

钛基体晶粒细化对阳极氧化 TiO₂ 纳米管阵列层的影响

胡楠^{1,2} 傅劲裕¹

¹(深圳市中科摩方科技有限公司 深圳 518114)

²(中国科学院深圳先进技术研究院 深圳 518055)

摘 要 为更加精确地控制阳极氧化制备二氧化钛纳米管(Titanium Dioxide Nanotubes, TNT)阵列层的尺寸,采用高压扭转加工(10 转),使粗晶粒钛(13 μm)转变为超细晶粒钛(135 nm),再采用两步阳极氧化法(30 V 直流电,时间 16 h、6 h)在两种钛试样上制备二氧化钛纳米管阵列层。金相、透射电镜、扫描电镜观察和接触角测试结果表明,高压扭转加工造成的晶粒细化使 TNT 阵列层更厚、管径更均匀,也改变了 TNT 阵列层的形貌,使接触角增大。该实验还探讨了两步氧化法提高 TNT 阵列层质量和晶粒细化影响 TNT 阵列层结构和润湿性的机理。

关键词 阳极氧化; 二氧化钛纳米管阵列; 高压扭转; 超细晶钛
中图分类号 TG 156 **文献标志码** A

Influence of Grain Refinement of Ti Substrates on TiO₂ Nanotube Arrays Fabricated Through Anodization

HU Nan^{1,2} FU Jinyu¹

¹(China Morefound Technology Ltd., Shenzhen 518114, China)

²(Shenzhen Institutes of Advanced Technology, Chinese Academy of Sciences, Shenzhen 518055, China)

Abstract To more accurately control the morphologies of self-assembled layers of titanium dioxide nanotubes (TNT), 10 turns of high pressure torsion (HPT) was applied to pure titanium to refine the grain size from 13 μm to 135 nm and then two-step electrochemical anodization (30 V, DC, 16 and 6 h) was used to produce TNT layers on these two substrates. Optical microscopy, transmission electron microscopy, scanning electron microscopy and wettability testing showed that grain refinement induced by HPT processing leads to thicker TNT layers with more homogeneous diameters, changed surface morphology and increased aqueous contact angle. The reason why two-step anodization increased the quality of anodized TNT layers and the underlying mechanism for how refined grain size influenced the morphologies and wettability of TNT layers were discussed.

Keywords anodization; TiO₂ nanotubes; high pressure torsion; ultra-fine-grained titanium

收稿日期: 2017-10-11 修回日期: 2017-12-06

基金项目: 深圳市海外高层次人才孔雀团队项目(KQTD2016030111500545); 中国博士后科学基金会与中国科学院联合资助优秀博士后项目(2017LH039)

作者简介: 胡楠(通讯作者), 博士, 研究方向为纳米金属材料 and 表面处理, E-mail: nan.hu@siat.ac.cn; 傅劲裕, 博士, 研究方向为等离子体技术。

1 引言

二氧化钛纳米管 (Titanium Dioxide Nanotubes, TNT) 阵列层在生物材料、光催化^[1]、电子^[2]、太阳能^[3]和传感器^[4]等领域已有大量的研究成果, 具有良好的应用前景。其中, 在生物材料领域, TNT 阵列可以促进细胞的迁移^[5]、粘附^[6]、生长^[6-8]和分化^[9,10]。TNT 的管径对生物相容性有重要影响^[6]。控制管径最常用的方法是调控阳极氧化过程中电压等^[6,11,12]电化学参数。此外, 钛基体本身的显微结构也会影响 TNT 阵列层的结构和电化学性能^[13-16]; 晶粒尺寸则对基体的腐蚀行为^[17]和阳极氧化行为^[18]具有影响。

为了更加精确地控制 TNT 的尺寸, 需要探究基体微观结构对 TNT 的影响规律。本研究采用剧烈塑性变形制造拥有超细晶结构的纯钛样品^[19]。其中, 剧烈塑性变形技术因为可以大幅度提高金属材料的强度和硬度而受到广泛关注, 特别是在制备硬组织植入物方面的应用前景可期^[20,21]。值得一提的是, 利用剧烈塑性变形技术加工的纯钛超细晶材料, 通常有着很高的密度晶体缺陷, 包括空位、位错、晶界和其他类型的缺陷^[19]。这些缺陷通常导致电阻率和原子扩散率的增加, 从而改变金属表面的电化学反应, 进而影响腐蚀和阳极氧化等过程。而在传统的一步法阳极氧化制备 TNT 阵列层的过程中, 因为制样过程不可避免地会引入表面残余应力, 使得阵列层表面形成一层无序氧化物, 导致无法观察到晶粒细化的显著影响^[22]。

在本研究中, 商业用纯钛样品通过高压扭转 (High Pressure Torsion, HPT) 加工之后可获得超细晶组织。其中, HPT 是很多剧烈塑性变形技术中晶粒细化效果最好的方法之一^[23]。另外, 为了更直观地揭示晶粒细化的影响, 本研究采用二步法阳极氧化, 可以很好地排除制样之后残余应力的影响。在本文作者团队前期工作的基础上, 本

