

摩擦磨损与润滑

# L-PBF Ti6Al4V 的表面氮化处理及 腐蚀磨损性能研究

秦文韬, 满成\*, 逢昆, 张宏伟, 崔中雨, 王昕, 崔洪芝

(中国海洋大学 材料科学与工程学院, 山东 青岛 266100)

**摘要:** 目的 钛合金的耐蚀性能好, 但耐磨损性能较差, 大大限制了钛合金在许多工业及医学领域的应用。通过对 L-PBF Ti6Al4V 和轧制态 Ti6Al4V 合金在高纯氮气环境下进行氮化处理, 探究氮化处理温度和原始组织差异对氮化处理结果及耐腐蚀磨损性能的影响。根据实验结果讨论不同氮化处理工艺下 Ti6Al4V 合金的组织演变, 以及组织与腐蚀磨损的关系。**方法** 对轧制 Ti6Al4V 和 L-PBF Ti6Al4V 分别进行不同温度下的气体氮化处理, 通过显微组织分析、力学性能测试、SEM、CLSM、腐蚀磨损测试等方法系统地研究氮化处理工艺对其耐腐蚀磨损性能的影响。**结果** 随着温度的升高, 氮化物层和扩散层的厚度逐渐增加, 氮化物主要由 TiN 和 Ti<sub>2</sub>N 组成。经氮化处理后, L-PBF Ti6Al4V 和轧制态 Ti6Al4V 合金的氮化物层厚度分别达到 10.2、8.23 μm, 显微硬度分别达到 1 251HV0.2、1 290HV0.2。合金的腐蚀磨损性能得到大幅提高, 磨损与腐蚀之间的协同作用加速了材料的损失。未处理的 Ti6Al4V 合金的磨损类型以磨粒磨损为主, 而经氮化处理后合金的磨损机制变为磨粒磨损与黏着磨损的组合。**结论** 轧制态 Ti6Al4V 中较多的 β 相促进了 N 的扩散, 因而在试样中获得了更宽的固溶区; L-PBF Ti6Al4V 中高含量 α' 相的存在促进了氮化物层的形成, 使得 L-820 和 L-920 试样的氮化物层更厚。

**关键词:** Ti6Al4V; 气体氮化处理; 摩擦学; 腐蚀; 磨损机制

**中图分类号:** TG174.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2023)09-0125-10

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.09.009

## Surface Nitriding Treatment and Tribocorrosion Properties of L-PBF Ti6Al4V

QIN Wen-tao, MAN Cheng\*, PANG Kun, ZHANG Hong-wei,  
CUI Zhong-yu, WANG Xin, CUI Hong-zhi

(School of Material Science and Engineering, Ocean University of China, Shandong Qingdao 266100, China)

**ABSTRACT:** Titanium alloys are widely used in biomedicine because of their excellent corrosion resistance, biocompatibility, and other properties. Among them, Ti6Al4V is often used as orthodontic materials and bone application implants. In biomedicine, the alloy is always processed into various complex shapes to meet the needs of different fields, but the current traditional processing methods are difficult to meet the needs of mass production. Laser powder-laying additive manufacturing

收稿日期: 2022-09-26; 修订日期: 2023-01-05

Received: 2022-09-26; Revised: 2023-01-05

基金项目: 国家自然科学基金 (51901216, U2106216); 国家重点研发计划 (2021YFE0114000); 国家科技基础资源调查专项 (2019FY101400)

Fund: National Natural Science Foundation of China (51901216, U2106216); National Key Research and Development Program of China (2021YFE0114000); National Science and Technology Resource Investigation Program of China (2019FY101400)

引文格式: 秦文韬, 满成, 逢昆, 等. L-PBF Ti6Al4V 的表面氮化处理及腐蚀磨损性能研究[J]. 表面技术, 2023, 52(9): 125-134.

QIN Wen-tao, MAN Cheng, PANG Kun, et al. Surface Nitriding Treatment and Tribocorrosion Properties of L-PBF Ti6Al4V[J]. Surface Technology, 2023, 52(9): 125-134.

(L-PBF) is a new additive manufacturing technology, which has the unique advantages of fast, near-shape machining and a high degree of design freedom. This technology determines the shape data of the sample by software modeling, then melts the metal powder with high-energy laser beams, and accumulates the shape layer by layer from bottom to top to obtain the desired shape, which solves the problems of long processing cycle and low material utilization rate in traditional forging and other manufacturing methods. However, the tribological properties of titanium alloy are poor, and there are serious adhesive wear and fretting wear in the application process, which greatly limits the application of titanium alloy in many industrial fields such as drive transport parts. On the basis of the good corrosion resistance of titanium alloy, surface modification to improve the wear resistance and hardness of titanium alloy surface have become a common method. The nitriding treatment of titanium alloy can form a hard compound layer of TiN and  $Ti_2N$  on the surface of the alloy to enhance the properties of titanium. The work aims to investigate the effect of nitriding temperature and original microstructure differences on nitriding results and wear and corrosion resistance of L-PBF Ti6Al4V and rolled Ti6Al4V alloys by heat treatment under high purity nitrogen environment. According to the experimental results, the microstructure evolution of Ti6Al4V alloy under different nitriding processes and the relationship between microstructure and tribocorrosion resistance were discussed.

It was found that the nitride layers of L-PBF Ti6Al4V and rolled Ti6Al4V alloys were 10.2  $\mu m$  and 8.23  $\mu m$ , respectively. The more  $\beta$  phases in the rolled Ti6Al4V promoted the diffusion of N and thus obtained a wider solution zone in the sample; and the existence of high  $\alpha'$  phase in L-PBF Ti6Al4V promoted the formation of nitride layer. The solution strengthening effect caused by the solid solution of N element in  $\alpha$ -Ti also played a significant role in the improvement of the hardness, and the microhardness reached 1 251HV0.2 and 1 290HV0.2, respectively. After nitriding, the wear properties of L-PBF Ti6Al4V and roll Ti6Al4V alloys were greatly improved. After nitriding at 920  $^{\circ}C$ , the wear rate of roll Ti6Al4V was the lowest under tribocorrosion and pure mechanical wear, which was  $(0.055 \pm 0.003) mm/a$  and  $(0.041 \pm 0.0004) mm/a$ , respectively. The electrochemical test results show that the oxide layer and nitride layer produced by the nitriding process provided better corrosion resistance of the alloy. The corrosion current densities of the two alloys under tribocorrosion conditions were only  $6.47 \times 10^{-9} A/cm^2$  and  $0.08 \times 10^{-9} A/cm^2$ . The wear mechanism of untreated Ti6Al4V alloy is mainly abrasive wear, while the wear mechanism of nitriding alloy is transformed into the combination of abrasive wear and adhesion wear.

**KEY WORDS:** Ti6Al4V; gas nitriding; tribology; corrosion; wear mechanism

钛合金因其优异的耐腐蚀性能、良好的蠕变强度等,而被广泛应用。其中,Ti6Al4V 常被作为口腔正畸材料和骨骼植入物<sup>[1]</sup>。在生物医学方面,为了满足需求,该合金总是被加工成各种复杂的形状<sup>[2-3]</sup>。激光粉末床熔融技术(L-PBF)是一种新兴的增材制造技术,它利用软件建模,确定试样的形状数据,然后利用高能激光束将金属粉末熔化,由下而上逐层累积成型,解决了传统制造方法加工周期长、材料利用率低等问题<sup>[4]</sup>。由于钛合金的摩擦学性能较差,在应用过程中存在严重的黏着磨损和微动磨损等问题,限制了钛合金在许多领域的应用<sup>[5]</sup>。承重骨植入物会在人体环境中受到腐蚀、磨损,以及机械载荷和化学/电化学反应的相互作用,并且骨骼与植入物之间也经常会发生相对运动,机械磨损与电化学腐蚀协同作用,形成腐蚀磨损,加剧了材料的损失<sup>[6-7]</sup>。

