

# 钛合金的氢处理技术及其对超塑性的影响

Hydrogen Treatment and Its Effect on  
Superplasticity of Titanium Alloys

林莺莺, 潘洪泗, 李淼泉

(西北工业大学材料学院, 西安 710072)

LIN Ying-ying, PAN Hong-si, LI Miao-quan

(School of Materials Science and Engineering, Northwestern  
Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

**摘要:** 氢处理技术是通过氢的可逆合金化作用, 对钛合金的微观组织、力学性能和加工性能进行调整的一种新兴热加工技术。钛合金中氢的加入可以增加钛合金中塑性相的体积分数, 降低流动应力, 提高超塑性性能, 从而降低钛合金的超塑性变形对变形速率和变形温度的苛刻要求。利用氢处理与塑性变形相配合制备晶粒尺寸小于  $1\mu$  的超细晶, 使钛合金在更低的变形温度和更高变形速率下呈现出超塑性, 是攻克钛合金扩大应用瓶颈的一条新途径。

**关键词:** 钛合金; 氢处理; 超塑性; 变形机理

**中图分类号:** TG156.9    **文献标识码:** A    **文章编号:** 1001-4381(2005)05-0060-05

**Abstract:** Hydrogen treatment is a new technique in metal forming which can improve the microstructure of titanium alloys, workability and mechanical properties with the hydrogen reversible alloying. Hydrogen absorption in titanium alloys could increase the proportion of the  $\beta$ -phase, decrease the flow stress and improve the superplasticity of titanium alloys, therefore reduce the requirement of deformation temperature and strain rate for superplastic forming. The ultrafine grain with less than  $1\mu$  obtained through combining severe plastic deformation with hydrogen treatment has good superplasticity at lower deformation temperature and higher strain rate. It is a new effective method for solving the problem for hard to deform of titanium alloys.

**Key words:** titanium alloy; hydrogen treatment; superplasticity; deformation mechanism

近年来, 钛及其合金的氢处理技术是材料科学与工程领域一个比较活跃的研究方向。目前, 氢处理技术在钛合金的热加工、机械加工、粉末固结、复合材料制备、微观组织细化等研究中得到了应用<sup>[1-4]</sup>, 已形成一个独特的研究领域。利用氢处理技术改善钛合金的超塑性性能是一个重要的研究方面, 至此, 许多学者利用氢处理效应改善了铸钛、变形钛合金和钛铝金属间化合物的超塑性性能。

目前, 运用氢处理技术提高钛合金的超塑性性能的途径有两种:

(1) 利用氢的增塑性效应, 在钛合金超塑性成形之前加入适量的氢, 提高钛合金中  $\beta$  相的比例, 降低超塑性变形时的流动应力, 达到改善钛合金超塑性性能的目的。

(2) 利用氢处理细化钛合金的微观组织, 结合塑性变形技术制备超细晶钛合金, 使钛合金在较低的变形温度和较高的变形速率下具有优异的超塑性性能。

## 1 钛合金的氢致超塑性

### 1.1 氢致超塑性效应

德国学者 Zweicker 和 Schleicher 在钛合金铸锭中加入少量氢时, 发现铸件的热加工性能不但没有下降反而提高了, 以此提出了氢增塑的观点。Keer 等<sup>[5]</sup>提出了以提高钛合金的塑性为目的研究了 Ti-6Al-4V 合金的渗氢处理工艺。此后有更多的学者对氢增塑技术进行了研究, 其中氢致超塑性是与氢致低温增塑、氢致高温增塑并存的氢增塑技术之一。

Lederich 等<sup>[1,6]</sup>对渗氢后的 Ti-6Al-4V 合金和 Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo 合金的超塑性性能进行了研究。不同含氢量的钛合金在变形温度分别为 860, 800, 700 °C 及不同变形速率的条件下进行成形实验, 比较了不同含氢量的钛合金变形时变形速率与时间的关系, 发现在不同的变形温度下, 分别存在一个合适的氢含量范围, 在这范围内合金可以在更高的变形速率下成形。

此外,俄罗斯学者<sup>[1]</sup>还研究了氢含量对钛合金屈服应力和变形速率的影响,证实了在更大的变形速率范围内,氢的加入降低了钛合金的流动应力,并指出氢可以提高应变率敏感系数  $m$  值。