研究重点关注两步法阳极氧化比一步法的优势之处; 另外, 简要地讨论两步法之后具有超细晶的纯钛样品的阳极氧化行为, 以及晶粒细化对 TNT 阵列层的影响和作用。

2 实验设备和方法

2.1 试样制备

HPT 实验所用到的片状样品切割自直径为 10 mm 的商业纯钛挤压棒材, 然后将厚度打磨为 0.80~0.85 mm。HPT 实验示意图如图 1 所示^[24]。HPT 加工在准约束条件下进行: 利用上下两个压头对样品施加正向压力 P ; 利用下压头的旋转对样品施加扭转变形, 其中下压头每旋转 360° 为一转。本次加工对样品施加的压力为 3 GPa, 共加工 10 转, 每次旋转均为同一个方向, 称为 HPT 样。未加工样被称为 CG (Coarse-Grained) 样, 作为对照样品。将 HPT 样和 CG 样表面打磨、抛光至镜面, 用于金相 (OM) 检测和阳极氧化实验。

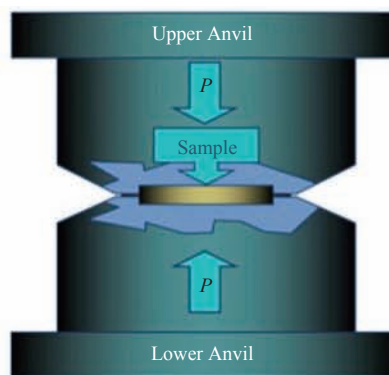


图 1 高压扭转加工示意图

Fig. 1 Schematic of high pressure torsion processing

本研究采用双电极电池在钛合金样品表面制造 TNT 阵列层。实验所用电解液为含有 0.25 wt.% NH₄F、1 wt.% 去离子水和 98.75 wt.% 丙三醇的有机电解液。HPT 和 CG 样品均作为阳极使用, 表面暴露在电解液中的面积为直径 6 mm 的圆形区域。其中, 阳极氧化使用的电压

为 30 V 的直流电, 电极距离为 1 cm。本研究采用的阳极氧化方法为两步法, 即在第一步 30 V、16 h 阳极氧化之后, 将制造的 TNT 阵列层利用胶带纸及后续的超声波机械剥离, 之后在原基体的位置上进行第二步 30 V、6 h 的阳极氧化。

2.2 分析测试

采用金相测试和透射电子显微镜 (Transmission Electron Microscopy, TEM) 对样品晶粒结构进行观察。在上述打磨抛光过程之后, 采用 HF、HNO₃ 和 H₂O 体积比为 2:3:10 的酸性腐蚀液对样品进行刻蚀, 随后在 BX41M-LED 光学显微镜下通过 U-AN360-3 滤光片对样品进行观察。采用截线法对金相结果中的晶粒尺寸进行测量。采用 JEM 3010 透射电子显微镜对样品进行 TEM 观察 (加速电压为 300 kV)。其中, TEM 样品采用电解双喷方法在 30 V 电压 (-30°C ~ -25°C) 下进行制样, 电解双喷液的配方为 6% 高氯酸+4% 去离子水+90% 乙醇。最终从 15 张 TEM 照片上选取 100 个晶粒, 计算晶粒尺寸并求其平均值。

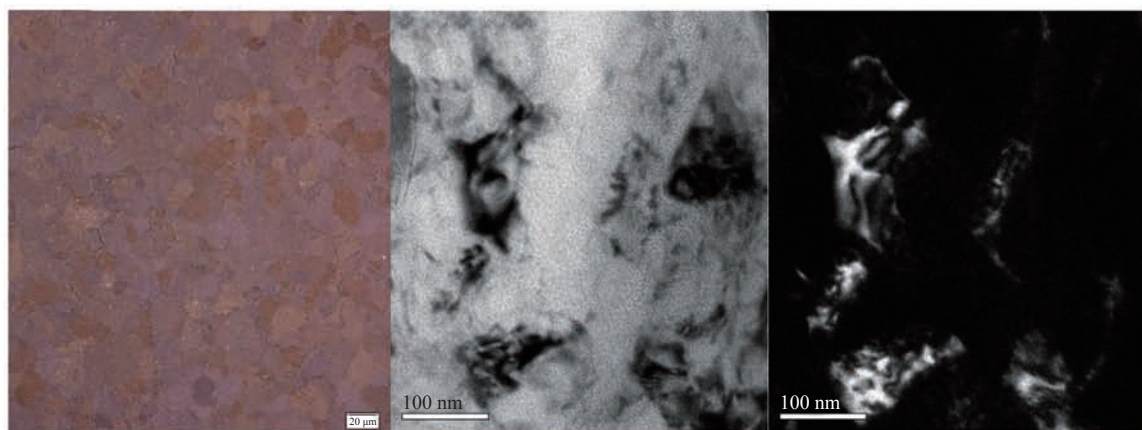
采用 Jeol JSM 6500F 场发射扫描电镜 (Scanning Electron Microscopy, SEM) 对两步法制造的阳极氧化阵列层的形貌进行观察。首先,