为了提高钛合金的抗磨损/腐蚀性能,可以对其进行氮化处理<sup>[8]</sup>。经氮化处理后,钛合金表面通常具有如下结构:外层氮化物由面心立方的  $\delta$ -TiN 相和四方的  $\epsilon$ - $Ti_2N$  相组成<sup>[9]</sup>,氮化物层下方是通过扩散形成的富 N 的  $\alpha$ -Ti 固溶体。Manhabosco 等<sup>[10]</sup>对 Ti6Al4V

合金进行氮化处理后发现,合金在磷酸盐缓冲盐溶液中的耐磨蚀性进一步提高。在摩擦学性能方面,经氮化处理后 Ti6Al4V 合金的摩擦因数显著降低,硬度明显升高。磨损实验结果表明,渗氮处理可以大幅度提高合金的耐磨性能。氮化温度和保温时间是影响氮化层质量的主要因素。随着工艺温度的升高和氮化时间的延长,氮化层的硬度和耐磨性能都有所提高<sup>[11-12]</sup>。由此可见,氮化处理能够改善钛合金的抗腐蚀磨损性能。目前,针对 L-PBF Ti6Al4V 氮化处理的研究较少。由于在激光加工过程中熔池快速冷凝,导致 L-PBF Ti6Al4V 的组织结构不再是常见的双态组织、网篮组织或魏氏组织,而是非平衡态的针状马氏体( $\alpha'$ 相)。以往的研究表明,在热处理过程中 L-PBF Ti6Al4V 的组织结构和性能会不同程度地发生变化,进而影响其最终的使用性能,这给 L-PBF Ti6Al4V 氮化处理工艺设计造成了一定难度。另外,L-PBF Ti6Al4V 的组织结构与传统材料差距明显,这势必会影响氮化处理时氮原子的扩散等动力学过程。

基于此,选取 L-PBF Ti6Al4V 和轧制态 Ti6Al4V 为研究对象,并对其进行氮化处理。采用扫描电子显微镜(SEM)、X 射线衍射(XRD)等分析氮化处理

试样的特征, 探究 L-PBF Ti6Al4V 的特殊结构对氮原子扩散及氮化物形成的作用机制。通过磨损实验, 并借助激光共聚焦显微镜 (CLSM) 和 SEM 等, 分析试样的摩擦学性能参数及磨损机制; 采用腐蚀-磨损实验研究 L-PBF Ti6Al4V 的腐蚀磨损失效机制。

## 1 实验

### 1.1 试样准备

实验中 L-PBF Ti6Al4V 的制备, 采用球形粉末颗粒, 激光功率为 90 W, 激光扫描速率为 600 mm/s, 扫描间距为 0.08 mm, 层间距为 0.03 mm。采用连续“之”字形模式制备 L-PBF Ti6Al4V, 以  $xOy$  平面为研究对象。将制备好的合金和作为对照组的轧制态 Ti6Al4V (grade 5) 切成 10 mm×10 mm×2 mm 的试样, 将试样经 60<sup>#</sup>、400<sup>#</sup>、800<sup>#</sup>、1500<sup>#</sup>、2500<sup>#</sup>、5000<sup>#</sup> 的 SiC 砂纸依次研磨, 并使用金刚石抛光剂抛光, 然后用丙酮和无水乙醇分别超声清洗 10 min, 并吹干备用, 然后进行气体氮化处理。

### 1.2 方法与表征

1) 氮化工艺采用高温气体氮化。利用管式炉排空空气, 随后通入质量分数为 99.99% 的高纯氮气。气体压力为 0.1 MPa, 流速为 500 mL/min。在之前的研究中发现, L-PBF Ti6Al4V 在 820 °C 附近进行热处理时, 有利于腐蚀性能和力学性能的提高。若热处理温度过高 ( $t_p$  超过 995 °C) 时, 会导致 L-PBF Ti6Al4V 发生再结晶, 其组织结构会发生变化, 合金的耐蚀性能变差。同时参考气体氮化处理时对温度的要求, 选取 820、920 °C 为实验条件。以 5 °C/min 的速率分别加热至 820、920 °C (将在 2 种温度下氮化处理的 L-PBF Ti6Al4V 和轧制态 Ti6Al4V 分别简称 L820、L920, 以及 R820、R920), 在高纯度氮气环境中保温 360 min, 随炉冷至室温。将样品与铜导线连接后嵌入环氧树脂, 暴露面积为 1 cm<sup>2</sup>。

2) L-PBF Ti6Al4V 和轧制态 Ti6Al4V 的腐蚀磨损试验在 (37±0.5) °C 的 9 g/L NaCl 溶液中, 通过与电化学工作站 (Gamry Reference 3000) 集成的球板摩擦磨损试验机 (Rtec Mft-5000) 上往复滑动进行, 配备  $\phi 6.35$  mm 的 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 球, 测试在法向载荷 5 N 下进行, 滑动频率为 0.1 Hz, 行程长度为 10 mm。

3) 三电极体系由工作电极 (合金)、参比电极 (饱和 Ag/AgCl 电极) 和对电极 (铂) 组成。在腐蚀磨损试验前 3 600 s、腐蚀磨损试验全过程的 3 600 s 内、腐蚀磨损试验后的 2 800 s 内, 对开路电位 (OCP) 曲线 (共 10 000 s) 进行连续监测。使用 1 mV/s 的扫描速率分别对静止状态和滑动状态下的合金进行动电位极化曲线测试, 电位 (vs. reference electrode) 范围为 -1.4~3.0 V。通过对合金的滑动表面施加 -1.0 V

(vs. Ag/AgCl electrode) 的电位, 以消除电化学腐蚀, 即纯机械腐蚀。在测试开始前, 将试样在溶液中预浸泡 30 min, 以确保试验过程中样品表面状态稳定。每组至少重复进行 3 次实验。

4) 在氮化处理结束后, 利用 XRD 进行物相检测。采用蔡司场发射扫描电镜 (GeminiSEM 300) 观察试样的表面形貌, 并通过 EDS 能谱进行元素分析。采用 VK-250 激光共聚焦显微镜对磨痕进行分析, 利用维氏显微硬度评估氮化物层的力学性能。

5) 材料总损失率 ( $W_1$ , mm/a) 和纯机械磨损率 ( $W_0$ , mm/a) 根据 ASTM G119—09, 由式 (1) 得出<sup>[13]</sup>。

$$W = \frac{\Delta V}{S \cdot t} \times 24 \times 365 \quad (1)$$

式中:  $\Delta V$  为磨损体积, 由激光共聚焦显微镜获得, mm<sup>3</sup>;  $S$  为磨损面积, mm<sup>2</sup>;  $t$  为测试时间, h。

## 2 实验结果

### 2.1 相组成和显微硬度

L-PBF Ti6Al4V 和轧制态 Ti6Al4V 合金的组织及在不同工艺下氮化处理后的横截面 SEM 图像如图 1 所示。如图 1a、b 所示, 基于生产工艺的差异, L-PBF Ti6Al4V 和轧制态 Ti6Al4V 合金的组织不同。在激光熔融后的冷却过程中, 较高的冷却速度限制了元素的扩散, 导致  $\alpha'$  相中的 V 元素过饱和<sup>[14-15]</sup>, L-PBF Ti6Al4V 主要由细针状的马氏体  $\alpha'$  相组成。不同的马氏体之间总是保持平行或者垂直的位向关系。轧制态 Ti6Al4V 是典型的  $\alpha+\beta$  双相钛合金, 其  $\beta$  相含量较高。

