

系统研究不同等离子渗氮温度对Ti-6Al-4V合金显微组织、硬度、耐磨性和腐蚀性能的影响

刘佳琪^{1*}, 尚鸿森², 化朋飞², 邹辉²

¹绍兴文理学院数理信息学院, 浙江 绍兴

²绍兴文理学院机械与电气工程学院, 浙江 绍兴

收稿日期: 2025年1月16日; 录用日期: 2025年2月14日; 发布日期: 2025年2月25日

摘要

本研究对Ti-6Al-4V钛合金(TC4)分别在600°C、700°C和800°C等离子体渗氮处理15小时。以上不同温度对元素分布、相组成、硬度、耐磨性的作用(三种不同工况: 空气; 水; 3.5wt% NaCl溶液)和腐蚀性能进行了深入分析。实验结果表明, 渗氮处理后, 表面形成以Ti₂N和TiN为主的硬质涂层。随着处理温度的逐渐升高, 涂层表面氮含量呈上升趋势, 钛(Ti)、铝(Al)等元素含量相应下降。氮处理后TC4钛合金基体硬度由376.88 HV显著提高到519.88 HV。在一定的渗氮时间下, 随着渗氮温度的升高, 渗氮层的厚度显著增加, 从2.483 μm增加到5.141 μm。随着渗氮温度的升高, 渗氮试样的平均摩擦系数由0.31增加到0.41, 但磨损痕迹逐渐变细变浅。具体而言, TC4合金基体的体积磨损降低了约500倍(从 $2.614 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ 降低到 $5.497 \times 10^{-8} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$)。TC4钛合金的主要磨损机制是磨粒磨损和粘着磨损。此外, 对比不同样品的自腐蚀电流, TC4-700 ($5.157 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$)的耐蚀性能最好, TC4 ($1.910 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$)的耐蚀性能最差。几乎是原来的4倍。这一结果对材料在恶劣环境(如海洋环境)中的应用具有重要意义。

关键词

等离子渗氮, Ti-6Al-4V, 海洋环境, 耐磨性, 耐腐蚀性

Systematic Study on the Roles of Different Plasma Nitriding Temperatures on the Microstructure, Hardness, Wear Resistance and Corrosion Performance of Ti-6Al-4V Alloys

Jiaqi Liu^{1*}, Hongsen Shang², Pengfei Hua², Hui Zou²

*通讯作者。

文章引用: 刘佳琪, 尚鸿森, 化朋飞, 邹辉. 系统研究不同等离子渗氮温度对 Ti-6Al-4V 合金显微组织、硬度、耐磨性和腐蚀性能的影响[J]. 应用物理, 2025, 15(2): 113-126. DOI: 10.12677/app.2025.152012

¹School of Mathematical Information, Shaoxing University, Shaoxing Zhejiang²School of Mechanical and Electrical Engineering, Shaoxing University, Shaoxing ZhejiangReceived: Jan. 16th, 2025; accepted: Feb. 14th, 2025; published: Feb. 25th, 2025

Abstract

In this study, Ti-6Al-4V titanium alloy (TC4) was treated by plasma nitriding at 600°C, 700°C, and 800°C for 15 hours, respectively. The roles of above different temperatures on the element distribution, phase composition, hardness, wear resistance (three different condition: air, water, 3.5wt% NaCl solution) and corrosion performance were in-depth analyzed. The experimental results show that a hard coating consisting primarily of Ti₂N and TiN phases forms on the surface after nitriding treatment. As the treatment temperature gradually rises, the nitrogen content on the coating surface shows an increasing trend, while the content of elements like titanium (Ti) and aluminum (Al) decreases correspondingly. The hardness of the TC4 titanium alloy substrate notably increases from 376.88 HV to 519.88 HV after nitrogen treatment. Under a constant nitriding duration, the gradual increase in nitriding temperature leads to a significant thickening of the nitrated layer, increasing from 2.483 μm to 5.141 μm. With the increase of nitriding temperature, the average friction coefficient of the nitriding sample increased from 0.31 to 0.41, but the wear marks gradually became thinner and shinier. Specifically, the volume wear of the TC4 alloy matrix is reduced by about 500 times (from $2.614 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ to $5.497 \times 10^{-8} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$). The main wear mechanism of TC4 titanium alloy is abrasive wear and adhesive wear. In addition, comparing the self-corrosion currents of different samples, TC4-700 ($5.157 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$) has the best corrosion resistance, and TC4 ($1.910 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$) has the worst corrosion resistance. A nearly fourfold improvement. This result has important implications for the application of materials in harsh environments, such as Marine environments.

Keywords

Plasma Nitriding, Ti-6Al-4V, Marine Environment, Abrasion Resistance, Corrosion Resistance

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

Open Access

1. 引言

Ti-6Al-4V 是一种双相合金，具有密度低、比强度高、生物相容性好、耐腐蚀性好等优点，已广泛应用于航空航天、生物医药、海洋工程等领域[1]-[4]。这些品质使得其具有巨大的市场前景[5]。但钛合金的表面塑性抗剪切性较低，表面氧化物容易剥落，导致耐磨性较差[6] [7]。这限制了钛合金的应用。

钛合金以其独特的性能在海洋环境研究中受到高度重视，适用于各种海洋工程应用[8] [9]。然而，海洋环境中的电解质、溶解氧、海洋生物、静水压力和卤素元素对海洋系统中钛合金部件的安全性和完整性构成了重大威胁，可能危及军舰、潜艇和深海探测器等的运行[10] [11]。Ciszak 等人[12]深入探讨了 NaCl 对 TC4 合金影响的具体机理，研究表明，NaCl 的加入显著加快了 TC4 合金在 NaCl 环境中的腐蚀速率。Liu 等人[13]利用慢应变速率试验成功复制了深海作业中海洋工程设备的环境条件。结果表明，静水压力破坏了钛合金表面的钝化膜，从而加速了钛合金的腐蚀速度。He 等[14]采用离子源辅助磁控溅射在 TC4

表面制备 CrSiN/SiN 纳米多层膜, 研究发现 TC4 在 3.5wt% NaCl 溶液中的腐蚀磨损性能要远差于镀膜样品。因此, 在实际工程中, 通常采用表面改性技术来改善钛合金的表面性能, 以满足特定的使用环境和性能要求。

为了解决 Ti-6Al-4V 合金耐磨性不足、硬度低的问题, 国内外研究人员使用了磁控溅射、激光熔覆、渗氮等多种表面改性方法[15]-[17]。通过选择合适的涂层材料和结构以及合适的表面改性方法可以显著提高材料的耐磨性[18]。虽然磁控溅射和激光熔覆容易控制和沉积高质量薄膜, 但它们在材料选择和高成本设备方面的局限性阻碍了它们的广泛采用。相反, 等离子体氮化工艺因其简单、环保、兼容大规模自动化生产而成为提高合金表面质量的有效方法[19]-[21]。此外, 与传统渗氮技术相比, 等离子体渗氮具有更快的处理速度、更低的成本和更好的效果[22]。