采用机械外力破坏 TNT 阵列层, 在 SEM 下分别对其正面、界面和背面进行观察。其次, 采用 Nano measurer 1.2 软件计算纳米管的尺寸。其中, 纳米管直径通过随机选取 400 个纳米管直径求平均值获得。TNT 阵列层厚度通过随机选取 3 处截面, 每个截面计算 10 次后求平均值获得。最后, 样品表面接触角用 DSA100 接触角测量仪 (KRÜSS) (1 μL 去离子水液滴) 进行测量, 每个样品测量 5 次并求平均值。

3 实验结果与讨论

3.1 基体晶粒结构

图 2 为 CG 和 HPT 样品的晶粒结构。其中, 图 2(a) 为 CG 样品在偏振光下的金相照片, 晶粒为等轴晶, 尺寸为 (13±3) μm。因为晶粒尺寸过于细小以及样品内部存在巨大的内应力^[25], 所以, HPT 样品的晶粒尺寸无法用光学显微镜进行观察, 需要用透射电子显微镜才能看到 HPT 样品的晶粒组织。图 2(b)、2(c) 分别为 HPT 样品的 TEM 明场和暗场像。结果显示, HPT 样品的晶粒尺寸为 (135±10) nm。晶粒内部的不均匀衬度表明, 晶粒内部存在着较大的位错密度和内应



(a) CG 样品的金相照片

(b) HPT 样品的 TEM 明场像

(c) HPT 样品的 TEM 暗场像

图 2 CG 和高压扭转样品的晶粒结构

Fig. 2 Grain microstructures of the coarse-grained and the high pressure torsion sample

力^[26]。另外, HPT 样品中的晶界弯弯曲曲, 是剧烈塑性变形处理产生的典型的非平衡晶界^[25]。

3.2 不同晶粒尺寸样品表面 TNT 形貌和润湿性

阳极氧化之后, Ti 样品表面形成了一层 TNT 阵列层。图 3 为不同钛基样品表面 TNT 阵列层的 SEM 照片。其中, 图 3(a)、3(b)分别为 CG 样品和 HPT 样品表面 TNT 的截面图, 可以看出阵列层的厚度: CG 样品的 TNT 阵列层厚度为 $(1.88 \pm 0.02) \mu\text{m}$, 而 HPT 样品表面的 TNT 层则要更厚, 达 $(1.99 \pm 0.03) \mu\text{m}$ 。图 3(c)、3(d)分别对应 CG 和 HPT 样品表面 TNT 阵列层的底面,

即阵列层和基体相接触的面。结果显示, CG 样品的 TNT 底面直径为 $(56.9 \pm 0.5) \text{nm}$; HPT 样品的 TNT 底部直径为 $(54.5 \pm 0.3) \text{nm}$, 较前者尺寸稍有减小, 但 HPT 样品上的 TNT 尺寸明显地更加均匀。

图 4(a)、4(b)为第一步阳极氧化之后形成的 TNT 阵列层在 SEM 下的正面形貌。其中, 两者均有部分 TNT 被破坏剥离, 以便露出剥离后的基底, 具体的位置已在图 4(a)中注明, (b)与(a)情况类似。第一步阳极氧化后, 在 CG 样和 HPT 样上的 TNT 阵列层表面都只有凌乱分布的纳米