合金经过氮化处理后的结构主要由 3 个部分组成: 氮化物区、固溶区、基体。氮化物区主要由外层的 TiN 层和内层的 Ti<sub>2</sub>N 层组成, 不同的氮化方案也影响着不同氮化物的含量<sup>[16]</sup>。通过进一步深入研究材料发现, 氮会与  $\alpha$ -Ti 形成固溶体, 从而形成固溶区。在氮化开始时, 氮原子会吸附在合金表面, 逐渐扩散到  $\alpha$  相中, 并稳固  $\alpha$ -Ti 晶格<sup>[17]</sup>。当氮原子在  $\alpha$ -Ti 中的溶解度进一步增加, 就会发生反应, 形成 Ti<sub>2</sub>N 相。随着钛合金表面氮浓度的增加, Ti<sub>2</sub>N 逐渐转变为 TiN<sup>[16]</sup>。氮在  $\beta$ -Ti 晶格中的扩散速率是在  $\alpha$ -Ti 晶格中的 3 倍, 氮在  $\beta$ -Ti 中的溶解度有限也导致扩散的不均匀性<sup>[18]</sup>。通过观察横截面 (图 1a'—a''、b'—b'') 发现, 2 种合金在相同的氮化工艺下, 氮化物层与固溶区的厚度存在较大差异。L-PBF Ti6Al4V 在 820 °C 下氮化处理后, 氮化物层的厚度为 4.24  $\mu$ m, 固溶区的厚度达到 17.5  $\mu$ m, 两区域结合紧密。基体由  $\alpha$  相和  $\beta$  相组成,  $\alpha$  相的尺寸较小, 含量较多的  $\beta$  相促进了氮的扩散。轧制态 Ti6Al4V 经过氮化处理后, 氮化物层的厚度为 2.99  $\mu$ m, 固溶区的厚度相较于 L-PBF Ti6Al4V 进一步提高, 达到 33.0  $\mu$ m。由基体组织可以观察到,  $\alpha$  相的尺寸较大,  $\beta$  相的含量较少, 这有



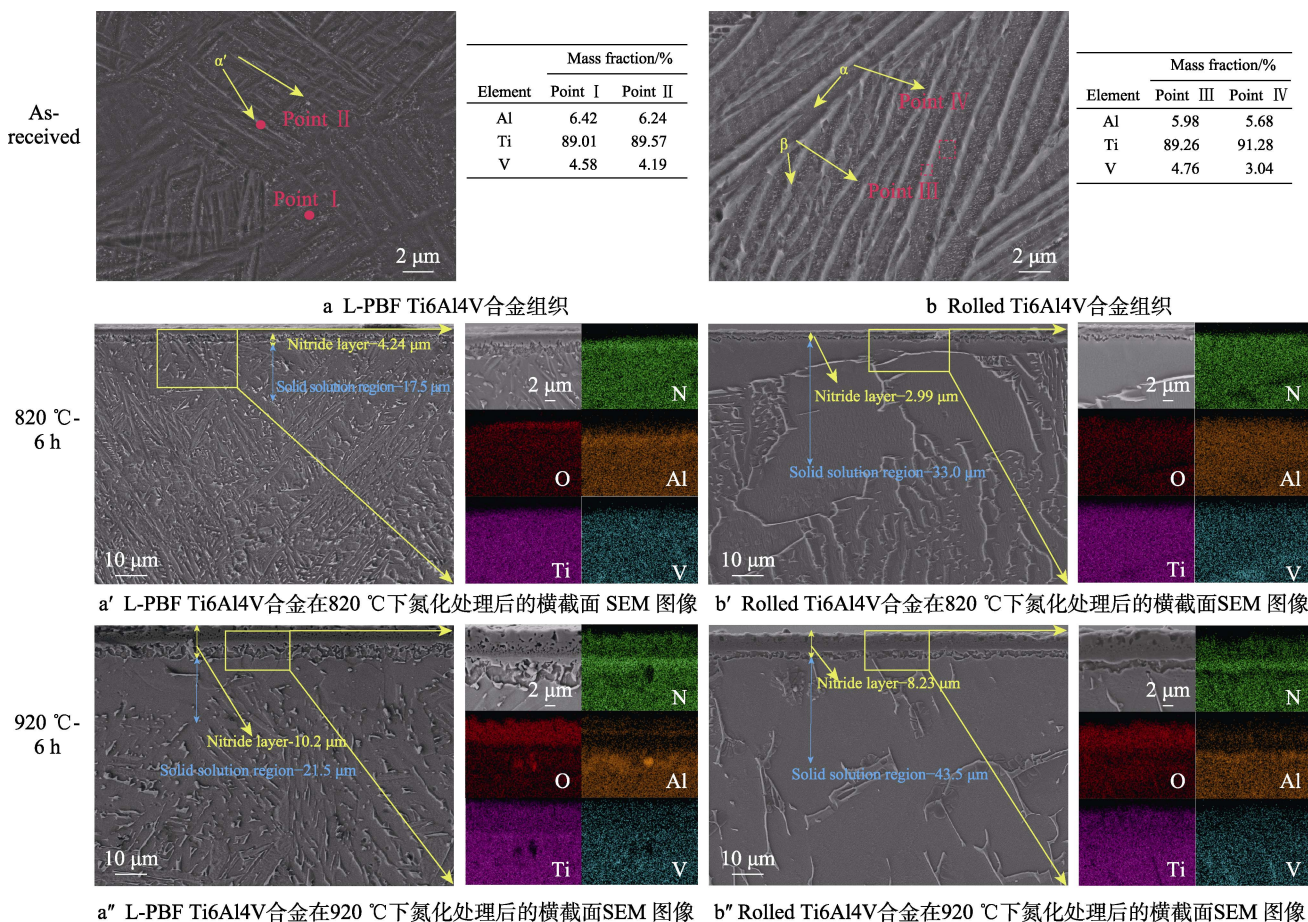


图1 L-PBF Ti6Al4V 和轧制态 Ti6Al4V 合金的组织图以及在经过不同氮化工艺后的横截面 SEM 图像  
Fig.1 Microstructure of L-PBF Ti6Al4V and rolled Ti6Al4V alloys and cross-sectional SEM images after nitriding under different processes: a) microstructure of L-PBF Ti6Al4V alloy; b) microstructure of rolled Ti6Al4V alloy; a') cross-sectional SEM images of L-PBF Ti6Al4V alloy after nitriding at 820 °C; a'') cross-sectional SEM images of L-PBF Ti6Al4V alloy after nitriding at 920 °C; b') cross-sectional SEM images of rolled Ti6Al4V alloy after nitriding at 820 °C; b'') cross-sectional SEM images of rolled Ti6Al4V alloy after nitriding at 920 °C

利于氮与  $\alpha$ -Ti 的结合,从而促进固溶区的形成。当氮化温度提高到 920 °C 时,2 种钛合金的氮化物层和固溶区的厚度都大幅提高,说明将氮化温度由 820 °C 提高到 920 °C 时,氮化处理的效果更好。

除此之外,氧在  $\alpha$  相中具有很高的固溶度,在氮化过程中会在表面形成  $\text{TiO}_2$  黏附层。虽然氧化物的硬度不如氮化层,但多孔的氧化物可以为合金带来出色的耐腐蚀性。由右侧的 Mapping 图(图 1a'—a''、b'—b'') 可以看到,2 种 Ti6Al4V 合金经过氮化处理后,表层形成了 1~3  $\mu\text{m}$  的多孔氧化物层,且随着温度的升高,氧化物层显著增厚。氮化物层中基本不含 Al 和 V 元素,这有助于减少磨损过程中 Al 和 V 元素的释放<sup>[9]</sup>。通过分析氮元素的分布发现,在 L-PBF Ti6Al4V 中,氮元素含量明显更多,说明在 L-PBF Ti6Al4V 合金表面形成的氮化层更加紧密。

经过不同氮化工艺处理后,Ti6Al4V 合金的 XRD 及显微维氏硬度如图 2 所示。由图 2a 可以看出,L-PBF Ti6Al4V 主要以  $\alpha$  相组成,而轧制态 Ti6Al4V 则显示