为了获得既坚韧的涂层, 研究人员精心选择了专门针对合金性能缺陷的氮化工艺。Naeem 等[23]对普通碳钢进行了等离子体渗氮处理, 使碳钢的表面硬度、耐磨性和耐腐蚀性得到了显著提高。Liu 等人[24]探讨了脉冲电流、时间和等离子体氮化之间的关系。结果表明, 在不同参数下制备的样品, 随着脉冲电流和渗氮时间的延长, 渗氮层的厚度、硬度和耐磨性均有所增加, 但两者之间存在差异。Zhang 等人[25]研究了偏置电压对 Ti-6Al-4V 钛合金等离子体氮化的影响, 通过对 Ti-6Al-4V 施加 0 V、400 V 和 1100 V 不同的偏置电压, 当偏置电压为 400 V 时, 氮化层最厚(5.30 μm)、最硬(1672 HV)。Hosseini 等人[26]研究了时间和温度对 Ti-6Al-4V 钛合金等离子体氮化的影响, 提高等离子体渗氮温度和渗氮时间均能显著提高合金的组织性能和摩擦学性能。比较温度和时间对渗氮的影响, 发现温度对渗氮的影响更为明显。Farokhzadeh 等[27]采用喷丸强化预处理来改变 Ti-6Al-4V 合金的近表面组织, 然后进行等离子体氮化处理。他们研究了微观结构如何影响氮化, 发现预处理促进氮扩散, 促进氮化动力学, 并导致形成更深的扩散区(50%)和纳米晶 TiN 表层, 最终获得更高的硬度和承载能力。

综上所述, 渗氮温度、持续时间和电压等参数对渗氮效果有显著影响。通过仔细调整这些参数, 可以有效地控制涂层的硬度、摩擦学性能和耐腐蚀性。因此, 本研究对 Ti-6Al-4V 在 600 $^{\circ}\text{C}$ 、700 $^{\circ}\text{C}$ 和 800 $^{\circ}\text{C}$ 的不同温度下进行等离子体渗氮处理。在模拟海水条件下, 对合金的力学性能、耐蚀性和腐蚀磨损性能进行了评价。

2. 试验部分

2.1. 材料和方法

本试验所需钛合金材料成分如表 1 所示。

Table 1. The chemical composition of the Ti-6Al-4V alloy (wt.%)

表 1. Ti-6Al-4V 合金的化学成分(wt.%)

Element	Ti	Al	V	Fe	O	N
Content	Balance	6.32	4.0	0.14	0.18	<0.1

Ti-6Al-4V 样品首先用线切割成尺寸为 20 mm \times 20 mm \times 4 mm 的立方体。随后, 用 240#至 2000#的 SiC 砂纸对表面进行抛光。然后将样品在超声波清洗机中清洗 20 分钟以去除任何污渍, 然后干燥。在 NH_3 气氛下, 分别在 600 $^{\circ}\text{C}$ 、700 $^{\circ}\text{C}$ 和 800 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行氮化, 总时间为 15 小时。其他参数如表 2 所示。为简化说明, 将不同渗氮工艺的样品分别简称为 TC4、TC4-600、TC4-700、TC4-800。

图 1 显示了渗氮的基本步骤。为了防止钛合金因过热速率造成翘曲, 设计了如图 1 所示的十段加热方法, 分别将温度提高到 600、700 和 800 $^{\circ}\text{C}$, 保温时间为 15 h。在保温过程中, 随着辉光放电的持续,

越来越多的气体分子被电离，氮原子均匀地渗透到金属工件的表层，从而获得氮化样品的制备。

Table 2. Processing parameters and plasma nitriding conditions

表 2. 工艺参数及等离子渗氮条件

Sample	Gas	Voltage (V)	Pressure (Pa)	Time (h)	Temperature (°C)
TC4	-	-	-	-	-
TC4-600	NH ₃	700	90	15	600
TC4-700	NH ₃	700	90	15	700
TC4-800	NH ₃	700	90	15	800

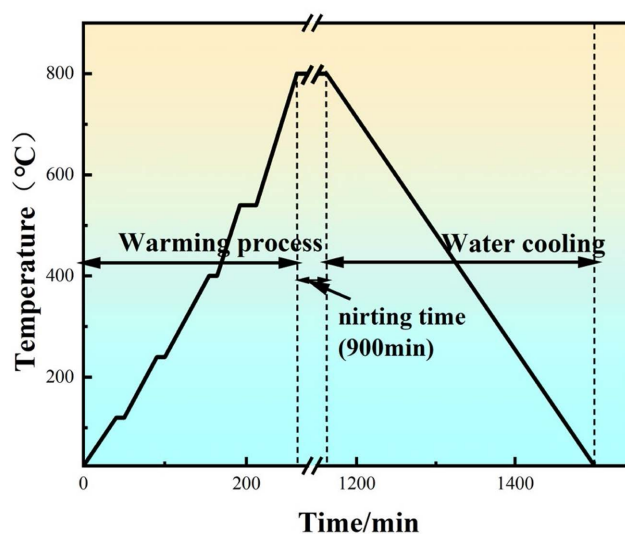


Figure 1. Plasma nitriding process

图 1. 等离子体渗氮过程

2.2. 微观结构表征

用 x 射线衍射仪(XRD; DX-2700BH)在 20°~90°扫描范围内，以 2°/s 的速度扫描涂层的相结构和元素组成。利用能谱仪(SEM)结合扫描电镜(EDS; Sigma300)对镀层的相结构和元素组成进行了分析。

2.3. 机械性能

采用维氏硬度计，施加 1 kg 的载荷，保持 10 秒，测定氮化试样的表面硬度。为保证精度，对每个渗氮试样的硬度分布进行 5 次测量，取平均值。

采用 MFT-EC4000 多功能摩擦磨损试验机，在湿度 40 ± 5%、温度 20 ± 5%、干摩擦、纯水和 3.5wt% NaCl 溶液三种不同环境下进行测试。使用 Al₂O₃ 对磨球试验条件为 5N 载荷(最大接触应力 0.64 Gpa)、2 Hz 频率、往复摩擦距离 5 mm、加载时间 30 分钟。

2.4. 腐蚀磨损和电化学测试

为了防止不同金属接触产生的电位差和电偶腐蚀，同样采用直径为 6 mm 的 Al₂O₃ 陶瓷球作为摩擦副，对离子氮化试样进行了表面摩擦磨损试验，频率为 0.1 Hz，法向载荷为 5 N。体积磨损率的计算 [28]:

$$K = \frac{V}{F \times S} \times 100\% \quad (1)$$

式中, K 为体积磨损率($\text{mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$), V 为磨损体积损失(mm^3), F 为法向载荷(N), S 为滑动距离(m)。

测试步骤如下: 首先, 将样品浸泡在 3.5wt% NaCl 溶液中 1 h, 以稳定开路电位(OCP)。随后进行了三级腐蚀磨损试验: (1) 300 s 的卸载滑动; (2) 在保持 OCP 的情况下, 在 5 N 载荷下进行 1200 s 的往复摩擦磨损试验; (3) 去除载荷后继续滑动 5 min。

电化学腐蚀试验采用 CS350 电化学工作站。样品的工作电极为铂电极($20 \text{ mm} \times 20 \text{ mm} \times 0.1 \text{ mm}$, 纯度 $\geq 99.99\%$), 暴露面积为 1 cm^2 。参比电极为饱和氯化钾甘汞电极(SCE)。每个测试重复三次, 使用 3.5wt% NaCl 溶液作为电解质。电化学腐蚀试验前, 稳定电位 1 h。然后, 在 $-0.4 \text{ V} \sim -0.6 \text{ V}$ 电位范围内, 电位扫描速率 1 mV/s , 在 OCP 下进行动作电位极化测试。通过 Tafel 外推法确定腐蚀电流密度。

