Y. Theory and application of solid lubricant technology[J]. Technology and market, 2016, 23(11): 133.
- [14] 李玉峰, 欧阳家虎, 周玉. 高温固体润滑材料研究的发
展现状[J]. 热处理技术与装备, 2007, 28(6): 2-5.
- LI Y F, OUYANG J H, ZHOU Y. Current development situation of solid high temperature lubrication material's research[J]. Heat treatment technology and equipment, , 2007, 28(6): 2-5.
- [15] 马国政, 徐滨士, 王海斗, 等. 空间固体润滑材料的研究现状[J]. 材料导报, 2010, 24(1): 68-71.
- MA G Z, XU B S, WANG H D, et al. Research status of solid spatial lubricant materials[J]. Materials review, 2010, 24(1): 68-71.
- [16] 王胜, 李艳峰, 张艳艳, 等. 固体润滑表面改性技术应用[J]. 润滑与密封, 2011(6): 52-53.
- WANG S, LI Y F, ZHANG Y Y, et al. Application of solid lubricant surface modification technology[J]. Lubrication and sealing, 2011(6): 52-53.
- [17] 于德洋, 翁立军, 欧阳锦林. 空间机械润滑研究的发展现状[J]. 摩擦学学报, 1996, 16(1): 89-96.
- YU D Y, WENG L J, OUYANG J L. Current development situation of space mechanical lubrication[J]. Journal of tribology, 1996, 16(1): 89-96.
- [18] 刘洪喜, 蒋业华, 周荣, 等. TC4 合金表面全方位离子注入 Ag 的耐摩擦磨损和抗腐蚀性能[J]. 稀有金属材料与工程, 2009, 38(12): 2126-2130.
- LIU H X, JIANG Y H, ZHOU R, et al. All orientation ion implantation of Ag to TC4 and its abrasion resistance as well as corrosion resistance[J]. Rare metal materials and engineering, 2009, 38(12): 2126-2130.
- [19] CHEN M, ZHANG E, ZHANG L. Microstructure, mechanical properties, bio-corrosion properties and antibacterial properties of Ti-Ag sintered alloys[J]. Materials science and engineering C, 2016, 62: 350-360.
- [20] 孙嘉奕, 翁立军, 孙晓军, 等. Ti/Ag 及 Ag 薄膜的应力状态及其对摩擦学性能的影响[J]. 机械工程材料, 2002, 26(1): 29-31.
- SUN J Y, WENG L J, SUN X J, et al. Stress state of Ti/Ag and Ag films and its effect on abrasion resistance[J]. Material of mechanical engineering, 2002, 26(1): 29-31.
- [21] 吴吉霞. 金属钛的腐蚀电化学研究[D]. 曲阜: 曲阜师范大学, 2008.
- WU J X. Research on the corrosion electrochemistry of titanium[D]. Qufu: Qufu Normal University, 2008.
- [22] 屠振密, 李宁, 朱永明, 等. 钛及钛合金表面处理技术和应用[M]. 北京: 国防工业出版社, 2010: 4.
- TU Z M, LI N, ZHU Y M, et al. Surface treatment technology of titanium and titanium alloys and the

- application[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2010: 4.
- [23] 刘建华. 高强合金与钛合金的电偶腐蚀行为[J]. 北京航空航天大学学报, 2003, 29(2): 125-129.
LIU J H. Galvanic corrosion of high-strength alloys and titanium[J]. Journal of Beijing University of Aeronautics and Astronautics, 2003, 29(2): 125-129.
- [24] 张睿. 钛及钛合金在海水中的应力腐蚀及氢脆敏感性研究[D]. 呼和浩特: 内蒙古工业大学, 2013.
ZHANG R. Stress corrosion and hydrogen embrittlement sensibility of titanium and titanium alloys in seawater[D]. Hohhot: Inner Mongolia University of Technology, 2013.
- [25] 郭敏. 工业纯钛在海水中阴极极化条件下的氢脆研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2001.
GUO M. Hydrogen embrittlement of commercial pure titanium in the condition of cathode polarization[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2001.
- [26] 陈君, 李全安, 张清, 等. 海水腐蚀对几种金属材料耐磨性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2014, 35(12): 166-171.