存在  $\beta$  相,这与之前的分析相符。经过氮化处理,出现了  $\text{TiN}$  (PDF#38-1420) 和  $\text{Ti}_2\text{N}$  (PDF#17-0386) 的峰,可以确定氮化物层主要由  $\text{TiN}$  和  $\text{Ti}_2\text{N}$  组成。氮化后  $\alpha$ -Ti 衍射峰的强度明显降低。由氮化处理后合金的衍射图可知, $\alpha$ -Ti (PDF#44-1294) 衍射峰发生了角度左移,这是由于 N 在  $\alpha$ -Ti 晶格中的溶解导致位移的发生,并产生了压缩应力,形成了固溶体<sup>[19]</sup>。由表 1 可知, $\alpha$ -Ti 的晶面间距增加,表明氮化过程中形成了将基体与氮化物层隔开的固溶区,在氮化过程中提高温度有助于促进氮的扩散<sup>[20]</sup>。利用 Jade 软件对氮化处理后试样的 XRD 结果进行分析,并对  $\text{TiN}$  和  $\text{Ti}_2\text{N}$  的相对含量进行分析发现(图 2),氮化物由大量的  $\text{Ti}_2\text{N}$  和少量的  $\text{TiN}$  组成。在 L-820 和 R-820 试样中, $\text{Ti}_2\text{N}$  的相对含量分别为 45.3% 和 47.2%,而  $\text{TiN}$  所占的比例较小。随着氮化温度的升高,L-920 和 R-920 试样中, $\text{TiN}$  的相对含量增加,分别达到了 12.4% 和 15.9%,这与 Pohrelyuk 等<sup>[16]</sup>的结果一致,升高氮化温度有利于  $\text{TiN}$  的生成。



表 1 Ti6Al4V 合金中 TiN、Ti<sub>2</sub>N 和 α-Ti 相的晶格参数  
Tab.1 Lattice parameters of TiN, Ti<sub>2</sub>N and α-Ti phases of Ti6Al4V alloy

Regime of nitriding	Lattice parameter α-Ti		Lattice parameter Ti <sub>2</sub> N		Lattice parameter TiN
	a/nm	c/nm	a/nm	c/nm	a/nm
L-PBF Ti6Al4V	0.268	0.464			
Roll Ti6Al4V	0.276	0.477			
L-820	0.274	0.475	0.475	0.303 43	0.426
R-820	0.277	0.479	0.472	0.303 51	0.398
L-920	0.282	0.483	0.497	0.303 73	0.432
R-920	0.281	0.487	0.494	0.303 79	0.422

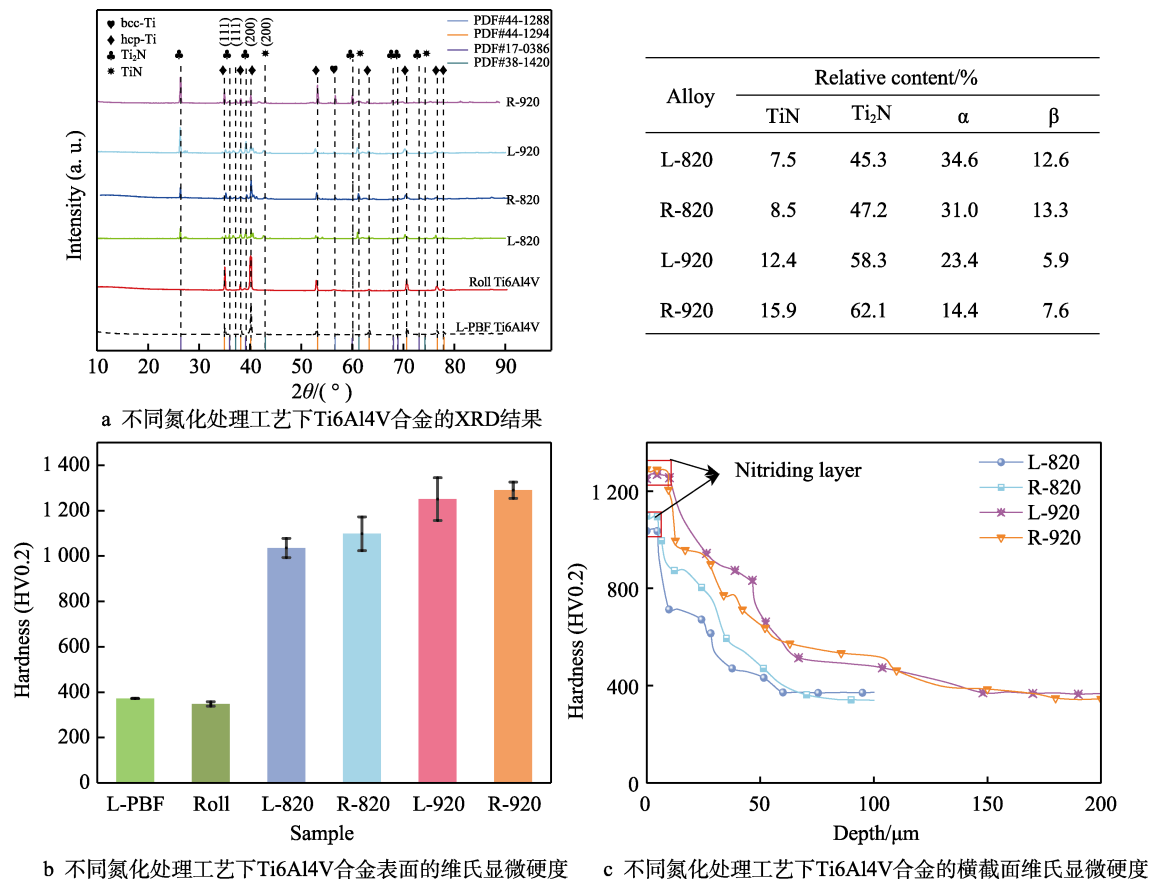


图 2 不同氮化处理工艺下的 Ti6Al4V 合金的 XRD 结果和维氏显微硬度  
Fig.2 XRD results and Vickers microhardness of Ti6Al4V alloy with different nitriding processes: a) XRD results of Ti6Al4V alloy with different nitriding processes; b) Vickers microhardness of Ti6Al4V alloy surface with different nitriding processes; c) cross-sectional Vickers microhardness of Ti6Al4V alloy with different nitriding processes

经氮化处理后, Ti6Al4V 表面和截面的维氏显微硬度如图 2b、c 所示。可以看出, 通过氮化处理提高 Ti6Al4V 表面硬度的效果十分显著。在 820 °C 下进行处理时, L-PBF Ti6Al4V 和轧制态 Ti6Al4V 的显微硬度分别由 372HV0.2、348HV0.2 提高到 1 036HV0.2、1 098HV0.2, 提升幅度较大。当氮化温度升至 920 °C 时, 合金的硬度进一步提高到 1 251HV0.2、1 290HV0.2。在氮化过程中, 合金表面生成了硬质的氮化物层, 提升了合金的表面硬度。随着氮化的深入, 在较深位置会形成一定量的氮化物或固溶层, 因此试样一直保持

着较高的硬度, 并且 L-920 和 R-920 试样的氮化物层明显更厚, 且 TiN 的含量更高, 因而具有更高的硬度。N 元素固溶于 α-Ti 引起的固溶强化作用对硬度的提高也有较大作用。由于表层生长 TiN 的扩散自抑性导致合金内部的 N 含量越来越少, 因此硬度逐渐下降。由图 2c 可以看出, 在 L-920 和 R-920 试样接近 40 μm 深度位置时, 仍保持着较高的硬度, 这也印证了之前对截面组织组成的分析。由于氮化温度较低会限制 N 的扩散, 因此 L-820 和 R-820 试样氮化物层和固溶层的宽度范围更窄。

## 2.2 磨损行为

### 2.2.1 摩擦因数

经过不同氮化工艺后, Ti6Al4V 合金在腐蚀磨损和纯机械磨损条件下的摩擦因数(COF)分别如图 3a、b 所示。COF 值呈现出局部波动的相对稳定状态。表面氮化物的生成促进了合金硬度和脆性的大幅提高, COF 值也随之增大, 且合金在腐蚀磨损条件下的 COF 值均高于纯机械磨损条件下的 COF 值。在腐蚀磨损条件下, 磨损与腐蚀之间存在相互作用, 腐蚀会加速金属层的脱落, 从而产生更多的磨粒, 这样摩擦因数更大<sup>[21]</sup>。