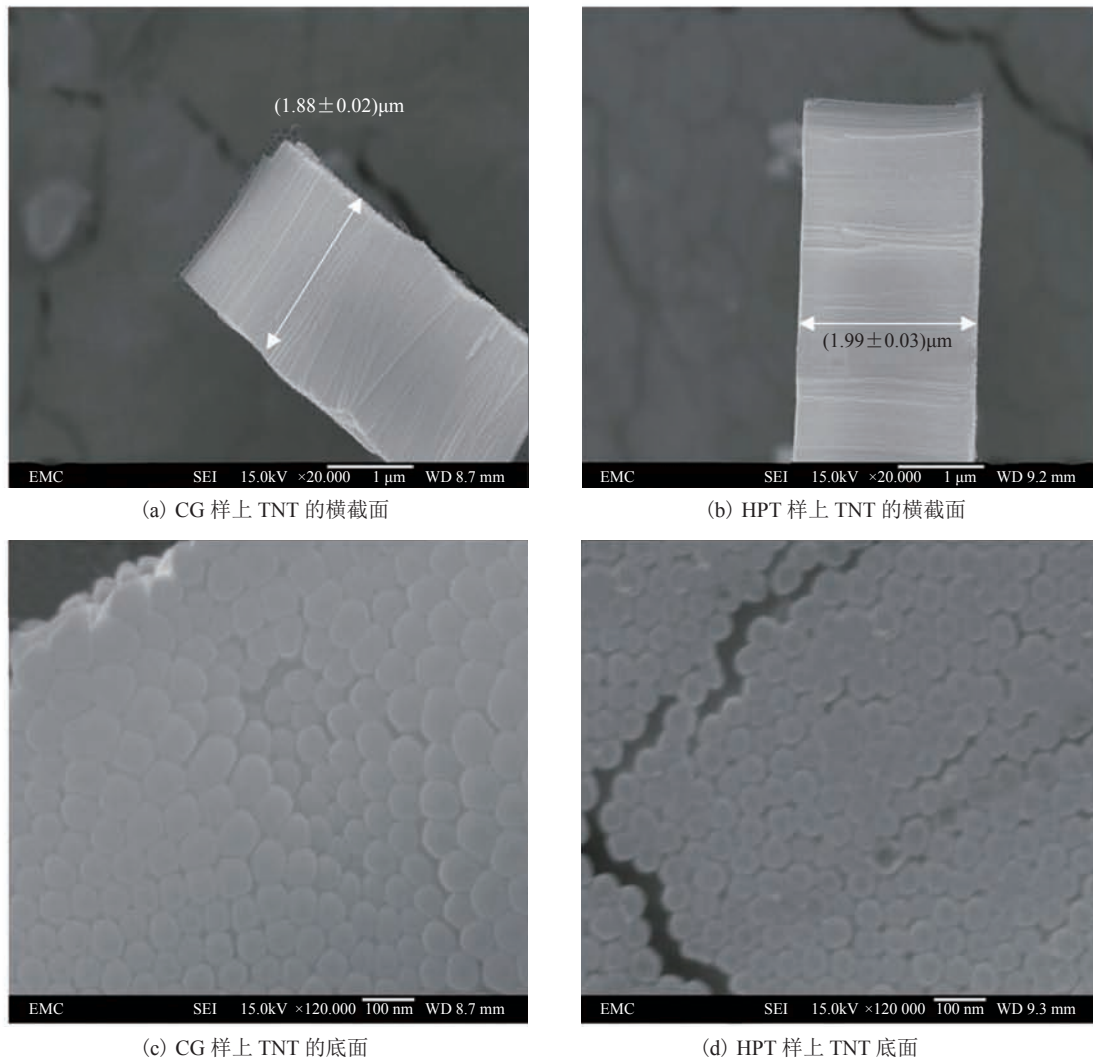
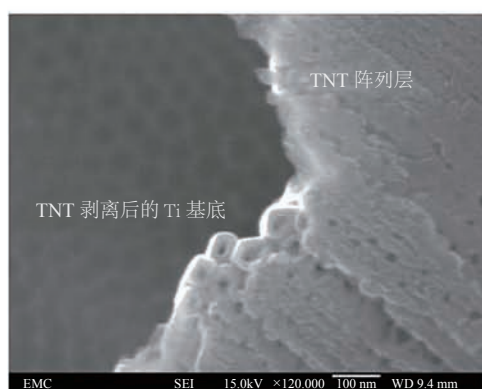


图 3 TNT 阵列层的场发射扫描电镜图片

Fig. 3 Scanning electron microscopy images of the side views of TNT layers on Ti samples

孔, 仅在阵列层被破坏的边缘可以看到少许纳米管。可见, 有序排列的纳米管阵列被表面的这层无序氧化层所覆盖。而在 TNT 阵列层剥离之后的基底上可以看到成六边形排列的浅坑。这是因为在第一步阳极氧化之后, TNT 阵列层表面形貌不甚理想, 于是对第一次形成的 TNT 层进行机械剥

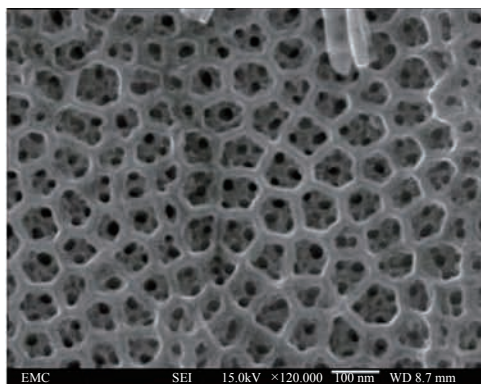
离, 并在原位置上进行第二步阳极氧化, 这样可以使表面形貌更加规则。图 4(c)、4(d) 分别为第二步阳极氧化之后 CG 和 HPT 样品上 TNT 阵列层的表面形貌, 二者开口均呈有序排列, 但排列的方式稍有不同: 图 4(c) 中有呈蜂窝状六边形排列的坑洞, 每个坑洞中大约有 3 个呈三角形排列