丁桦等<sup>[7-9]</sup>研究了氢对钛铝金属间化合物超塑性性能的影响。通过对 Ti-24Al-14Nb-3V-0.5Mo 合金的超塑性变形研究,发现氢的加入可以降低该合金的相转变温度,提高塑性相的比例。将氢含量(质量分数,下同)为 0.15% 的 Ti-24Al-14Nb-3V-0.5Mo 合金在 980℃ 保温 10 min 后,水冷,发现 B2 相的体积分数由 64.9% 升至 74.2%<sup>[8]</sup>,使材料的流动应力下降,从而降低了合金的超塑性变形温度。此外,氢的加入还影响了钛铝金属间化合物超塑性变形时的应变率敏感系数  $m$  值。图 1 所示为渗氢处理前后 Ti-24Al-14Nb-3V-0.5Mo 合金的  $m$ - $T$  关系曲线,由图可知该合金在渗氢后可以在较低的变形温度下获得最大的  $m$  值。而通常在不含氢的情况下,降低材料的变形温度对扩散不利,会导致  $m$  值降低。

张少卿等<sup>[10]</sup>研究了氢对 TC4 合金超塑性和微观组织的影响。在变形温度为 800℃ 和不同的变形速率下对 TC4 合金进行了超塑性变形,发现氢含量不超过 0.31% 的 TC4 合金在较高的变形速率下变形时可大幅度降低流动应力,氢含量超过 0.54% 后 TC4 合金的流动应力的影响不显著。同样,高文等<sup>[11]</sup>和林天辉等<sup>[12]</sup>也得到了类似结果,只有当氢含量合适时才能提高钛合金的塑性,反之有碍于塑性变形。这说明,氢对钛合金的超塑性性能有双重作用:一方面,氢的加入增大了塑性相的比例,降低了钛合金的流动应力;而另一方面,随着氢含量的增加,塑性相晶粒迅速长大,且有大量的氢化物析出,导致钛合金的流动应力升高,不利于超塑性成形。但这种说法不能完全解释在钛合金超塑性成形过程中达到最低流动应力时变形温度与氢含量的关系,而且在一些其他合金中也有类似现象出现,但并未生成氢化物。因此,有的学者指出,超塑性成形时流动应力与各相比例有直接关系,当两相比例为 1:1 时流动应力最低,最有利于超塑性成形。这一点与文献<sup>[10]</sup>的研究结果较一致。图 2 为氢含量对  $\alpha$  和  $\beta$  相微观组织参数的影响。由图 2 可知,随着氢含量的增加, $\alpha$  相的晶粒直径减小,体积分数也降低;而  $\beta$  相正好与此相反,图中  $f_\alpha$  和  $f_\beta$  分别代表  $\alpha$  和  $\beta$  相体积分数, $d_\alpha$  和  $d_\beta$  分别代表  $\alpha$  和  $\beta$  相晶粒度。而在氢含量为 0.1%~0.17% 时两相的体积分数和晶粒尺寸大致相当,而对氢含量在此范围内的 TC4 合金进行超塑性成形时发现,TC4 合金的流动应力达到了该变形温

度下的最低水平。

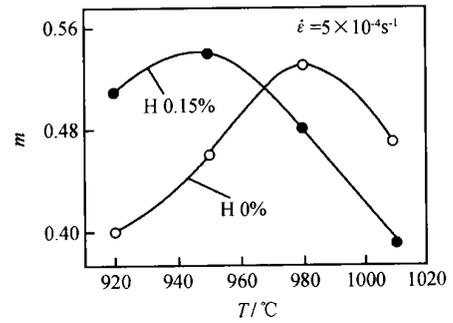


图 1 Ti-24Al-14Nb-3V-0.5Mo 合金的  $m$ - $T$  关系曲线<sup>[8]</sup>

Fig. 1 The relationship between  $m$  and  $T$  of Ti-24Al-14Nb-3V-0.5Mo alloy<sup>[8]</sup>