### 2.2.2 磨损形态

利用激光共聚焦显微镜分析磨损轨迹的三维形貌, 如图 4 所示, 合金表面出现了明显的沟纹和严重的塑性变形。在腐蚀磨损试验中, 轧制态 Ti6Al4V 和 L-PBF Ti6Al4V 的磨痕宽度分别达到 457.4  $\mu\text{m}$  和 374.4  $\mu\text{m}$ , L-PBF Ti6Al4V 的磨痕更深, 这也导致试样的磨损率更高。随着氮化处理的进行, 合金表面硬度增加, 磨损宽度由 L820 和 R820 的 385.3  $\mu\text{m}$  和 334.2  $\mu\text{m}$  减小至 L920 和 R920 的 280.5  $\mu\text{m}$  和 270.8  $\mu\text{m}$ 。纯机械磨损试验结果同样表明, 磨痕宽度和深度随着氮化处理的进行而逐渐降低。由于氮化处理会使合金表面生成疏松的氧化层, 因此个别试样的磨痕面积虽进一步扩大(R820), 但磨损率下降, 说明通过氮化处理显著提高了合金的耐磨损性能。

### 2.2.3 磨损率

由式(1)计算得到纯机械磨损和腐蚀磨损条件下的磨损率, 如图 5 所示。氮化处理有利于降低 Ti6Al4V 合金的磨损率。经过 920  $^{\circ}\text{C}$  氮化处理后, 在腐蚀磨损和纯机械磨损条件下, L920 试样的磨损率最低, 分别为  $(0.055 \pm 0.003) \text{ mm/a}$  和  $(0.041 \pm 0.0004) \text{ mm/a}$ , 远低于 L-PBF Ti6Al4V 的  $(0.469 \pm 0.002) \text{ mm/a}$  和  $(0.403 \pm 0.004) \text{ mm/a}$ , 以及轧制态 Ti6Al4V 的  $(0.384 \pm$

$0.003) \text{ mm/a}$  和  $(0.296 \pm 0.04) \text{ mm/a}$ 。L-PBF Ti6Al4V 的氧化层较厚且固溶区较薄, 导致合金的磨损率较高。在腐蚀过程中, 试样表面形成的钝化膜松散、粗糙, 在摩擦过程中易剥落, 导致合金在腐蚀磨损条件下的磨损率高于纯机械磨损条件, 增大了磨损率<sup>[22]</sup>。

### 2.2.4 磨损轨迹与机理

为了进一步表征磨损机制, 利用 SEM 对磨损轨迹进行分析。由图 6 可知, 在磨损过程中形成了很多颗粒, 这些颗粒一般由氧化物组成。与滑动方向平行的凹槽表明, 未处理过的 Ti6Al4V 合金的磨损类型以磨粒磨损为主, 其中 L-PBF Ti6Al4V 的磨损程度更大。经过氮化处理后, 合金表面形成了氧化层和氮化物层。氧化层被破坏后露出内部更坚硬的氮化物层。在滑动过程中, 较硬的  $\text{Si}_3\text{N}_4$  球可以在施加载荷下嵌入较软的合金中, 导致磨粒磨损, 并引起磨损率增大<sup>[23]</sup>。在  $\text{Si}_3\text{N}_4$  球的作用下, 严重的挤压变形导致材料在犁削痕前端和两侧堆积, 局部可能出现层状撕裂特征。随着氮化处理温度的提高, 合金表面硬度增加, 磨损类型发生变化。通过对不同区域进行 EDS 分析发现, 破损的层状结构和颗粒状物质主要以 O 和 Ti 为主。这些氧化的碎屑随着滑动逐渐堆积, 最后附着在表面, 发生了黏着磨损。在腐蚀磨损条件下的结果与纯机械磨损下的结果相似, 因此可以合理地假设未处理过的 Ti6Al4V 合金的磨损类型以磨粒磨损为主, 经过氮化处理后合金的磨损机制转变为磨粒磨损与黏着磨损的组合。

## 2.3 电化学分析

### 2.3.1 开路电位

经过氮化处理后, 在 9 g/L NaCl 溶液中 Ti6Al4V 合金滑动前、滑动期间和滑动后的开路电位(OCP)如图 7 所示。在滑动前, 随着浸泡时间的延长, 电位向着更正的方向移动。经氮化处理后, 在静态下的开路电位表现出更正的电位, 表明合金的热力学稳定性

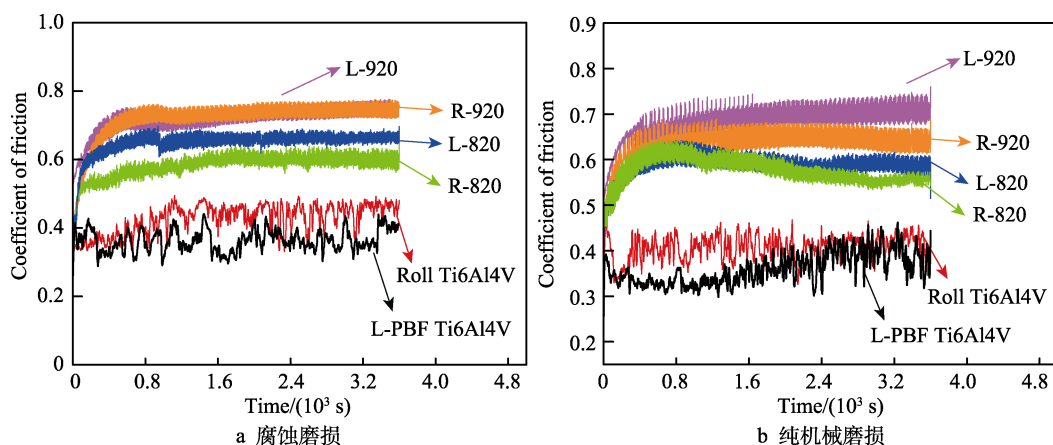


图3 不同氮化工艺下 Ti6Al4V 合金的 COF 值

Fig.3 COF of Ti6Al4V alloy after different nitriding processes: a) tribocorrosion; b) pure mechanical wear