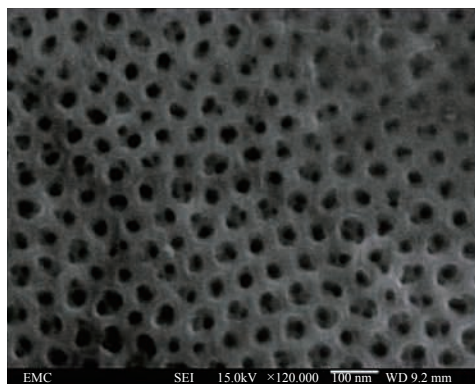
(a) 一步法中 CG 样品上 TNT 的 SEM 正面照片



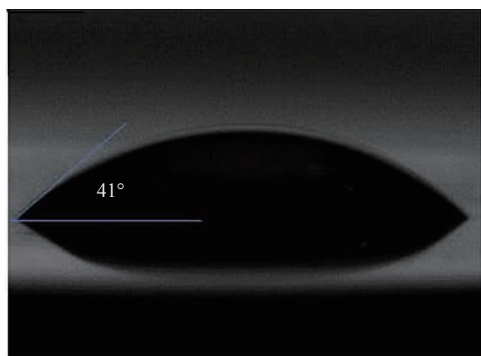
(b) 一步法中 HPT 样品上 TNT 的 SEM 正面照片



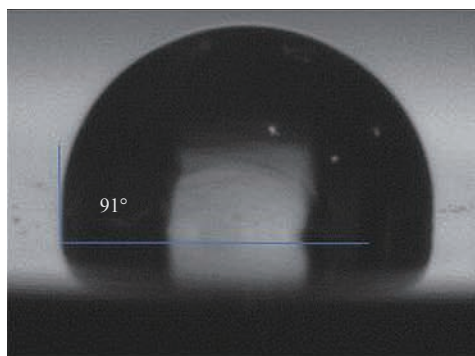
(c) 两步法中 CG 样品上 TNT 的 SEM 正面照片



(d) 两步法中 HPT 样品上 TNT 的 SEM 正面照片



(e) 两步法中 CG 样品上的 TNT 阵列层的接触角



(f) 两步法中 HPT 样品上 TNT 阵列层的接触角

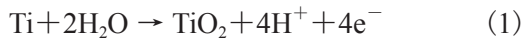
图 4 一步法和两步法制备的 TNT 阵列层的场发射扫描电镜正面照片和后者的接触角

Fig. 4 Scanning electron microscopy images of the top views of TNTs produced in one-step and two-step anodization and the contact angles of the latter

的孔, 这些孔是纳米管的开口; 而图 4(d)中只有呈六边形排列的纳米管开口。两种样品表面 TNT 形貌的不同, 导致了其表面接触角很大的不同, 结果如图 4(e)、4(f)所示。其中, HPT 表面 TNT 层的接触角为 91°, 比 CG 样品表面 TNT 阵列层的接触角 41° 要大很多, 说明疏水性提高了很多。

3.3 不同晶粒尺寸样品的表面 TNT 形貌和阳极氧化行为

为了解释两次氧化和晶粒细化对 TNT 结构的影响, 对第二步阳极氧化过程中的电流密度随时间变化的曲线进行测试, 结果如图 5 所示。从图 5 可以看出, CG 和 HPT 样品在阳极氧化过程中的电流密度-时间($j-t$)曲线, 属于典型的阳极氧化 $j-t$ 曲线^[27]。其中, 阳极氧化 $j-t$ 曲线分为一开始电流密度 j 下降、短暂回升和最后趋于平稳 3 个阶段^[28], 分别对应着 Ti 表面致密氧化层的形成、TNT 开始形核和最后阶段的稳定生长。在电场作用下, Ti 表面致密氧化层的形成遵循如下方程式^[29]:



由于电压 U 是固定的, 电场 $F=U/\delta_b$ 随着氧化层厚度 δ_b 的增加而不断减小, 直至达到最小值。随

后电流密度 j 开始回升, 是因为在氧化物和电解液的界面上也发生着氧化物的溶解^[29]:



致密氧化层表面开始随机出现纳米孔, 这是纳米管形核的开始, 同时在此阶段 TNT 完成自组装, 形成有序的排列^[30]。最后氧化物的形成和溶解达到一个动态平衡, TNT 稳定生长。 $j-t$ 曲线一般用来反映纳米管从开始形成到稳定生长的各个阶段的形成过程。图 5 显示, HPT 样品的电流密度在 TNT 形成之初低于 CG 样品的电流密度, 但在 TNT 稳定生长的阶段, 前者高于后者。这种现象表明, TNT 在 HPT 样品上的形核时间比 CG 样品的大大地延迟了, 但在大约 5 000 s 后, 后续 TNT 稳定生长过程中却有着更快的生长速率。

3.4 结果讨论

从图 4 可以看到, 在相同的条件下, 一步法和两步法阳极氧化生成的 TNT 阵列层表面形貌差异较大, 两步法生成的 TNT 表面更规则有序(图 4(c)、(d)), 两者之间的差别可能产生于阳极氧化开始时期 Ti 基体表面的结构。图 6 为一步法和两步法阳极氧化比较的示意图。在一步法