CHEN J, LI Q A, ZHANG Q, et al. Effect of seawater corrosion on several metal materials' abrasion resistance[J]. Chinese annals of mathematics, 2014, 35(12): 166-171.
- [27] 张睿, 张慧霞, 贾瑞灵, 等. 钛及其合金的腐蚀[J]. 材料开发与应用, 2013, 28(4): 96-103.
ZHANG R, ZHANG H X, JIA R L, et al. Corrosion of titanium and titanium alloys[J]. Development and application of materials, 2013, 28(4):96-103.
- [28] LÜTJERING G, WILLIAMS J C. 钛[M]. 雷霆, 杨晓源, 方树铭, 译. 北京: 冶金工业出版社, 2011: 173-174.
LÜTJERING G, WILLIAMS J C. Titanium[M]. LEI T, YANG X Y, FANG S M, translating. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2011: 173-174.
- [29] 胡文英, 吴以琴, 曾继敏. Ti-0.06Ru-0.6Ni 合金的耐蚀性能研究[J]. 稀有金属材料与工程, 1992, 21(2): 41-45.
HU W Y, WU Y Q, ZENG J M. Study on the corrosion behavior of Ti-0.06Ru-0.6Ni alloy[J]. Rare metal materials and engineering, 1992, 21(2): 41-45.
- [30] 吴以琴, 胡文英, 曾继敏. Ti-6Ru-Ni 合金在还原性介质中的电化学行为[J]. 稀有金属材料与工程, 1991, 20(5): 23-28.
WU Y Q, HU W Y, ZENG J M. Electrochemical behavior of Ti-6Ru-Ni alloy in reductant[J]. Rare metal materials and engineering, 1991, 20(5): 23-28.
- [31] 张肇富. 含 Ag 和 Ru 的耐腐蚀钛合金[J]. 铸锻造与热处理, 1996(4): 153.
ZHANG Z F. Corrosion resistant titanium alloys contained Ag and Ru[J]. Casting, forging, and heat treatment, 1996(4): 153.
- [32] 白书欣, 张虹. 离子注入技术及其在材料科学中的应用[J]. 材料导报, 1997, 11(6): 7-10.
BAI S X, ZHANG H. Ion injection technology and its application in materials[J]. Materials review, 1997, 11(6): 7-10.
- [33] 张志强. 离子注入技术与金属表面改性强化[J]. 机械工程师, 2005, 11: 81-83.
ZHANG Z Q. Ion injection technology and the surface modification of metals[J]. Mechanical engineer, 2005, 11: 81-83.
- [34] 王尧. 物理气相沉积法制备 TiN 薄膜的性能及应用研究[J]. 世界有色金属, 2016(9): 114-115.
WANG Y. Preparation of TiN film by PVD and the research of its property and application[J]. World none-ferrous metal, 2016(9): 114-115.
- [35] 马景灵, 任风章, 孙浩亮. 磁控溅射镀膜技术的发展及应用[J]. 中国科教创新导刊, 2013(29): 136-138.
MA J L, REN F Z, SUN H L. Development and application of magnetron sputtering[J]. China science and education innovation guide, 2013(29): 136-138.
- [36] 徐重, 张艳梅, 张平则, 等. 双层辉光等离子表面冶金技术[J]. 热处理, 2009, 24(1): 1-11.
XU Z, ZHANG Y M, ZHANG P Z, et al. Double glow plasma surface metallurgical technology[J]. Heat treatment, 2009, 24(1): 1-11.
- [37] 陈江红, 陈阳, 李爱成. 离子注入技术的发展及其应用[J]. 电子工业专用设备, 2004, 33(5): 64-66.
CHEN J H, CHEN Y, LI A C. Development and application of ion implantation[J]. Electronic industrial specialized equipment, 2004, 33(5): 64-66.
- [38] 陈勇军, 史庆南, 左孝青, 等. 金属表面改性—离子注入技术的发展与应用[J]. 表面技术, 2003, 32(6): 4-7.
CHEN Y J, SHI Q N, ZUO X Q, et al. Surface modification of metals - Development and application of ion injection[J]. Surface technology, 2003, 32(6): 4-7.