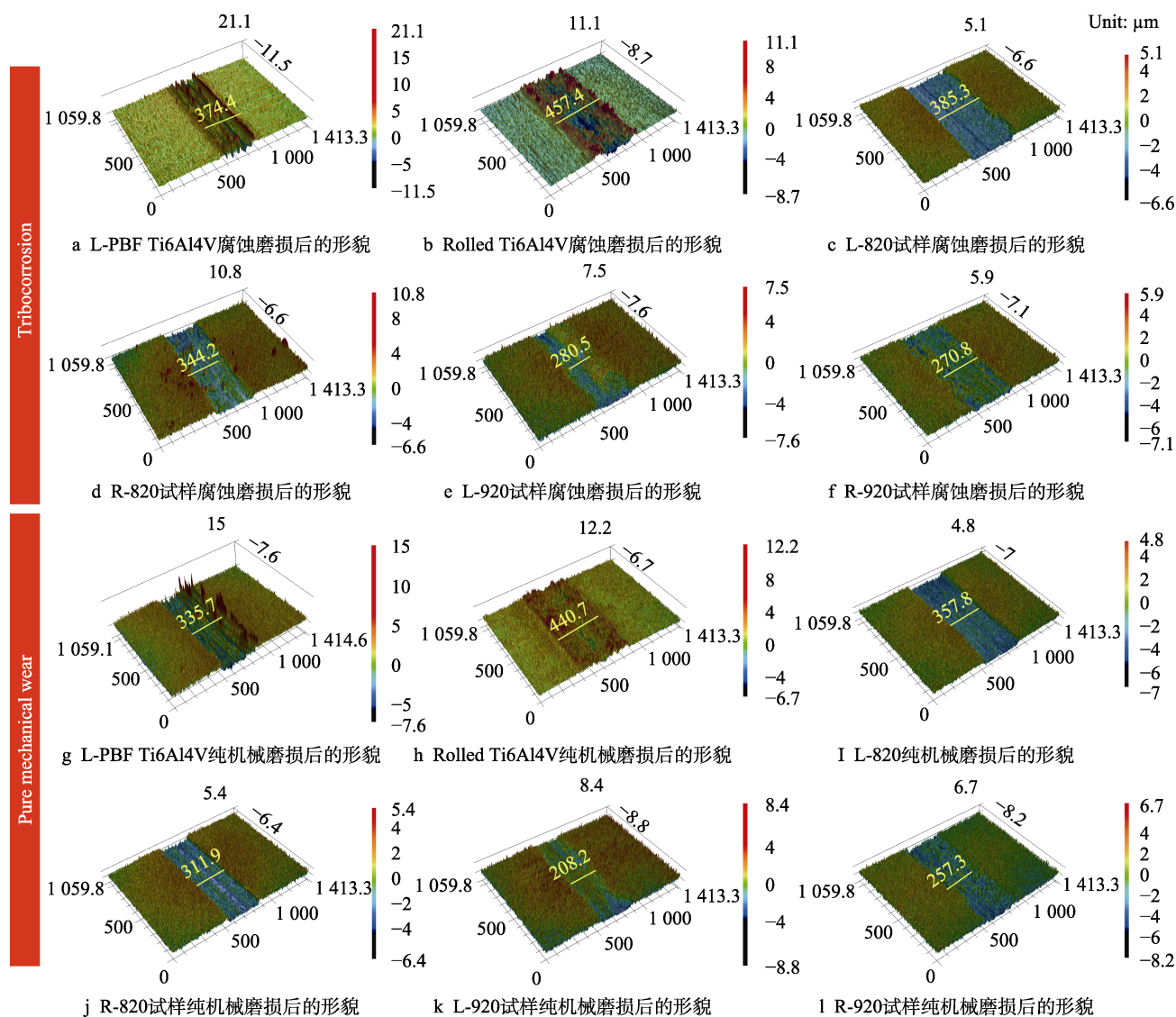


图 4 在腐蚀磨损和纯机械磨损测试后不同氮化工艺下 Ti6Al4V 合金的三维表面形貌

Fig.4 3D surface morphology of Ti6Al4V alloy after different nitriding processes after tribocorrosion and pure mechanical wear: a) morphology of L-PBF Ti6Al4V after tribocorrosion; b) morphology of rolled Ti6Al4V after tribocorrosion; c) morphology of L-820 sample after tribocorrosion; d) morphology of R-820 sample after tribocorrosion; e) morphology of L-920 sample after tribocorrosion; f) morphology of R-920 sample after tribocorrosion; g) morphology of L-PBF Ti6Al4V after pure mechanical wear; h) morphology of rolled Ti6Al4V after pure mechanical wear; i) morphology of L-820 after pure mechanical wear; j) morphology of R-820 sample after pure mechanical wear; k) morphology of L-920 sample after pure mechanical wear; l) morphology of R-920 sample after pure mechanical wear

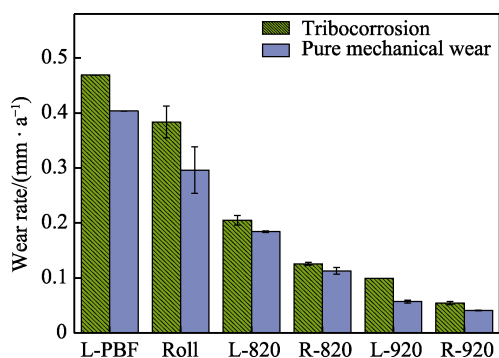


图 5 不同氮化处理工艺下 Ti6Al4V 合金在腐蚀磨损条件和纯机械磨损条件下的磨损率

Fig.5 Wear rate of Ti6Al4V alloy after different nitriding processes under tribocorrosion and pure mechanical wear conditions

更高。随着氮化处理温度的升高,热力学稳定性进一步加强。与 L-PBF Ti6Al4V 相比,轧制态的合金始终表现出较好的热力学稳定性,所有的合金在滑动前都形成了稳定的氧化膜。随着滑动的开始,OCF 值向更负的方向移动,钝化膜被破坏<sup>[24]</sup>。当去钝化率和钝化率达到动态平衡时,OCF 值变得相对稳定。未经氮化处理的合金在磨损过程中的耐蚀性能大幅下降,OCF 值表现出较大幅度的波动。经过氮化处理后,合金表面形成了耐蚀性更好的氧化层和硬质氮化物层,在磨损状态下其 OCF 值更稳定。在滑动停止后,OCF 值显著增加,并逐渐恢复到磨损前,表明磨损表面再次钝化。L-920 和 R-920 的 OCF 值更大,且磨损率更低,表明 2 种钛合金在该工艺下的抗腐蚀磨损性能最好。