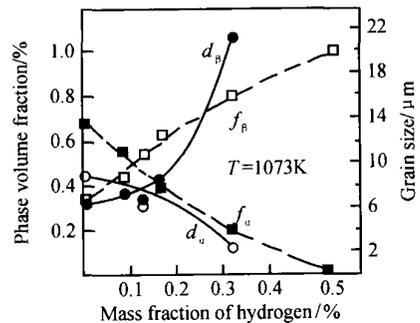


图 2 氢含量对  $\alpha$  和  $\beta$  相微观组织参数的影响<sup>[10]</sup>

Fig. 2 Effect of hydrogen content on the microstructural parameters of  $\alpha$  and  $\beta$  phase<sup>[10]</sup>

## 1.2 氢致超塑性原理

现代超塑性变形理论认为,晶界滑移是超塑性变形的主要方式,扩散和晶内及晶界的位错运动是晶界滑移的主要协调机制。在钛合金超塑性成形中, $\beta$  相以扩散蠕变或位错蠕变为主; $\alpha$  相以晶界滑移为主,通过扩散和位错运动共同协调; $\alpha$  与  $\beta$  两相间的流动以  $\alpha$  与  $\beta$  相界迁移来完成。氢在对钛合金超塑性成形中主要起到以下作用<sup>[1,13]</sup>:

(1) 氢的加入提高了合金元素的扩散能力,导致  $\beta$  相扩散蠕变和  $\alpha$  相的晶间滑移的增强。

(2) 氢的扩散激活了钉扎的位错,促进了位错的攀移和滑动,提高了  $\beta$  晶粒的滑动能力,有利于  $\alpha/\alpha$  晶界滑动所要求的位错协调作用。

(3) 氢致弱键效应,降低了扩散激活能,增强了原子扩散能力,改善了超塑性流动能力。

(4) 从 Ti-H 相图上可以看出,氢的加入明显降低了  $\beta \rightarrow \alpha + \beta$  转变温度,提高了  $\beta$  相的体积分数,直接导致塑性的提高和流动应力的降低,使钛合金可以在较

低的变形温度和较高的变形速率下进行超塑性成形。

## 2 氢致细晶超塑性

氢处理除了可以提高钛合金的塑性以外, 还有另一种作用是细化钛合金组织。基于钛合金的超塑性与钛合金组织有着密切的关系, 则利用氢处理细化组织与塑性变形相结合制备超细钛合金组织是提高钛合金超塑性的一种有效方式。

### 2.1 超细晶钛合金的制备

目前, 制备超细晶材料的方法有很多, 例如气相沉积、电沉积、非合金化、大塑性变形等。比较而言, 大塑性变形由于具有能够制备出致密无空洞的大块材料以及能够在很大尺度范围内调节晶粒尺寸等优势而显得格外引人注目<sup>[14]</sup>, 而利用氢处理技术与塑性变形相配合制备超细晶材料则是一种较新的制备方法。

利用氢处理技术制备超细晶钛合金的思路源于氢处理对钛合金微观组织的细化效应。在 20 世纪 80 年代, Kerr 等提出了利用氢处理技术细化铸态 Ti-6Al-4V 合金微观组织的目的。张少卿、潘峰等<sup>[15, 16]</sup>对铸件进行渗氢、 $\beta$  固溶、共析和真空除氢的工艺, 将魏氏组织和粗大的片状组织碎化成细小等轴的  $\alpha + \beta$  组织。宫波、徐振声等<sup>[17, 18]</sup>用氢处理技术改善了 Ti-6Al-4V 的微观组织, 大大提高了合金的力学性能。杜忠权等<sup>[19]</sup>对 Ti-10V-2Fe-3Al 合金的轧制棒材进行细化研究, 将晶粒尺寸由  $18\mu\text{m}$  细化至  $1\sim 4\mu\text{m}$ 。但仅仅依靠氢处理方法细化微观组织还未能达到亚微米晶粒或纳米晶粒的要求, 因此有学者提出, 用大塑性变形与氢处理共同作用的途径来制备超细晶钛合金。