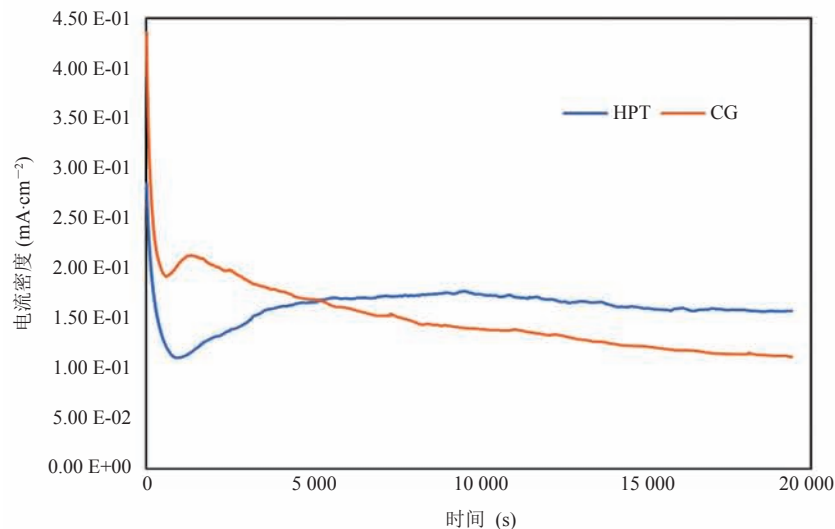


图 5 两步法中 CG 和 HPT 样品在阳极氧化过程中电流密度随着时间变化曲线

Fig. 5 The $j-t$ curve for the CG and high pressure torsion samples with different grain sizes

阳极氧化开始之前, 样品表面经过了机械打磨和抛光(图 6(a)), 接触空气之后, 马上在表面形成了一层很薄的天然氧化层(图 6(b))。因为机械打磨和抛光一定会给 Ti 基体表面留下残余应力^[31], 所以一步法阳极氧化之后, TNT 阵列层的表面覆盖了 TNT 形成之初时留下的无序氧化层(图 4(a))。在一步法中制造的 TNT 层被机械剥离之后, 在 Ti 基体上留下了有序的浅坑洞(图 6(d)), 这在图 4(a) SEM 图片中也可以看到。移除一步法中制造的 TNT 阵列层后, 马上在原位开始第二步的阳极氧化, 这时 Ti 基体的表面有着阵列状的浅坑, 并且最表面的残余应力已随着表层金属的氧化和氧化物剥离而去掉。基体表面阵列状的浅坑可能有助于新 TNT 阵列层的形核, 并且没有应力的金属表面也可能有助于表面更有序的 TNT 阵列层的形成。故两步法大大地提高了 TNT 阵列层的表面质量。在国内外的其他研究中, 两步法也被有效地用于提高 TNT 阵列层的排列质量^[32,33]。Taveiral 等^[32]在含乙二醇、氟化铵和去离子水的电解液中用两步法阳极氧化有效地提高了 TNT 阵列层的尺寸均匀性、排列的整齐性及规律性。另外, 在他们看来, 传

统的一步法更像是一种预处理, 用于在钛基体上制造如图 6(d)所示的规律印记。Hu 等^[33]在用胶带纸移除第一步产生的氧化物涂层之后也发现, 之后的第二步阳极氧化可以使 TNT 阵列层更加规律和均匀。

另外, 经 HPT 加工后, 样品表面的 TNT 阵列层还呈现出了与 CG 样品表面 TNT 阵列层不同的形貌, 而这很有可能和氧化物溶解速率的增加有关。这种 TNT 表面结构可能有着更低的表面能, 接触角更大, 疏水性更好。HPT 样品阳极氧化行为和最终表面生长的 TNT 阵列层具有不同的形貌, 与润湿性和晶粒细化有很大的关系。HPT 加工细化了 Ti 基体的晶粒, 从 13 μm 减小到了 135 nm, 同时也大大地提高了 Ti 基体内部的位错密度和其他缺陷密度, 10 转加工后的 HPT 纯钛样品的位错密度大约为 $4.6 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$ ^[34]。在 HPT 加工过程中, 随着加工的进行, 位错逐渐堆积, 同时, 在内部剪切力的作用下, 晶粒逐渐细化, 缺陷逐渐增加。图 3(b)显示, HPT 样品表面的 TNT 阵列层比 CG 样品表面的 TNT 阵列层更厚, 说明晶粒的细化促进了 TNT 阵列层的生长。Zhang 等^[18]用表面机械研磨(Surface