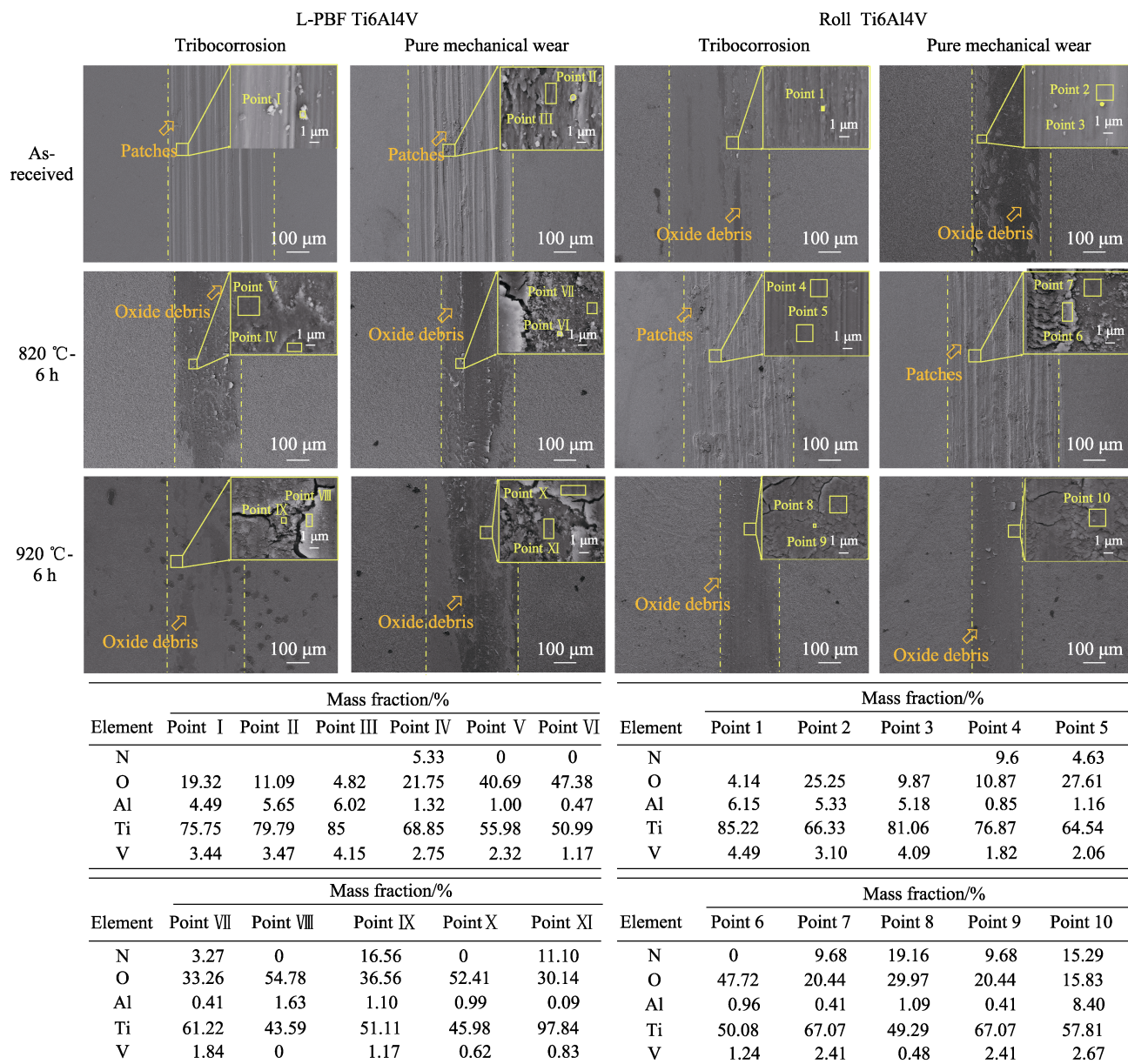


图6 不同氮化处理工艺下 Ti6Al4V 合金在腐蚀磨损和纯机械磨损后的显微组织  
Fig.6 Microstructure of Ti6Al4V alloy after different nitriding processes under tribocorrosion and pure mechanical wear conditions

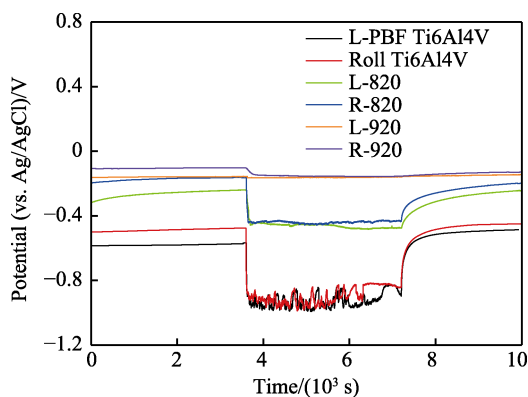


图7 不同氮化处理工艺下 Ti6Al4V 合金在 9 g/L NaCl 溶液中滑动前、滑动期间和滑动后的 OCP 曲线  
Fig.7 OCP curves of Ti6Al4V alloy after different nitriding processes before, during, and after sliding in 9 g/L NaCl solution

### 2.3.2 动电位极化

为了进一步探究经氮化处理后合金在磨损过程中耐蚀性能的变化,对合金在静态腐蚀和腐蚀磨损条件下进行了动电位极化测试,测试结果如图8所示。所有合金的阴极极化部分均未出现显著差异,表明合金表面发生了相似的阴极反应。在静态腐蚀条件下的阳极极化部分表现出相似的曲线,电流密度首先随着电位的增加而增加,直到第2个区域。在第2个区域,因表面钝化,电流密度随着电势的增加基本保持不变,合金展现出较好的耐蚀性。在第3个区域,由于过高的电位破坏了氧化膜的形成,电流密度随着电位的增加再次开始增加。在腐蚀磨损条件下,电流密度发生了较大波动。尽管电流密度增大,但经氮化处理后合金更加稳定,在磨损过程中合金的电流密度波动

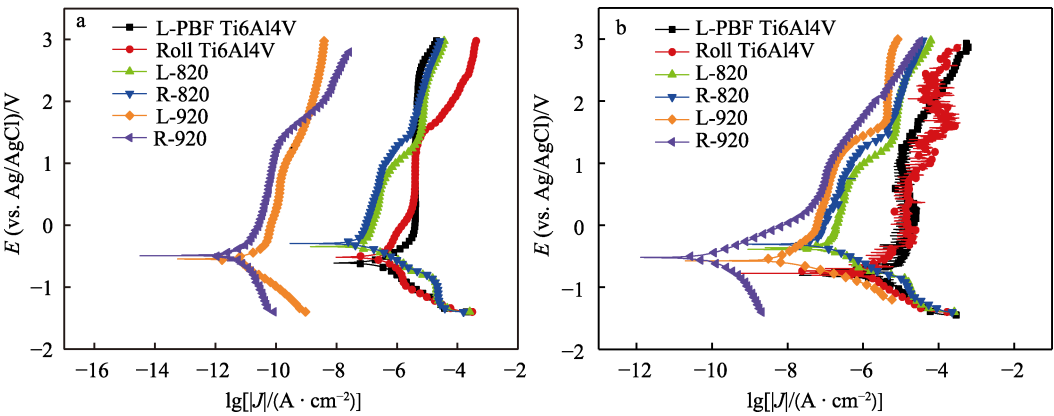


图 8 不同氮化处理后 Ti6Al4V 合金在静态腐蚀 (a) 和腐蚀磨损条件下 (b) 的动电位极化曲线  
Fig.8 Potentiodynamic polarisation curves of Ti6Al4V alloy after different nitriding processes under static corrosion (a) and tribocorrosion conditions (b)

较小, 在 920 ℃下经氮化处理后合金表现出极佳的耐蚀性。将腐蚀电位 ( $E_{\text{corr}}$ )、腐蚀电流密度 ( $J_{\text{corr}}$ ) 的计算结果列于表 2。

从表 2 可以看出, 在静态腐蚀和腐蚀磨损条件下, 经过氮化处理后合金的  $J_{\text{corr}}$  均低于 L-PBF Ti6Al4V 和轧制态 Ti6Al4V 合金; 在升高氮化处理温度后,  $J_{\text{corr}}$  大幅减小。在氮化处理过程中, 氧化层、氮化物层和固溶层随着温度的升高而变厚, 这可为合金提供更好的耐蚀和耐磨损性能。此外可以观察到, 在腐蚀磨损条件下的腐蚀电流密度通常高于静态腐蚀条件下的腐蚀电流密度, 说明机械磨损可以对腐蚀过程起到促进作用, 在滑动过程中引起氧化膜的剥落, 使内部金属暴露在腐蚀介质中, 从而加速了腐蚀<sup>[24-25]</sup>。经过 920 ℃氮化处理后, 2 种合金在腐蚀磨损条件下的腐蚀电流密度仅为  $6.47\times10^{-9}$  A/cm<sup>2</sup> 和  $0.08\times10^{-9}$  A/cm<sup>2</sup>, 表明即使在磨损和腐蚀的协同作用下, 合金依然表现出优良的耐蚀性。

表 2 不同氮化处理后 Ti6Al4V 合金在静态腐蚀和腐蚀磨损条件下的腐蚀参数

Alloy	Static corrosion		Tribocorrosion	
	$E_{\text{corr}}/\text{V}$	$J_{\text{corr}}/ (10^{-10} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2})$	$E_{\text{corr}}/\text{V}$	$J_{\text{corr}}/ (10^{-9} \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2})$
L-PBF Ti6Al4V	-0.616	3 054.92	-0.805	4 965.92
Roll Ti6Al4V	-0.522	2 454.71	-0.761	2 716.44
L-820	-0.336	1 049.54	-0.366	174.18
R-820	-0.304	709.58	-0.291	60.12
L-920	-0.503	0.07	-0.565	6.47
R-920	-0.486	0.05	-0.508	0.08

3 讨论

研究表明, 由于 N 在  $\beta$  相中的扩散速率是在  $\alpha$  相中的 3 倍,  $\beta$  相的存在为 N 的扩散提供了通道, 促进了固溶层厚度的增加<sup>[16]</sup>, 因此轧制 Ti6Al4V 的固溶层更厚。由于 N 在  $\beta$ -Ti 中的溶解度极其有限, 表面生长的氮化物对 N 的扩散也有较大阻碍, 这制约了钛合金的氮化程度, 使得氮化物层相对较薄。L-PBF Ti6Al4V 由针状马氏体  $\alpha'$  相组成, N 在  $\alpha'/\alpha$  相中的溶解度极高, 试样中较多的  $\alpha'$  相可以促进氮化物层的生成。由于马氏体相晶粒尺寸更小, 较高的晶界密度不利于 N 的扩散及氮化物致密度的提高, 因此在 L-PBF Ti6Al4V 中, 氮化物层虽较厚, 但由于 N 的扩散受到阻碍, 导致氮化物层的致密度下降, 固溶区的范围略小。相较于 R-820 和 R-920 试样, L-820 和 L-920 试样的表面硬度有所下降。经过氮化处理后的 XRD 结果表明, 氮化物层由 TiN 和 Ti<sub>2</sub>N 组成。随着氮化处理温度的升高, TiN 的相对含量增加, 合金的表面硬度大幅提高。