3. 结果

图 2 为原始样品和氮处理样品的 XRD 谱图。从图中可以清楚地看出, 未经处理的 TC4 样品表面主要由 Ti 相组成。随着氮化温度的升高, Ti 相的衍射峰强度逐渐减小, 而氮化相的衍射峰强度继续增大。在渗氮初期, 氮化物开始形成, 随着渗氮温度的逐渐升高, Ti_2N 和 TiN 的衍射峰强度显著增大。这一变化清楚地表明, 高温渗氮有助于在 TC4 合金表面产生大量的氮化物, 从而显著提高了表面的力学性能和耐磨性。 TiN 衍射峰强度比值的变化可归因于氮化过程中温度的升高, 使得离子在钛合金表面积聚形成 Ti_2N 的能量增加。一旦钛合金表面离子浓度达到一定水平, 有利于 Ti_2N 向 TiN 的转变。

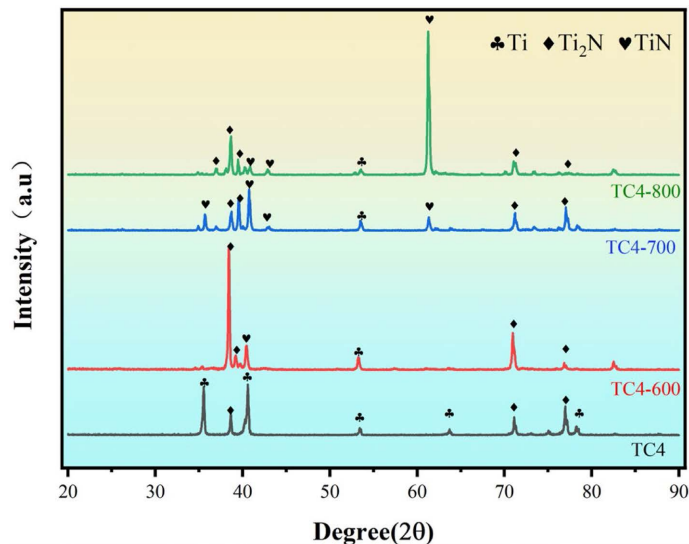


Figure 2. XRD patterns of TC4 under different nitriding temperatures
图 2. 不同渗氮温度下 TC4 的 XRD 谱图

在本研究中, 使用 EDS 对 TC4 和氮化处理后的样品进行了详细的表面元素分析, 其含量如表 3 所示, 并确定了表面存在 Ti, Al 和 N 元素。在其他离子氮化条件相同的情况下, 当离子氮化过程开始时, 由于化学势梯度的影响, TC4 合金内部的 Ti 原子呈现向外扩散的趋势, 合金表面的 Al 原子呈现向内扩散的趋势。氮化温度的升高会导致 N 元素的含量逐渐增加, 而其他元素的含量则相应呈现下降趋势。在未经处理的 TC4 合金基体中, Ti 和 Al 原子是主要成分。这种现象为 Ti 和 N 原子在基体表面的聚集提供了有利条件, 从而促进了以 Ti_2N 和 TiN 相为主的硬层的形成。这一硬层不仅显著提高了材料的表面硬

度, 而且对材料的耐磨损和耐腐蚀性能产生了积极的影响, 从而全面优化了 TC4 合金的表面性能和结构特征[29]。

图 3 为不同渗氮处理试样的截面形貌。可以看出, 在不同的渗氮温度下, 所有样品上都形成了渗氮层, 呈现出明显的层状现象。经统计分析, TC4-600、TC4-700 和 TC4-800 样品的平均渗层厚度分别为 2.483 μm 、4.328 μm 和 5.141 μm , 值得注意的是, 在相同渗氮条件下, 温度与渗层厚度成正比。

Table 3. Analysis of EDS content on the surface of TC4 titanium alloy with different nitriding time

表 3. 不同渗氮时间 TC4 钛合金表面 EDS 元素含量分析

Element(wt%)	TC4	TC4-600	TC4-700	TC4-800
N	1.37	15.65	23.76	24.24
Ti	89.39	76.87	74.44	75.15
Al	8.11	5.92	1.60	0.29
V	1.12	1.56	0.20	0.32

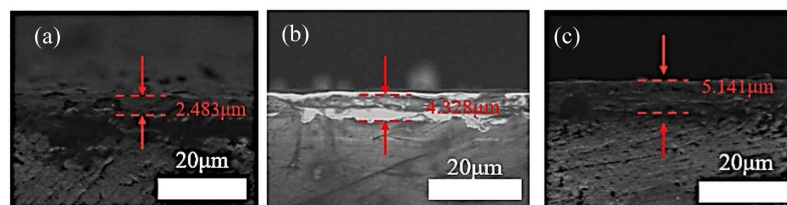


Figure 3. The cross-section morphology diagram of TC4 after ion nitriding: (a) TC4-600; (b) TC4-700; (c) TC4-800

图 3. 离子氮化后 TC4 的截面形貌图: (a) TC4-600; (b) TC4-700; (c) TC4-800

图 4(a)为不同渗氮温度下原始 Ti-6Al-4V 样品和渗氮 Ti-6Al-4V 样品的表面形貌。经过氮化处理后, 所有样品表面均呈现金黄色。在其他条件下, 氮化温度越高, 氮化处理样品表面的金黄色越深。不同渗氮处理后 TC4 合金的硬度分布如图 4(b)所示。从图 4(b)可以明显看出, 渗氮温度对渗氮效果有显著影响。在材料氮化处理中, 温度与氨气电离离子行为、氮化层特性紧密相关。温度升高, 氨气电离产生的离子获能增加, 另一方面, 依物理原理, 在电场等驱动力下, 离子加速度增大, 从电离源向工件表面运动时不断加速。离子抵达工件表面时速度大增, 据动量定理与材料表面相互作用理论, 高动能离子更易深入工件内部, 促使氮化层增厚。从材料微观结构与力学性能关系看, 氮化层增厚使更多氮原子融入工件表面晶格, 显著改变微观组织结构, 提升氮化层硬度。结合图 3 可知, 当温度对渗氮有显著影响时, 温度越高, 渗氮层越厚, 硬度越高。渗氮温度为 800 $^{\circ}\text{C}$ 时效果最明显, 硬度值为 519.48 HV。600 $^{\circ}\text{C}$ 和 700 $^{\circ}\text{C}$ 处理后, 试样的硬度分别提高了 376.88 HV 和 422.1 HV, 但提高幅度较小。这可能是由于氮化温度与氮化层的生长速度有关, 温度在氮化过程中起促进作用。

图 5 为不同条件下 TC4 衬底与氮化试样的摩擦系数曲线及平均摩擦系数直方图。图 5(a)为钛合金与氮化试样在海水中的摩擦曲线。渗氮后的平均摩擦系数高于未处理的 TC4 样品, 这是由于渗氮会使得样品表面变得粗糙所致。摩擦曲线的波动随渗氮温度的升高而减小。TC4 与 TC4-600 的摩擦曲线模式相似, 平均摩擦系数均为 0.31, 说明 600 $^{\circ}\text{C}$ 的渗氮温度对 TC4 钛合金的耐磨性没有显著改善。而 TC4-700 的摩擦系数则呈现先增大后减小的趋势。15 分钟时, TC4-700 和 TC4-800 的摩擦曲线呈现相似的趋势, TC4-700 和 TC4-800 的平均摩擦系数分别为 0.41 和 0.43。氮化处理后试样的摩擦系数增大。这种现象可归因于样品表面形成的微观结构导致的非光滑性, 从而导致固-固接触[30]。此外, 摩擦曲线波动幅度与磨粒之间存在一定的关系。渗氮处理后的试样摩擦曲线波动幅度小于未处理的试样, 这可能是由于渗氮增强