- [39] 冷崇燕, 周荣, 张旭, 等. Ag 和 Ta 离子双注入改善 Ti6Al4V 合金耐磨性能[J]. 金属学报, 2009, 45(6): 764-768.
LENG C Y, ZHOU R, ZHANG X, et al. Ag and Ta ions injected to Ti6Al4V to improve its abrasive resistance[J].

- Acta metallurgica sinica, 2009, 45(6): 764-768.
- [40] 刘瑞鹏, 李刘合. 磁控溅射镀膜技术简述[J]. 中国青年科技, 2006(8): 56-59.
- LIU R P, LI L H. Review of magnetron sputtering[J]. China youth science and technology, 2006(8): 56-59.
- [41] 郭杨阳. 磁控溅射 Ti-Ag-(N)薄膜制备及其性能研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2015.
- GUO Y Y. Magnetron sputtering Ti-Ag-(N) film on Ti6Al4V and its properties[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2015.
- [42] 李争显, 胡涛, 刘道新, 等. 钛表面辉光等离子制备 Ti-Pd 合金层耐蚀性能分析[J]. 稀有金属材料与工程, 2008, 37(s4): 568-571.
- LI Z X, HU T, LIU D X, et al. Preparation of Ti-Pd alloy layer on titanium by double glow plasma and its corrosion resistance[J]. Rare metal materials and engineering, 2008, 37(s4): 568-571.
- [43] VOEVODIN A A, ZABINSKI J S. Supertough wear-resistant coatings with 'chameleon' surface adaptation[J]. Thin solid films, 2000, 370(1): 223-231.
- [44] 何柏林, 熊磊. 金属表面纳米化及其对材料性能影响的研究进展[J]. 兵器材料科学与工程, 2016, 39(2): 1-5.
- HE B L, XIONG L. Surface nanocrystallization of metals and its influence on the properties of materials[J]. Ordnance material science and engineering, 2016, 39(2): 1-5.
- [45] 方芬, 颜红侠, 张军平. 纳米粒子在润滑材料中的应用进展[J]. 材料保护, 2006, 39(12): 32-36.
- FANG F, YAN H X, ZHANG J P. Application progress of nanoparticles in lubricating materials[J]. Material protection, 2006, 39(12): 32-36.
- [46] 朱衍东, 秦鹤年. 纳米润滑材料应用与发展现状[J]. 润滑与密封, 2007(5): 51-52.
- ZHU Y D, QIN H N. Application and development status quo of nano-lubricating materials[J]. Lubrication and sealing, 2007(5): 51-52.
- [47] 杨长江, 陈国需, 赵立涛, 等. 纳米软金属作为自修复润滑添加剂的研究进展[J]. 润滑与密封, 2009, 34(5): 115-117.
- YANG C J, CHEN G X, ZHAO L T, et al. Research progress of soft metal nanoparticles as self-repairing lubricant additive[J]. Lubrication and sealing, 2009, 34(5): 115-117.
- [48] 张乔根, 万江文, 徐式如. 离子束技术制备 Ag-Cu 固体润滑膜的研究[J]. 真空科学与技术, 1995, 15(6): 424-428.
- ZHANG Q G, WAN J W, XU S R. Preparation of Ag-Cu solid lubricating film by ion beam technology[J]. Vacuum science and technology, 1995, 15(6): 424-428.
- [49] HOU L, LI L, ZHENG Y. Fabrication and characterization of porous sintered Ti-Ag compacts for biomedical application purpose[J]. Journal of materials science & technology, 2013, 29(4): 330-338.
- [50] 刘道新, 王振亚, 张晓化, 等. Ag/Ni 多层膜对钛合金微动磨损和微动疲劳抗力的影响[J]. 摩擦学学报, 2010, 30(5): 498-504.
- LIU D X, WANG Z Y, ZHANG X H, et al. Influence of Ag/Ni multilayer film on titanium alloy's fretting wear and fatigue resistance[J]. Journal of tribology, 2010, 30(5): 498-504.
- [51] GUO C, YAO R, KONG H, et al. Space tribological properties of metal matrix space lubricant coating prepared on titanium surface[J]. Surface & coatings technology, 2014, 246: 40-45.