Hirafuji<sup>[20]</sup>等利用氢处理与热轧工艺相结合, 制备出 Ti-6Al-4V 合金的超细晶材料, 其平均晶粒尺寸为  $0.3\sim 0.5\mu\text{m}$ 。工艺包括: 渗氢, 固溶, 热轧和真空除氢。Murzinova<sup>[21]</sup>等也通过类似大塑性变形结合氢处理的方法制备了 Ti-6.3Al-3.5Mo-1.7Zr 合金的纳米晶粒组织, 并通过对合金渗氢量和温度等参数的优化, 制备了晶粒尺寸只有  $20\sim 30\text{nm}$  的纳米晶钛合金, 比采用单独通过大塑性变形制备的合金的晶粒尺寸(一般为亚微米晶粒)要小 10 倍。

### 2.2 超细晶钛合金的超塑性效应

很多研究结果表明, 钛合金的超塑性对材料的晶粒度有很强的依赖关系, 一般材料的超塑性变形行为用如下所示的本构关系进行描述<sup>[14, 22]</sup>:

$$\dot{\varepsilon} = A \frac{DGb}{kT} \left( \frac{b}{d} \right)^p \left( \frac{\sigma}{E} \right)^n$$

式中:  $\dot{\varepsilon}$  为应变速率;  $A$  为材料常数;  $D$  为扩散系数;

$G$  为剪切模量;  $E$  为弹性模量;  $b$  为柏氏矢量;  $k$  为波尔兹曼常数;  $T$  为变形温度;  $d$  为晶粒尺寸;  $p$  为晶粒尺寸指数;  $n$  为应力指数;  $\sigma$  为流动应力。

由此公式可知, 晶粒尺寸对材料的超塑性性能有重要影响, 晶粒尺寸的减小可使超塑性成形时的最佳变形速率提高和变形温度降低。Ilyayev 等<sup>[23]</sup>对晶粒尺寸分别为  $8.5, 0.8\mu\text{m}$  的 Ti-6Al 合金的超塑性成形性能进行比较研究, 发现具有超细晶组织的合金在更低的变形温度和更宽的变形速率范围内呈现出较好的超塑性性能。Sergueeva 等<sup>[22]</sup>对 HPT (High Pressure Torsion) 制备的 Ti-6Al-4V 合金的超细晶材料的超塑性行为进行了研究, 发现在超细晶合金的超塑性拉伸实验中, 在相对较高的变形速率和较低的变形温度下获得了超过 500% 的延伸率, 而且成形后的零件具有优异的室温强度, 达到了 1500MPa。超细晶钛合金的超塑性大大提高了超塑性成形的效率, 减少模具的消耗, 降低生产成本, 有利于钛合金超塑性成形技术的推广和应用。

Hirafuji<sup>[20, 24]</sup>对氢处理后制备的超细晶与非超细晶 Ti-6Al-4V 合金进行了比较研究, 发现随着晶粒度的减小, 材料的屈服应力显著提高, 而超塑性变形的延伸率明显提高。图 3 给出了钛合金的屈服应力与晶粒尺寸的关系。图 4 是变形速率为  $1 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$  和不

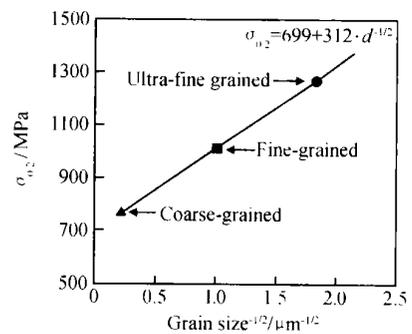


图 3 晶粒尺寸对屈服应力的影响<sup>[20]</sup>

Fig. 3 Effect of grain size on the yield strength<sup>[20]</sup>

同变形温度下进行超塑性变形时, 材料的延伸率与晶粒尺寸的关系。从图 4 可以看出, 超细晶材料的延伸率明显高于一般细晶和粗晶材料。当变形温度为 873K 时, 材料的延伸率可以达到 1000%, 而随着变形温度的升高, 延伸率进一步提高, 在 1073K 时可达到 6000%。通过对变形后的微观组织的研究发现, 超细晶钛合金在变形后组织易于保持等轴状, 而且有效地抑制了空位的形成。Murzinova<sup>[21]</sup>对渗氢制备的具有纳米晶粒的 Ti-6.3Al-3.5Mo-1.7Zr 合金在  $20\sim 550\text{ }^\circ\text{C}$  范围内进行的研究表明, 材料在  $20\sim 350\text{ }^\circ\text{C}$  范围