了 TC4 的耐磨性, 导致磨损碎片较少, 说明渗氮对 TC4 的耐磨性有一定的增强作用。

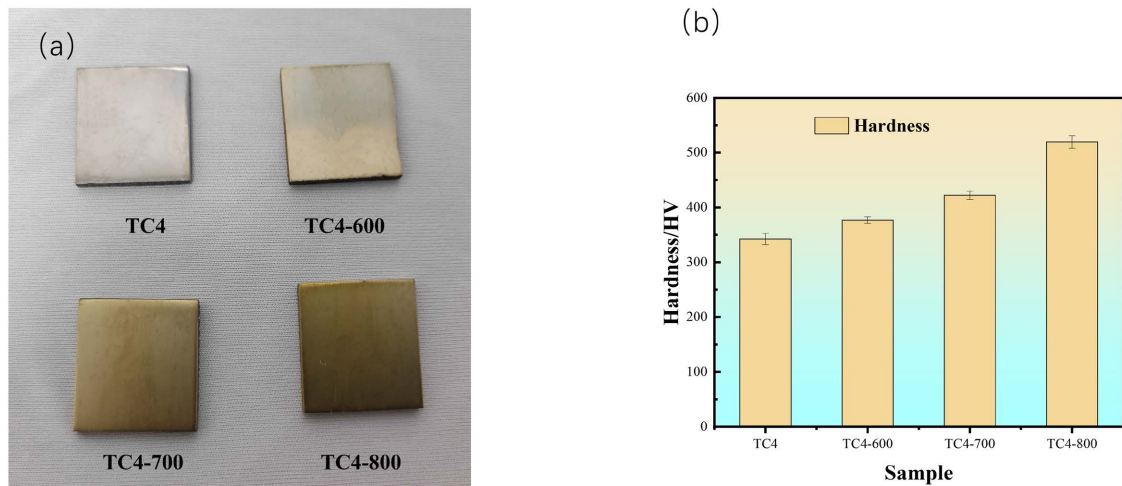


Figure 4. Analysis of TC4 nitriding in different nitriding processes: (a) Titanium alloy samples; (b) Hardness histogram of TC4 with different

图 4. 不同渗氮工艺下 TC4 渗氮分析: (a) 钛合金样品; (b) 不同渗氮工艺下 TC4 硬度直方图

由图 5(b)可以看出, 未经处理和氮化处理的 TC4 钛合金在海水中的平均摩擦系数最小, 在空气中的平均摩擦系数最大。这是由于水分子的润滑作用。在海水中, 主要是因为海水是一种高粘性的液体, 在腐蚀和摩擦的相互作用下, 钝化膜不断形成和破坏的过程发生。这些综合影响导致摩擦系数的更显著差异。在 3.5wt% NaCl 溶液中, 高浓度的氯离子(Cl⁻)充当电解质, 与摩擦过程中形成的钝化层发生反应。这种反应破坏了钝化层的致密结构, 使其更容易去除, 从而降低了摩擦系数[31]。

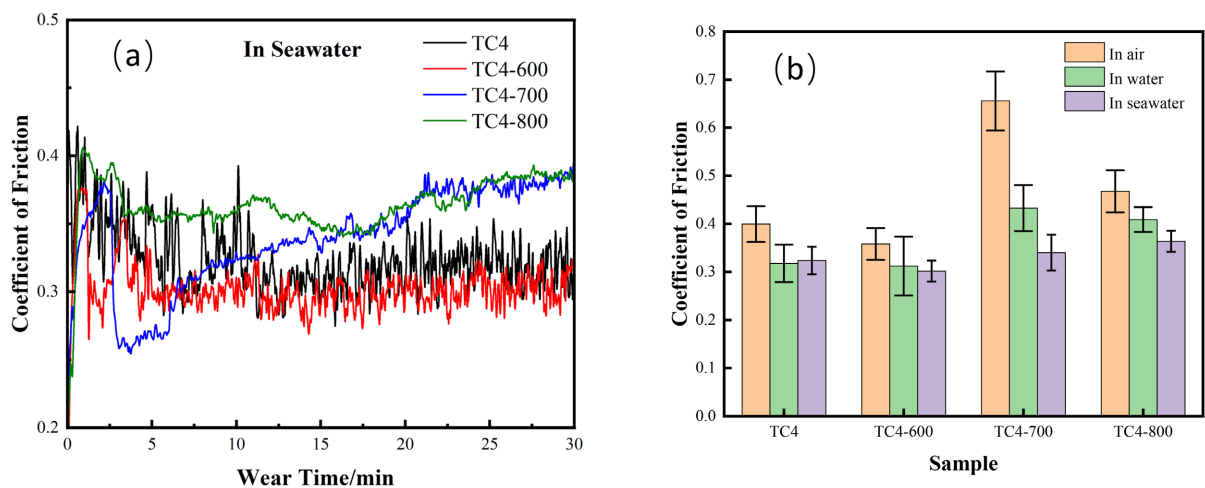


Figure 5. Friction curve and average friction coefficient histogram:(a) Friction curves in seawater; (b) Friction coefficient histogram of the samples

图 5. 摩擦曲线和平均摩擦系数直方图: (a) 海水中摩擦曲线; (b) 试样摩擦系数直方图

图 6 为不同试样在 3.5wt% NaCl 溶液中的磨损轨迹。对这些磨损轨迹的分析表明, 磨损痕迹的宽度和深度显著减少, 表明耐磨性有了实质性的提高。在图 6(a)~(f)中, 在磨损轨迹处可以观察到大量的磨损碎片, 在图 6(g)~(n)中, 由于氮化处理提高了基体的耐磨性, 磨损轨迹处的磨损碎片数量相应减少。这可能是由于

较硬的材料切割到较软的基材表面，产生磨损碎片或颗粒。随着温度的升高，硬脆氮化物(如 TiN 和 Ti₂N)含量逐渐增加，渗氮膜逐渐变厚。随着渗氮温度的进一步升高，TiN 相含量逐渐升高，Ti₂N 含量相对降低，磨损切屑数量减少[32]。此外，大量的磨损屑导致基材表面出现大量的凹槽，这也是磨粒磨损的机理。图 6(g)~(n)中沟槽的减少和轻量化进一步证实了氮化处理减少了 TC4 钛合金摩擦过程中磨损屑的数量。

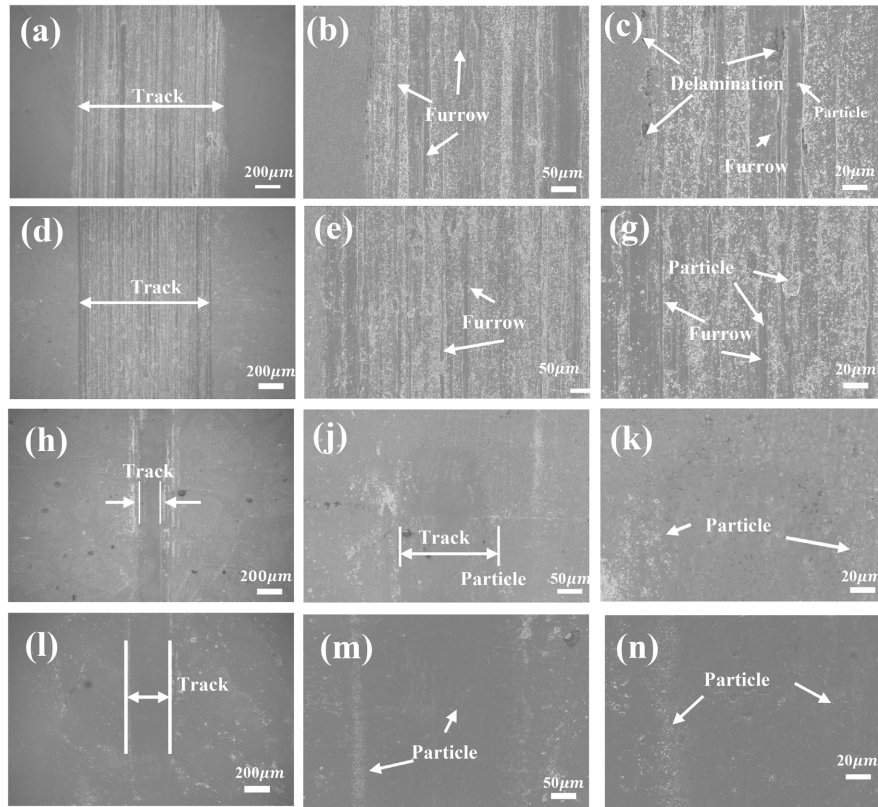


Figure 6. SEM wear morphology of matrix and coating at different magnifications: (a)~(c) TC4; (d)~(g) TC4-600; (h)~(k) TC4-700; (l)~(n) TC4-800