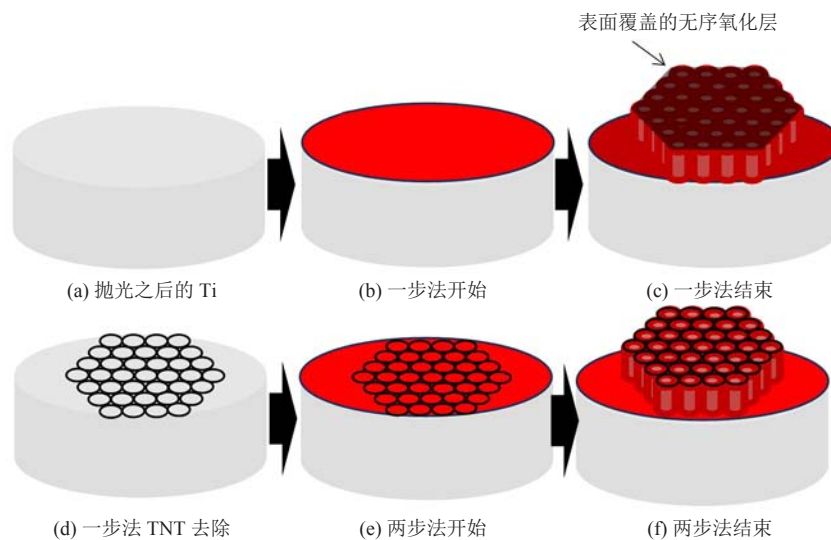


图 6 一步法和两步法阳极氧化示意图

Fig. 6 Schematic of one-step and two-step anodization

Mechanical Attrition Treatment, SMAT) 获得表面为纳米晶的钛样品, 并在上面用阳极氧化的方法生长 TNT 阵列层, 同样也发现细晶基体上的 TNT 比粗晶样品上的 TNT 要厚得多。TNT 生长率的提高极可能与 HPT 和 SMAT 大大提高了基体缺陷的含量有关, 基体自由能经 HPT 和 SMAT 处理后显著提高。因为大量存在的缺陷提供了更多的能量, 可促进氧化物的形核与生长^[18]。如图 5 所示, 在阳极氧化第一阶段 HPT 样品电流密度的最低点比 CG 样品要低很多, 说明前者致密氧化层要厚很多。因为致密氧化层厚度 δ_b 和电流密度 j 之间的关系为^[35]:

$$j = \alpha e^{\beta \frac{U}{\delta_b}} \quad (3)$$

其中, α 和 β 是和电解液、材料有关的常数, 电流密度 j 越小对应的氧化层厚度 δ_b 越大。晶粒细化除了能够促进氧化物的形核和生长之外, 也大大提高了 TNT 的均匀性(图 3)。已有研究表明, 多晶钛不同化学活性的晶面有着截然不同的电化学性能; 亦有诸多研究表明, 不同钛晶面上会长出不同形貌的 TNT^[13-15]。而晶粒的细化可以使得这种多晶钛不同晶面的影响降低许多, 从而提高了 TNT 阵列层的均匀性。有研究发现, 在热处理后有着极大晶粒尺寸的纯钛基体表面制备的 TNT 均匀性会下降, 这也从另一方面证明了以上推论^[36]。

4 结 论

为更加精确地控制阳极氧化制备二氧化钛纳米管阵列层的尺寸。本研究采用 HPT 对商业纯钛样品进行加工, 使商业纯钛样品的晶粒尺寸从 13 μm 细化到了 135 nm, 并且极大地提高了基体的缺陷密度。这种特殊的结构使得 HPT 样品表面的氧化物形核和生长速率加快, 并且形成厚度增加、尺寸更均匀以及疏水性提高的 TNT 阵列层。另外, 与一步法相比, 本研究所使用的两步

阳极氧化方法制造的二氧化钛纳米管阵列层, 显著地提高了阵列层表面的规则排列。

参 考 文 献

- [1] Brammer KS, Oh S, Gallagher JO, et al. Enhanced cellular mobility guided by TiO₂ nanotube surfaces [J]. Nano Letters, 2008, 8(3): 786-793.
- [2] Park J, Bauer S, von der Mark K, et al. Nanosize and vitality: TiO₂ nanotube diameter directs cell fate [J]. Nano Letters, 2007, 7(6): 1686-1691.
- [3] Park J, Bauer S, Schmuki P, et al. Narrow window in nanoscale dependent activation of endothelial cell growth and differentiation on TiO₂ nanotube surfaces [J]. Nano Letters, 2009, 9(9): 3157-3164.
- [4] Peng L, Eltgroth ML, LaTempa TJ, et al. The effect of TiO₂ nanotubes on endothelial function and smooth muscle proliferation [J]. Biomaterials, 2008, 30(7): 1268-1272.
- [5] Spatz JP. Cell-Nanostructure Interactions, Nanobiotechnology [M]. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, KGaA, 2005: 53-65.
- [6] Tan AW, Pingguan-Murphy B, Ahmad R, et al. Review of titania nanotubes: fabrication and cellular response [J]. Ceramics International, 2012, 38(6): 4421-4435.
- [7] Regonini D, Satka A, Jaroenworoluck A, et al. Factors influencing surface morphology of anodized TiO₂ nanotubes [J]. Electrochimica Acta, 2012, 74(4): 244-253.
- [8] Leonardi S, Russo V, Li Bassi A, et al. TiO₂ nanotubes: interdependence of substrate grain orientation and growth rate [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(3): 1662-1668.
- [9] Leonardi S, Li Bassi A, Russo V, et al. TiO₂ nanotubes: interdependence of substrate grain orientation and growth characteristics [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2011, 116: 384-392.
- [10] Crawford GA, Chawla N. Tailoring TiO₂ nanotube growth during anodic oxidation by crystallographic orientation of Ti [J]. Scripta Materialia, 2009, 60(10): 874-877.
- [11] König U, Davepon B. Microstructure of polycrystalline Ti and its microelectrochemical properties by means of electron-backscattering diffraction (EBSD) [J]. Electrochimica Acta, 2001, 47(1-2): 149-160.
- [12] Gao JH, Guan SK, Ren ZW, et al. Homogeneous