内呈现出低塑性和高强度,其室温强度比经过 950℃退火、晶粒尺寸为 4~6 $\mu$  时高 40%;而在变形温度为 500~550℃时,材料的塑性急剧增加,强度降低,在变形温度为 550℃,变形速率为  $2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  时,延伸率可达到 550%,相当于晶粒尺寸为 5 $\mu$  的钛合金在变形温度为 950℃时的最大延伸率。

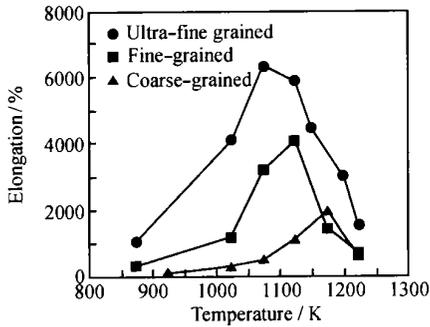


图4 粗晶、细晶和超细晶材料对延伸率的影响<sup>[20]</sup>

Fig. 4 Effect of coarse, fine and ultra fine grain on the axial elongation<sup>[20]</sup>

### 2.3 氢制备超细晶钛合金原理

Murzinova<sup>[21]</sup> 等认为在制备钛合金超细晶增强超塑性性能的工艺中,氢不但在热加工过程中起到了软化钛合金的作用,而且对微观组织、相成分、协助塑性变形和形成超细晶组织都发挥了积极的作用。在此工艺中,氢主要有以下几方面的作用<sup>[21,24-26]</sup>:

(1) 氢对钛合金的软化作用,降低流动应力,利于进行塑性变形。

(2) 从  $\beta$  相温度范围内快冷过程中,获得具有均匀的高密度位错的针状马氏体,有利于氯化物的形核。

(3) 氢的加入降低了钛合金的相转变温度,使钛合金热加工的温度低至形成位错胞结构,利于沉淀相弥散分布。

(4) 通过氢的溶解,形成高密度位错区域,为再结晶提供形核的场所。

(5) 真空退火过程中发生  $\beta_{\text{H}} \rightarrow \alpha + \beta + \text{H}_2$ ,  $\delta \rightarrow \alpha + \text{H}_2$ ,  $\alpha_{\text{H}} \rightarrow \alpha + \text{H}_2$ ,  $\alpha'' \rightarrow \alpha + \text{H}_2$  等相变,氢化物发生分解, $\alpha$  相发生再结晶,最终形成细小、等轴的两相组织。

当然,超细晶钛合金晶粒尺寸的控制不仅与氢的作用有关,还与塑性变形的工艺参数有关,尤其是变形温度和变形量对晶粒尺寸的影响很大,在此不予细述。

### 3 结束语

钛合金的氢技术以材料本身为出发点,通过改善

材料微观组织结构的方法,显著降低了钛合金的超塑性变形温度,提高了变形速率,明显地提高了生产效率。而且该技术工艺简单,成本较低,它的成功应用将为钛合金超塑性成形技术成为一种经济、实用的加工技术创造有利条件,同时也将攻克制约钛合金扩大应用的瓶颈,大幅度地降低钛合金零件的制造成本,提高零件的使用性能,为钛合金的广泛应用提供坚实的基础。

目前,氢处理技术还处于研究阶段,应用较少,尤其是在国内,由于钛合金的研究起步较晚,钛合金的应用也很有限,大大限制了钛合金氢处理技术的发展。目前,关于钛合金氢处理技术的研究深度和广度都不够,更没有规模应用。其中用氢处理技术制备超细晶的技术刚刚起步,目前还只局限于两相钛合金,还有广阔的研究空间。随着钛工业的不断发展,钛合金的氢处理技术也将越来越受到重视,相信不久的将来,钛合金氢处理技术就能成功地应用于钛合金重要零件的生产中。