图 6. 不同倍率下基体和涂层的 SEM 磨损形貌: (a)~(c) TC4; (d)~(g) TC4-600; (h)~(k) TC4-700; (l)~(n) TC4-800

图 7 为不同环境下 TC4 基体与渗氮试样的磨损率随渗氮时间的关系。随着渗氮温度的升高，TC4 合金试样的摩擦系数与磨损率总体呈负相关趋势。在 700℃ 时获得最大摩擦系数，最大磨损率为 $2.614 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ 。随着氮化温度的升高，摩擦系数和磨损率逐渐增大，这可能与涂层试样表面形貌的变化有关。随着渗氮温度的升高，试样的摩擦系数增大，这是由于 TiN 对铝的润湿性较差，且试样表面粗糙所致。

根据数据可知，TC4 钛合金基体的体积磨损率约为 $2.614 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ 。渗氮试样在 600℃、700℃ 和 800℃ 的体积磨损率为 $2.052 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ 、 $6.676 \times 10^{-8} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ 和 $5.497 \times 10^{-8} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ 。与 TC4 基体相比，氮化试样的磨损率分别降低约 0.7 倍、400 倍和 500 倍。这一显著改善表明氮化处理能有效提高 TC4 钛合金的耐磨性，且优于未处理的 TC4 基体。

图 8 为原始试样经过氮化处理后的腐蚀磨损开路电位曲线。在实验的第一阶段，每个样品的开路电位保持相对稳定。加载开始后，TC4 基体和 TC4-600 试件的开路电位急剧下降，而 TC4-700 和 TC4-800 试件的开路电位相对稳定。这种开路电位的降低可归因于摩擦过程中试样表面致密钝化膜的破坏[33]。此外，摩擦引起的塑性变形导致基材与海水的接触面积增加，这也是导致开路电位变化的一个因素。值得

注意的是, TC4-700 和 TC4-800 表现出相似的电位变化, 这主要是由于其较厚的氮化物层在磨损阶段起着关键作用。此外, 实验数据表明, 随着滑动的开始, TC4 的开路电位值从 -0.29 V 迅速下降到 -0.52 V 。TC4-600、TC4-700、TC4-800 的开路电位下降幅度较小。结果表明, 渗氮后的样品的耐磨性得到了提高。

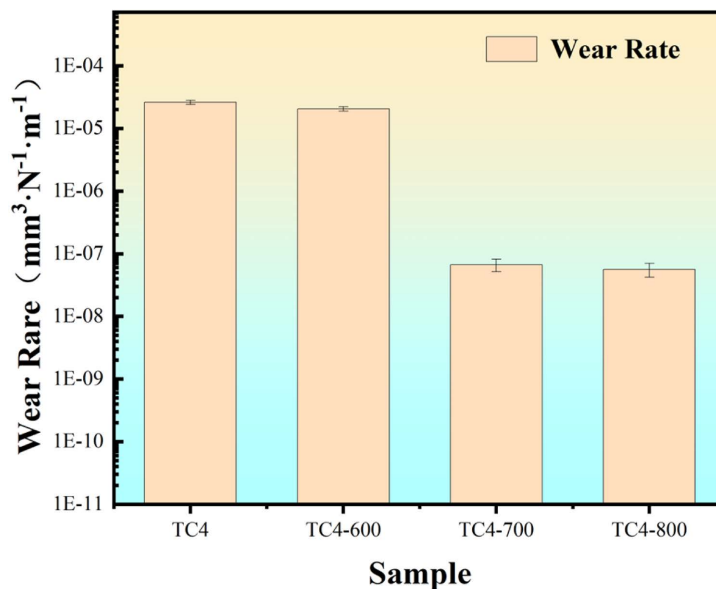


Figure 7. Wear rate of TC4 and different nitriding temperatures

图 7. 不同渗氮温度下 TC4 的磨损率

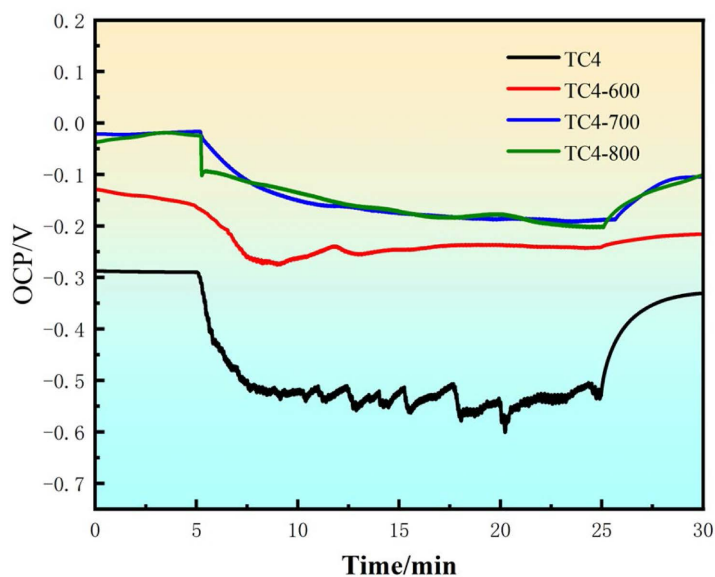


Figure 8. Open circuit potential curves of different samples in corrosion wear

图 8. 不同试样腐蚀磨损时的开路电位曲线

4. 讨论

4.1. 温度对渗氮过程的影响

等离子体氮化(PN)又称辉光离子氮化, 在 PN 工艺开始时, 样品为阴极, 炉壁为阳极, 如图 9 所示,

在两个电极之间施加高压直流电场, NH_3 在强电场作用下电离形成氮氢离子氮氢离子。电离的电子在两电极之间形成等离子体区。同时, 在强电场的作用下, 正离子(N 离子)会高速撞击样品表面, 如图 9(b)所示。

另外, 由于 N 离子的吸附和扩散, N 离子会被吸附在工件表面, 与钛原子反应生成氮化钛等硬质相。温度是影响钛合金渗氮速率的关键因素[34]。在渗氮过程中, 钛合金的相变和组织调整对最终的渗氮效果起着重要的作用。在高温氮化环境中, 随着温度的逐渐升高, 氮化物在钛合金表面的溶解度会增强, 氮原子的扩散速度也会明显加快, 有利于氮化层的快速形成。因此, 在正常情况下, 渗氮层的厚度会随着渗氮温度的升高而呈现增厚的趋势[35]。然而, 必须注意的是, 过高的温度也可能引发钛合金中的相变过程, 如 α -相向 β -相的转变, 这可能对钛合金的整体性能产生不利影响。相反, 在适当的氮化温度下, 钛合金的表面形貌趋于均匀和致密, 这有利于其耐磨损和耐腐蚀。