- corrosion of high pressure torsion treated Mg-Zn-Ca alloy in simulated body fluid [J]. *Materials Letters*, 2011, 65(4): 691-693.
- [13] Nie M, Wang CT, Qu MH, et al. The corrosion behaviour of commercial purity titanium processed by high-pressure torsion [J]. *The Journal of Materials Science*, 2014, 49(7): 2824-2831.
- [14] Adachi M, Murata Y, Okada I, et al. Formation of titania nanotubes and applications for dye-sensitized solar cells [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2003, 150(8): G488-G493.
- [15] Aricò AS, Bruce P, Scrosati B, et al. Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices [J]. *Nature Materials*, 2005, 4(5): 366-377.
- [16] O'Regan B, Gratzel M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films [J]. *Nature*, 1991, 353(6346): 737-740.
- [17] Kim ID, Rothschild A, Lee BH, et al. Ultrasensitive chemiresistors based on electrospun TiO₂ nanofibers [J]. *Nano Letters*, 2006, 6(9): 2009-2013.
- [18] Zhang L, Han Y. Effect of nanostructured titanium on anodization growth of self-organized TiO₂ nanotubes [J]. *Nanotechnology*, 2010, 21(5): 55602.
- [19] Valiev RZ, Estrin Y, Horita Z, et al. Producing bulk ultrafine-grained materials by severe plastic deformation [J]. *Nanostructured Materials*, 2006, 58(4): 33-39.
- [20] 林正捷, 王立强, 吕维洁, 等. 大塑性变形制备超细晶生物医用钛合金的研究进展 [J]. *材料与冶金学报*, 2014(3): 206-221.
- [21] Sergueeva AV, Stolyarov VV, Valiev RZ, et al. Advanced mechanical properties of pure titanium with ultrafine grained structure [J]. *Scripta Materialia*, 2001, 45(7): 747-752.
- [22] Lu K, Tian ZP, Geldmeier JA, et al. Polishing effect on anodic titania nanotube formation [J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56(17): 6014-6020.
- [23] Zhilyaev AP, Langdon TG. Using high-pressure torsion for metal processing: fundamentals and applications [J]. *Progress in Materials Science*, 2008, 53(6): 893-979.
- [24] Xu C, Horita Z, Langdon TG. The evolution of homogeneity in an aluminum alloy processed using high-pressure torsion [J]. *Acta Materialia*, 2008, 56(18): 5168-5176.
- [25] Zhu YT, Huang JY, Gubicza J, et al. Nanostructures in Ti processed by severe plastic deformation [J]. *Journal of Materials Research*, 2003, 18(8): 1908-1917.
- [26] Valiev RZ, Islamgaliev RK, Alexandrov IV. Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation [J]. *Progress in Materials Science*, 2000, 45(2): 103-189.
- [27] Mor GK, Varghese OK, Paulose M, et al. A review on highly ordered, vertically oriented TiO₂ nanotube arrays: fabrication, material properties, and solar energy applications [J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2006, 90(14): 2011-2075.
- [28] Macak JM, Tsuchiya H, Ghicov A, et al. TiO₂ nanotubes: self-organized electrochemical formation, properties and applications [J]. *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, 2007, 11(1-2): 3-18.
- [29] Roy P, Berger S, Schmuki P. TiO₂ nanotubes: synthesis and applications [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50: 2904-2940.
- [30] Li SQ, Zhang GM, Guo DZ, et al. Anodization fabrication of highly ordered TiO₂ nanotubes [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(29): 12759-12765.
- [31] Shin Y, Lee S. Self-organized regular arrays of anodic TiO₂ nanotubes [J]. *Nano Letters*, 2008, 8(10): 3171-3173.
- [32] Taveira LV, Macák JM, Tsuchiya H. Initiation and growth of self-organized TiO₂ nanotubes anodically formed in NH₄F/(NH₄)₂SO₄ electrolytes [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2005, 152(10): B405-B410.
- [33] Hu N, Gao N, Starink MJ. The influence of surface roughness and high pressure torsion on the growth of anodic titania nanotubes on pure titanium [J]. *Applied Surface Science*, 2016, 387: 1010-1020.
- [34] Hu N, Gao N, Chen Y, et al. Achieving homogeneous anodic TiO₂ nanotube layers through grain refinement of the titanium substrate [J]. *Materials & Design*, 2016, 110: 346-353.
- [35] Apolinário A, Sousa CT, Ventura J, et al. The role of the Ti surface roughness in the self-ordering of TiO₂ nanotubes: a detailed study of the growth mechanism [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(24): 9067-9078.
- [36] Ferreira CP, Gonçalves MC, Caram R, et al. Effects of substrate microstructure on the formation of oriented oxide nanotube arrays on Ti and Ti alloys [J]. *Applied Surface Science*, 2013, 285: 226-234.