### 参考文献

- [1] 侯红亮,李志强,王亚军,等. 钛合金热氢处理技术及其应用前景[J]. 中国有色金属学报, 2003, 13(3): 533-549.
- [2] ELIAZ N, ELIEZER D, OLSON D L. Hydrogen assisted processing of materials[J]. MSE, 2000, A289: 41-53.
- [3] ELIEZER D, ELIAZ N, SENKOV O N, et al. Positive effects of hydrogen in metals[J]. MSE, 2000, A280: 220-224.
- [4] SENKOV O N, FRONES F H, et al. The hydrogen processing of titanium alloys[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 1999, 24(6): 565-576.
- [5] KERR W R, SMITH P R. Hydrogen as alloying element in titanium [A]. Titanium '80 Science and Technology, Proceeding of the 4th International Conference on Titanium [C]. 1986. 2477-2486.
- [6] LEDERICH R J, SASTRY S M. Influence of hydrogen addition on high temperature superplasticity of titanium alloy [A]. Advanced Processing Method for Titanium [C]. 1982. 115-128.
- [7] 丁桦,杜文惠,路贵民,等. 氢对 Ti<sub>3</sub>Al 基金属组织和超塑性能的影响[J]. 中国有色金属学报, 1998, 8(S2): 341-344.
- [8] 丁桦,王殿梁,宋丹,等. 氢对 Ti<sub>3</sub>Al+Nb 合金微观组织和超塑行为的影响[J]. 钢铁研究学报, 2000, 12(2): 45-48.
- [9] 丁桦. Ti+Al 金属化合物的超塑性研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2000.
- [10] ZHANG S Q, ZHAO L R. Effect of hydrogen on the superplasticity and microstructure of Ti-6Al-4V alloy[J]. Journal of Alloys and Compounds, 1995, 218(2): 233-236.
- [11] 高文,张少卿. 氢对 TC11 合金超塑性的影响[J]. 稀有金属, 1992, 16(3): 227-230.
- [12] 林天辉. 钛合金中的氢及其对力学性能的影响[D]. 北京: 北京科技大学, 1990.
- [13] 张少卿. 氢在钛合金热加工中的作用[J]. 材料工程, 1992, (2): 24-29.

- [14] 孙新军, 顾家琳, 代冰, 等. 原始组织结构对压缩变形制备超细晶钛合金的影响[J]. 金属热处理, 2000, (2): 15- 18.
- [15] 潘峰, 张少卿, 薛志萍, 等. 铸造钛合金的氢处理细化晶粒的研究[J]. 航空学报, 1987, 8(1): A77- A82.
- [16] ZHANG S Q, PAN F. Hydrogen treatment of titanium of Ti-6Al-4V [J]. Chin J Met Sci Technol, 1990, (6): 187- 192.
- [17] 徐振声, 宫波, 赖祖涵, 等. 用氢细化 Ti-6Al-4V 合金显微组织的研究[J]. 有色矿冶, 1990, (2): 45- 48.
- [18] 宫波, 赖祖涵, 新家光雄, 小林俊郎. 用热化学处理改善( $\alpha + \beta$ ) 型钛合金的组织 and 力学性能[J]. 中国有色金属学报, 1994, 4(3): 86- 88.
- [19] 杜忠权, 王高潮, 陈玉秀. 渗氢处理细化 Ti-10V-12Fe-3Al 合金组织及改善其超塑性性能的效果[J]. 航空学报, 1994, 15(7): 882- 886.
- [20] YOSHIMURA H, NAKAHIGASHI J. Ultrafine grain refinement and superplasticity of titanium alloys obtained through prothium treatment [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2002, 27(7- 8): 769- 774.
- [21] MURZINOVA M A, SALISHCHEV G A, AFONICHEV D D. Formation of nanocrystalline structure in two phase titanium alloy by combination of the hydrogen processing with hot working [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2002, 27(7- 8): 775- 782.
- [22] SERGUEEVA A V, STOLYAROV V V, VALIEV R Z, et al. Superplastic behaviour of ultrafine grained Ti-6Al-4V alloys [J]. M S E, 2002, A323: 318- 325.
- [23] IMAYEV R, GABDULLIN N, SALISHCHEV G. Effect of grain size on the superplasticity of an intermetallic Ti<sub>3</sub>Al compound [J]. Intermetallics, 1997, (5): 229- 236.
- [24] YOSHIMURA H, NAKAHIGASHI J. Tensile and impact properties of mesoscopic grained  $\alpha + \beta$  type titanium alloys obtained through hydrogen treatments [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1999, 293- 295: 858- 861.
- [25] 朱康英.  $\alpha + \beta$  钛合金特细等轴晶粒的细化和机械性能的改善 [J]. 钛工业进展, 1995, (2): 25.
- [26] 吴全兴. 氢处理制备超细晶  $\alpha + \beta$  钛合金的性能 [J]. 钛工业进展, 1998, (1): 34.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50371068)