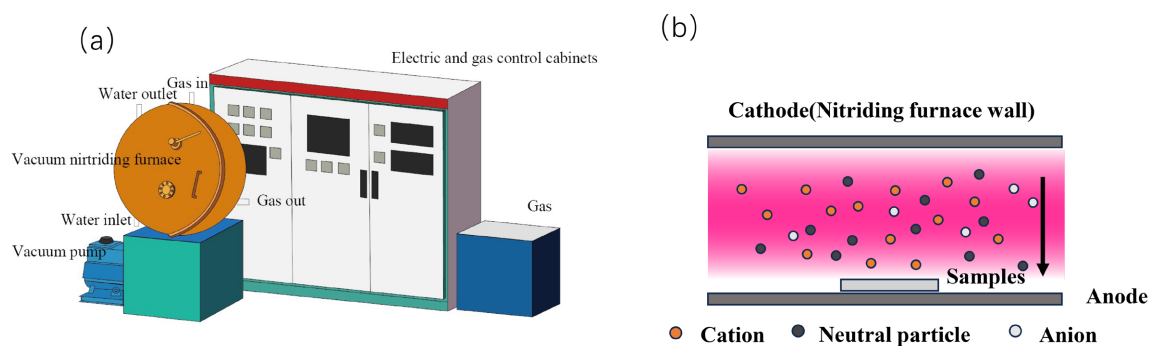


Figure 9. Plasma nitriding equipment and principle: (a) Plasma nitriding equipment; (b) Principle of plasma nitriding
图 9. 等离子体渗氮设备及原理: (a) 等离子体渗氮设备; (b) 等离子体渗氮原理

4.2. 氮化对 TC4 在 3.5wt% NaCl 溶液中耐磨性的影响

不同 TC4 试样在 3.5wt% NaCl 溶液中的磨损形貌不同。与之前的结论相比, 在 3.5wt% NaCl 溶液中摩擦后, 试样表面出现了纵向沟槽和轻微的腐蚀坑, 表明磨损机制包括腐蚀磨损和黏着磨损[36]。在往复摩擦过程中, 磨料表面的氧化膜由于粘附作用在试样表面和摩擦次表面造成明显的沟槽损伤, 表现为磨粒磨损。钛合金基体硬度低, 在磨损状态下发生塑性变形, 表现为黏着磨损。因此, 可以确定试样在海水中的主要磨损机制为黏着磨损、磨粒磨损和腐蚀磨损。随着氮化温度的升高, 磨损痕迹变得光滑平坦, 有较浅的犁痕, 表明存在少量磨损颗粒。这是因为渗氮后形成的高硬度 Ti_2N 和 TiN 是 TC4 合金表面的主要磨损成分, 起着耐磨骨架的作用。金属的耐磨性通常与其表面硬度密切相关; 硬度越高, 磨损后形成的划痕越浅, 相应的磨损率越低, 耐磨性越好。如图 6 所示, 磨损轨迹明显变窄变浅, 说明渗氮后试样的耐磨性有了明显提高。此外, 在图 6 中, 可以观察到较浅的凹槽和一些磨粒, 表明磨损机制主要转向轻度磨粒磨损和粘着磨损。

4.3. 渗氮对 TC4 在 3.5wt% NaCl 溶液中耐蚀性能的影响

图 10 为原始 TC4 合金和渗氮试样在 3.5wt% NaCl 溶液中的动电位极化曲线。从图 10 的分析可以看出, TC4-600、TC4-700 和 TC4-800 的极化曲线相似, 说明所有的渗氮样品表面都成功形成了一层氮化膜。根据表 4 比较各试样的自腐蚀电流时, 大小关系为: $\text{TC4-700} < \text{TC4-600} < \text{TC4-800} < \text{TC4}$ 。根据电化学原理, 自腐蚀电流的大小与材料的耐腐蚀性成反比, 电流越小, 耐腐蚀性越强。由此可以推断, TC4-700 的耐腐蚀性最好, 未经处理的 TC4 合金的耐腐蚀性最差。同时发现样品的自腐蚀电流与渗氮温度之间存在一定的关系。在渗氮过程中, 首先在钛合金表面形成 Ti_2N 相, 随着氮浓度的增加, Ti_2N 相转变为更稳

定的 TiN 相。同时, 渗氮温度也会影响渗氮层的厚度。当渗氮层达到一定厚度时, 其对腐蚀介质的阻断作用更为显著, 因此通过减小自腐蚀电流而突然增加 TC4-800 的自腐蚀电流可能受到表面粗糙度的影响[37]。

TC4 钛合金在海洋环境中的腐蚀机理是一个复杂的过程, 涉及被动膜的形成与保护、环境因素的影响、生物腐蚀、电化学腐蚀等多个方面。在海洋环境中, TC4 钛合金在其表面迅速形成致密的 TiO_2 钝化膜。该钝化膜具有优异的耐腐蚀性能, 能有效隔离海水中的腐蚀介质与钛合金基体的直接接触, 是 TC4 钛合金耐海洋腐蚀的关键因素。但海水中氯离子、溶解氧、静水压力、pH 值、流速等因素的存在会影响钝化膜的稳定性和密度, 加速钛合金的点蚀和缝隙腐蚀过程。此外, 当钛合金与其他金属接触时, 可能会发生电偶腐蚀。为了有效防止 TC4 钛合金在海洋环境中的腐蚀失效, 需要采取一系列防护措施, 如图 11 所示。因此, 我们采用等离子体渗氮炉对 TC4 钛合金进行渗氮处理。选用 NH_3 作为主要氮源。在低压环境下, NH_3 通过辉光放电电离。然后, 在电场作用下, 电离离子加速撞击 TC4 合金表面, 形成致密的氮化 TiN 层。

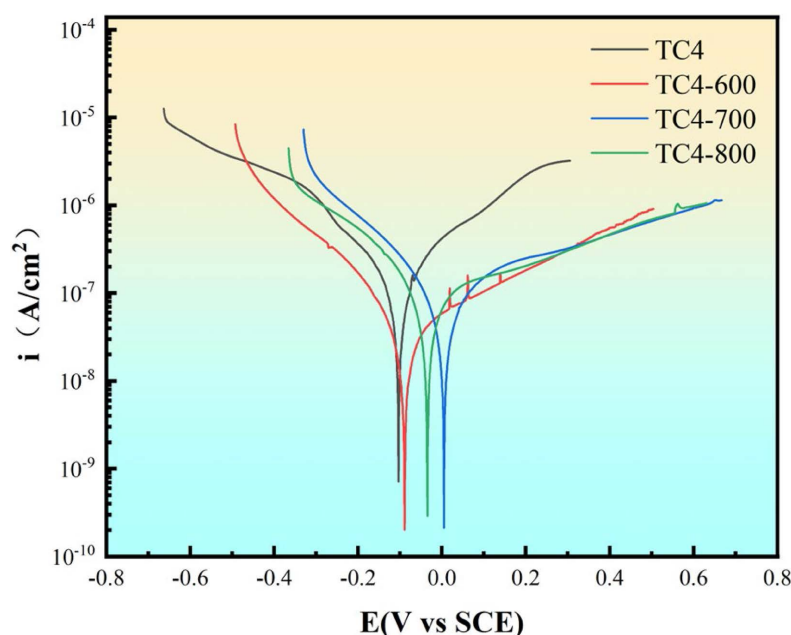


Figure 10. Potentiodynamic polarization curve of untreated Ti-6Al-4V alloy and nitriding sample in 3.5wt% NaCl
图 10. 未处理 Ti-6Al-4V 合金和渗氮试样在 3.5wt% NaCl 溶液中的动电位极化曲线