通过腐蚀磨损试验发现, 在磨损轨迹上可以观察到由磨粒磨损引起的与滑动方向平行的沟槽及大片不连续的氧化斑块 (图 6), 氧化斑块的存在可为合金提供抗腐蚀保护, 但压实后的斑块也导致 COF 值的增大<sup>[23,25]</sup>。L-PBF Ti6Al4V 和轧制态 Ti6Al4V 的硬度较低, 在磨粒磨损的过程中大量基体材料磨损, 导致 L-PBF Ti6Al4V 和轧制态 Ti6Al4V 的磨损率增大。在滑动过程中氧化斑块的增厚和去除过程导致 COF 值大幅度波动<sup>[26]</sup>。在 L-PBF Ti6Al4V 和轧制态 Ti6Al4V 表面发现了大量与滑动方向平行的沟槽, 表明磨粒磨损为主要机制。经过氮化处理后, 合金的硬度大幅提高, 磨粒磨损形成的凹槽和塑性变形基本消失, 磨损表面更加光滑, 犁削和严重的挤压变形均导致材料在犁削痕前端和两侧堆积, 局部出现层状撕裂特征。此时的磨损机制为磨粒磨损与黏着磨损的组

合, 磨损率随着硬度的升高而大幅下降。在滑动过程中, 合金表面形成了致密的氧化膜, 这也是其腐蚀性能提高的原因之一。

## 4 结论

为了提高 L-PBF Ti6Al4V 和轧制态 Ti6Al4V 合金的耐磨损性能, 对 2 种钛合金进行了气体氮化处理, 并研究了处理后合金的微观组织和腐蚀磨损性能, 主要结论如下。

1) 微观结构分析结果表明, 随着温度的升高, 氮化物层和扩散层的厚度逐渐增加, 氮化物主要由 TiN 和 Ti<sub>2</sub>N 组成, 升高温度有助于 TiN 的生成。经过 920 °C 氮化处理后, L-PBF Ti6Al4V 和轧制态 Ti6Al4V 合金的氮化物层厚度分别达到 10.2 μm 和 8.23 μm, 显微硬度由未处理时的 372HV0.2、348HV0.2 提高到 1 251HV0.2、1 290HV0.2。

2) 经过氮化处理后, L-PBF Ti6Al4V 和轧制态 Ti6Al4V 合金的磨损性能大幅提高。经过 920 °C 氮化处理后, 在腐蚀磨损和纯机械磨损下, 轧制态 Ti6Al4V 的磨损率最低, 分别为 (0.055±0.003)、(0.041±0.000 4) mm/a。

3) 电化学测试结果表明, 氮化处理过程中产生的氧化层和氮化物层为合金提供了更好的耐蚀性, 2 种合金在腐蚀磨损条件下的腐蚀电流密度仅为  $6.47 \times 10^{-9}$ 、 $0.08 \times 10^{-9}$  A/cm<sup>2</sup>。

4) 磨损和腐蚀的协同作用大大加速了材料的损失。未处理过的 Ti6Al4V 合金的磨损类型以磨粒磨损为主, 而经过氮化处理后合金的磨损机制转变为磨粒磨损与黏着磨损的组合。

## 参考文献:

- [1] KUMAR P, RAMAMURTY U. Microstructural Optimization through Heat Treatment for Enhancing the Fracture Toughness and Fatigue Crack Growth Resistance of Selective Laser Melted Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V Alloy[J]. *Acta Materialia*, 2019, 169: 45-59.
- [2] MAN Cheng, DONG Chao-fang, LIU Ting-ting, et al. The Enhancement of Microstructure on the Passive and Pitting Behaviors of Selective Laser Melting 316L SS in Simulated Body Fluid[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 467/468: 193-205.
- [3] 袁美霞, 刘琪, 华明, 等. 线间距对 SLM 成形钛合金 Ti-6Al-4V 力学性能的影响研究[J]. *精密成形工程*, 2022, 14(6): 93-100.  
YUAN Mei-xia, LIU Qi, HUA Ming, et al. Effect of Line Spacing on Mechanical Properties of Ti-6Al-4V Alloy Formed by SLM[J]. *Journal of Netshape Forming Engineering*, 2022, 14(6): 93-100.
- [4] SURYAWANSHI J, PRASHANTH K G, SCUDINO S, et al. Simultaneous Enhancements of Strength and Toughness in an Al-12Si Alloy Synthesized Using Selective Laser Melting[J]. *Acta Materialia*, 2016, 115: 285-294.
- [5] HOSSEINI S R, AHMADI A. Evaluation of the Effects of Plasma Nitriding Temperature and Time on the Characterisation of Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V Alloy[J]. *Vacuum*, 2013, 87: 30-39.
- [6] KUNČICKÁ L, KOCICH R, LOWE T C. Advances in Metals and Alloys for Joint Replacement[J]. *Progress in Materials Science*, 2017, 88: 232-280.
- [7] OLIVEIRA N T C, GUASTALDI A C. Electrochemical Stability and Corrosion Resistance of Ti-Mo Alloys for Biomedical Applications[J]. *Acta Biomaterialia*, 2009, 5(1): 399-405.
- [8] DONG M, ZHU Y, WANG C, SHAN L, et al. Structure and Tribocorrosion Properties of Duplex Treatment Coatings of TiSiCN/Nitride on Ti6Al4V Alloy[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(9): 12461-12468.
- [9] GALLIANO F, GALVANETTO E, MISCHLER S, et al. Tribocorrosion Behavior of Plasma Nitrided Ti-6Al-4V Alloy in Neutral NaCl Solution[J]. *Surface and Coatings Technology*, 2001, 145(1/2/3): 121-131.
- [10] 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.
- [11] GUSHCHINA M, CARSTENSEN T, MAIER H J, et al. Plasma Nitriding Ti-6Al-4V with the Aid Non-Transmitted Plasma-Arc Using Different Protection Atmosphere[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2020, 30: 694-699.
- [12] BALASUBRAMANIAN K, BRAGADEESVARAN S R, AJAY ADARSH S, et al. Surface Properties of Ti-6Al-4V Alloy Treated by Plasma Ion Nitriding Process[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2021, 45: 957-961.
- [13] ZHANG H, CUI H, MAN C, et al. The Tribocorrosion Resistance of TiN+TiB /TC4 Composite Coatings and the Synergistic Strengthening Effects of Multi-Level Reinforcements[J]. *Corrosion Science*, 2023, 219: 111224.
- [14] ZHANG Hong-wei, MAN Cheng, WANG Li-wei, et al. Different Corrosion Behaviors between α and β Phases of Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V in Fluoride-Containing Solutions: Influence of Alloying Element Al[J]. *Corrosion Science*, 2020, 169: 108605.
- [15] ZHANG Hong-wei, MAN Cheng, DONG Chao-fang, et al. The Corrosion Behavior of Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V Fabricated by Selective Laser Melting in the Artificial Saliva with Different Fluoride Concentrations and pH Values[J]. *Corrosion Science*, 2021, 179: 109097.
- [16] POHRELYUK I M, FEDIRKO V M, TKACHUK O V, et al. Corrosion Resistance of Ti-6Al-4V Alloy with Nitride Coatings in Ringer's Solution[J]. *Corrosion Science*, 2013, 66: 392-398.

(下转第 159 页)