收稿日期: 2004-08-11; 修订日期: 2005-04-01

作者简介: 林莺莺(1981-), 女, 硕士, 研究方向是塑性成型与控制, 联系地址: 西北工业大学材料学院(710072)。

(上接第 59 页)

- [7] XIAO Z L, HAN C Y, WELP U, et al. Nickel antidot array on anodic alumina substrates [J]. Appl Phys Lett, 2002, 81: 2869- 2871.
- [8] ZHOU Y K, LI H L. Synthesis of high order LiNi<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> nanowire arrays by AAO template and its structural properties [J]. Journal of Materials Science, 2002, 37: 5261- 5266.
- [9] IM W S, CHO Y S, CHOI G S, et al. Stepped carbon nanotubes synthesized in anodic alumina oxide templates [J]. Diamond and Related Material, 2004, 13: 1214- 1217.
- [10] POKROPIVNYI V V. Two dimensional nanocomposites: photonic crystals and nanobranes (review) part 1 types and preparation [J]. Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 2002, 41: 264- 272.
- [11] BURGOS N, PAULIS M, MONTES M. Preparation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al monoliths by anodization of alumina as structured catalytic supports [J]. J Mater Chem, 2003, 13: 1458- 1467.
- [12] JESSENSKY O, MULLER F, GOSELE U. Self organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina [J]. Appl Phys Lett, 1998, 72: 1173- 1175.
- [13] MASUDA H, SATOH M. Fabrication of gold nanodot array using anodic porous alumina as an evaporation mask [J]. Jpn J Appl Phys, 1996, 35: L126- L129.
- [14] MASUDA H, YADA K, OSAKA A. Self ordering of cell configuration of anodic porous alumina with large size pores in phosphoric acid solution [J]. Jpn J Appl Phys, 1998, 37: L1340- 1342.
- [15] LI A P, MULLER F, BIMER A, et al. Hexagonal pore arrays with a 50~420 nm interpore distance formed by self organization in anodic alumina [J]. J Appl Phys, 1998, 84: 6023- 6026.
- [16] ZHAO Y, CHEN M, ZHANG Y, et al. A facile approach to formation of through hole porous anodic alumina oxide film [J]. Materials Letters, 2005, 59(1): 40- 43.
- [17] VRUBLEVSKY I, PARKOUNA V, SCHRECKENBACH J. Analysis of porous oxide film growth on alumina in phosphoric acid using reanodizing technique [J]. Applied Surface Science, 2005, 242(3- 4): 333- 338.
- [18] BOCCHETTA P, SUNSERI C, MASI R, et al. Influence of initial treatments of alumina on the morphological features of electrochemically formed alumina membranes [J]. Materials Science and Engineering, 2003, C23: 1021- 1026.
- [19] VRUBLEVSKYA I, PARKOUNA V, SCHRECKENBACH J, et al. Effect of the current density on the volume expansion of the deposited thin films of alumina during porous oxide formation [J]. Applied Surface Science, 2003, 220: 51- 59.
- [20] BOCCHETTA P, SUNSERI C, CHIAVAROTTI G, et al. Microporous alumina membranes electrochemically grown [J]. Electrochimica Acta, 2003, 48: 3175- 3183.

收稿日期: 2004-11-16; 修订日期: 2005-03-29

作者简介: 魏剑(1979-), 男, 博士研究生, 主要从事非金属纳米材料的研究. 联系地址: 西安市西北工业大学 541 信箱(西北工业大学碳/碳复合材料工程技术研究中心)(710072)。