Table 4. I_{corr} and E_{corr} for different samples

表 4. 不同样品的 I_{corr} 和 E_{corr}

Sample	I_{corr} (A/cm^2)	E_{corr} (V)
TC4	1.910×10^{-7}	-0.104
TC4-600	5.990×10^{-8}	-0.089
TC4-700	5.157×10^{-8}	-0.034
TC4-800	8.413×10^{-8}	0.005

在一定范围内, 随着温度的升高, 钛合金中氮原子的扩散速度加快, 氮化层的形成速度也随之加快。研究表明, 氮化层厚度与温度呈正相关, 表明在较高的温度下, 可以在较短的时间内获得较厚的氮化层。然而, 过高的温度会破坏氮化层的结构。适当的渗氮温度可以显著提高钛合金的耐蚀性, 但过高的温度

会导致渗氮层出现缺陷, 从而降低其耐腐蚀性, 如 TC4-800。因此, 适当的工艺参数对获得较好的渗氮效果有积极的影响。

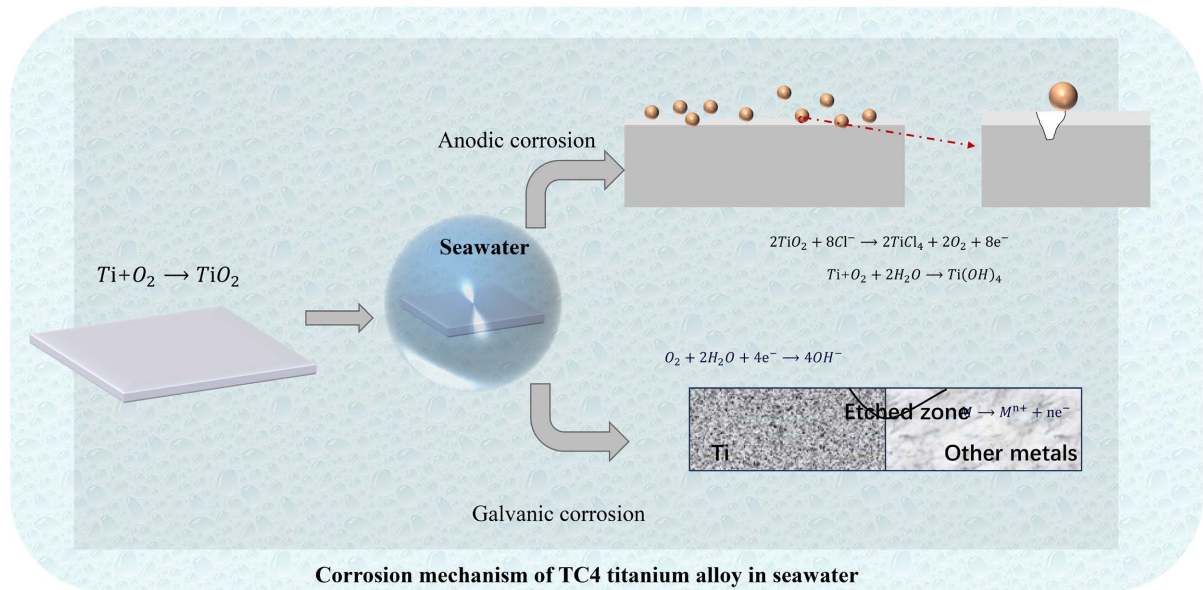


Figure 11. Corrosion mechanism of titanium alloy in seawater

图 11. 钛合金在海水中的腐蚀机理

5. 结论

在本研究中, 研究了等离子体氮化对 Ti-6Al-4V 合金在海洋极端环境下耐磨性的影响。研究了不同温度等离子体渗氮处理后 Ti-6Al-4V 基体的磨粒行为, 得出以下主要结论:

随渗氮温度升高, 试样表面硬度、渗氮层厚度增加, 涂层从 Ti_2N 相转为 TiN 相。

未氮化合金磨损严重, 氮化后磨损减轻, 耐磨性提高。

渗氮后 TC4-700 自腐蚀电流密度约为未处理的 4 倍, 氮化样品耐蚀性提升。

模拟海水环境下, 氮化钛合金耐磨性显著提高, TiN 涂层使 TC4-600 等开路电位降幅小于 TC4。

参考文献

- [1] 谢峰, 马亮, 刘玉磊, 等. 双相钛合金 Ti-6Al-4V 微观组织特征的定量表征方法[J]. 机械工程学报, 2021, 57(12): 217-225.
- [2] Subramanian, M.K., Veeman, D., Nallathambhi, S.S. and Thanigainathan, S. (2022) Gas Tungsten Arc Welding of Ti-6Al-4V Sheet for Pressure Vessels Used in Aerospace Application: A Detailed Characterization of Weldment. *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, **200**, Article ID: 104787. <https://doi.org/10.1016/j.ijpvp.2022.104787>
- [3] 张祥, 马小刚, 张亮, 等. 脱合金法在 TC4 钛合金磁粒研磨光整加工中的应用[J]. 中国表面工程, 2023, 36(2): 189-199.
- [4] Pei, W., Xie, Z., Wang, J., Pei, X., Zhang, Q. and Liu, J. (2024) Tribocorrosion Performance of TC4 Anodized/Carbon Fiber Composite in Marine Environment. *Journal of Materials Research and Technology*, **32**, 762-773. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2024.07.216>
- [5] 牛岫, 于长洋, 明平美, 等. 基于 NaCl 溶液的射流电解微铣削加工 Ti-6Al-4V 试验研究[J]. 航空制造技术, 2024, 67(9): 37-43.
- [6] Dong, H. and Bell, T. (2000) Enhanced Wear Resistance of Titanium Surfaces by a New Thermal Oxidation Treatment. *Wear*, **238**, 131-137. [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(99\)00359-2](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(99)00359-2)
- [7] 耿明睿, 陈皎, 杨竹芳, 等. TC4 钛合金表面冲蚀损伤机理的砂尘粒径依赖效应[J]. 中国表面工程, 2018, 31(3):

- 17-26.
- [8] Handzlik, P. and Fitzner, K. (2013) Corrosion Resistance of Ti and Ti-Pd Alloy in Phosphate Buffered Saline Solutions with and without H₂O₂ Addition. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **23**, 866-875. [https://doi.org/10.1016/s1003-6326\(13\)62541-8](https://doi.org/10.1016/s1003-6326(13)62541-8)
- [9] Amaya-Vazquez, M.R., Sánchez-Amaya, J.M., Boukha, Z. and Botana, F.J. (2012) Microstructure, Microhardness and Corrosion Resistance of Remelted Tig2 and Ti6Al4V by a High Power Diode Laser. *Corrosion Science*, **56**, 36-48. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.11.006>
- [10] 李永华, 张文旭, 陈小龙, 等. 海洋工程用钛合金研究与应用现状[J]. 钛工业进展, 2022, 39(1): 43-48.
- [11] 代燕, 吴旋, 杨峰, 等. TC6 钛合金渗碳层在不同介质环境中的腐蚀磨损性能[J]. 中国表面工程, 2020, 33(2): 47-56.
- [12] Ciszak, C., Popa, I., Brossard, J., Monceau, D. and Chevalier, S. (2016) NaCl Induced Corrosion of Ti-6Al-4V Alloy at High Temperature. *Corrosion Science*, **110**, 91-104. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.04.016>
- [13] Liu, R., Cui, Y., Liu, L., Zhang, B. and Wang, F. (2020) A Primary Study of the Effect of Hydrostatic Pressure on Stress Corrosion Cracking of Ti-6Al-4V Alloy in 3.5% NaCl Solution. *Corrosion Science*, **165**, Article ID: 108402. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.108402>
- [14] 何倩, 孙德恩, 曾宪光. TC4 钛合金表面沉积 CrSiN/SiN 纳米多层膜在 3.5%NaCl 溶液中的腐蚀磨损性能[J]. 中国表面工程, 2018, 31(1): 74-80.
- [15] Arbex, A.A., Reis, L., Almeida, G.F.C., Merij, A.C., Massi, M. and Couto, A.A. (2023) Cracking Failure Analysis Due to Fatigue of the Ti-6Al-4V Alloy Coated with SiC Layer and Cr Interlayer Deposited by Magnetron Sputtering. *Engineering Failure Analysis*, **150**, Article ID: 107325. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2023.107325>
- [16] Ren, Z.Y., Hu, Y.L., Tong, Y., Cai, Z.H., Liu, J., Wang, H.D., et al. (2023) Wear-Resistant NbMoTaWTi High Entropy Alloy Coating Prepared by Laser Cladding on TC4 Titanium Alloy. *Tribology International*, **182**, Article ID: 108366. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2023.108366>
- [17] Gushchina, M., Carstensen, T., Maier, H.J. and Hassel, T. (2020) Plasma Nitriding Ti-6Al-4V with the Aid Non-Transmitted Plasma-Arc Using Different Protection Atmosphere. *Materials Today: Proceedings*, **30**, 694-699. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.01.524>
- [18] Martini, C. and Ceschini, L. (2011) A Comparative Study of the Tribological Behaviour of PVD Coatings on the Ti-6Al-4V Alloy. *Tribology International*, **44**, 297-308. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2010.10.031>
- [19] 闫鹏庆, 卢文壮, 刘森, 等. TC4 钛合金直流液相等离子体法强化层的生长[J]. 中国表面工程, 2015, 28(6): 55-61.
- [20] Xiang, D., Liu, Y., Yu, T., Wang, D., Leng, X., Wang, K., et al. (2024) Review on Wear Resistance of Laser Cladding High-Entropy Alloy Coatings. *Journal of Materials Research and Technology*, **28**, 911-934. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.11.138>
- [21] Gao, K., Zhang, Y., Yi, J., Dong, F. and Chen, P. (2024) Overview of Surface Modification Techniques for Titanium Alloys in Modern Material Science: A Comprehensive Analysis. *Coatings*, **14**, Article 148. <https://doi.org/10.3390/coatings14010148>
- [22] Li, Y., Zhou, Z., Yi, X., Yan, J., Xiu, J., Fang, D., et al. (2023) Improved Seawater Corrosion Resistance of Electron Beam Melting Ti6Al4V Titanium Alloy by Plasma Nitriding. *Vacuum*, **216**, Article ID: 112463. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2023.112463>
- [23] Naeem, M., Qadeer, M., Mujahid, Z., Rehman, N.U., Díaz-Guillén, J.C., Sousa, R.R.M., et al. (2023) Time-Resolved Plasma Diagnostics of Cathodic Cage Plasma Nitriding System with Variable Pulsed Duty Cycle and Surface Modification of Plain Carbon Steel. *Surface and Coatings Technology*, **464**, Article ID: 129542. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2023.129542>
- [24] Liu, J., Wang, Z., Ye, Z., Jin, W., Chen, Z., Hu, Y., et al. (2024) Improved Dry Sliding Wear Behavior of TA1 Titanium by Low-Temperature Plasma Nitriding by CCPN Method. *Vacuum*, **221**, Article ID: 112945. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2023.112945>
- [25] Zhang, C., Wen, K. and Gao, Y. (2024) Influence of Screen Height and Bias Voltage on the Active Screen Plasma Nitriding of Shot-Peened Ti-6Al-4V Titanium Alloy. *Surface and Coatings Technology*, **477**, Article ID: 130381. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2024.130381>
- [26] Hosseini, S.R. and Ahmadi, A. (2013) Evaluation of the Effects of Plasma Nitriding Temperature and Time on the Characterisation of Ti6Al4V Alloy. *Vacuum*, **87**, 30-39. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2012.06.008>
- [27] Farokhzadeh, K., Qian, J. and Edrisy, A. (2014) Effect of SPD Surface Layer on Plasma Nitriding of Ti-6Al-4V Alloy. *Materials Science and Engineering: A*, **589**, 199-208. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2013.09.077>
- [28] Zhang, J., Li, S., Lu, C., Sun, C., Pu, S., Xue, Q., et al. (2019) Anti-Wear Titanium Carbide Coating on Low-Carbon

- Steel by Thermo-Reactive Diffusion. *Surface and Coatings Technology*, **364**, 265-272. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.02.085>
- [29] Zhang, J., Yuan, H., Zheng, X., Tu, Y., Ran, X., Wang, W., *et al.* (2024) Preparation and Wear Resistance of B-Al Co-Permeation Layers on TC4 Titanium Alloy Surface. *Materials Today Communications*, **39**, Article ID: 108697. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2024.108697>
- [30] Shan, L., Wang, Y., Li, J., Jiang, X. and Chen, J. (2015) Improving Tribological Performance of CrN Coatings in Seawater by Structure Design. *Tribology International*, **82**, 78-88. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2014.10.006>
- [31] Shan, L., Wang, Y., Li, J., Li, H., Wu, X. and Chen, J. (2013) Tribological Behaviours of PVD Tin and TiCn Coatings in Artificial Seawater. *Surface and Coatings Technology*, **226**, 40-50. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.03.034>
- [32] Rossi, M.C., Bazaglia Kuroda, P.A., Solano de Almeida, L., Rossino, L.S. and Moreira Afonso, C.R. (2023) A Detailed Analysis of the Structural, Morphological Characteristics and Micro-Abrasive Wear Behavior of Nitrided Layer Produced in A (CP-Ti), $\alpha + \beta$ (Ti-6Al-4V), and B (TNZ33) Type Ti Alloys. *Journal of Materials Research and Technology*, **27**, 2399-2412. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.10.109>
- [33] Fu, Y., Zhou, F., Wang, Q., Zhang, M. and Zhou, Z. (2020) Electrochemical and Tribocorrosion Performances of Crmo-sic Coating on Ti-6Al-4V Titanium Alloy in Artificial Seawater. *Corrosion Science*, **165**, Article ID: 108385. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.108385>
- [34] Travessa, D.N., Guedes, G.V.B., de Oliveira, A.C., Silva Sobrinho, A.S.D., Roche, V. and Jorge, A.M. (2022) Corrosion Performance of the Biocompatible β -Ti12Mo6Zr2Fe Alloy Submitted to Laser and Plasma-Nitriding Surface Modifications. *Corrosion Science*, **209**, Article ID: 110740. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2022.110740>
- [35] Mayeur, J.R. and McDowell, D.L. (2007) A Three-Dimensional Crystal Plasticity Model for Duplex Ti-6Al-4V. *International Journal of Plasticity*, **23**, 1457-1485. <https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2006.11.006>
- [36] She, D., Yue, W., Fu, Z., Wang, C., Yang, X. and Liu, J. (2015) Effects of Nitriding Temperature on Microstructures and Vacuum Tribological Properties of Plasma-Nitrided Titanium. *Surface and Coatings Technology*, **264**, 32-40. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.01.029>
- [37] Gai, X., Liu, R., Bai, Y., Li, S., Yang, Y., Wang, S., *et al.* (2022) Electrochemical Behavior of Open-Cellular Structured Ti-6Al-4V Alloy Fabricated by Electron Beam Melting in Simulated Physiological Fluid: The Significance of Pore Characteristics. *Journal of Materials Science & Technology*, **97**, 272-282. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2021.05.024>