

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2025.10.006

电压对 Ti15-Mo 合金液相等离子体 电解碳氮共渗膜层的影响

范兴平^{1*}, 范维², 魏弦³, 吴国洋¹, 王海波¹

(1. 攀枝花学院 钒钛学院, 四川 攀枝花 617000; 2. 攀枝花学院 图书馆, 四川 攀枝花 617000;
3. 攀枝花学院 智能制造学院, 四川 攀枝花 617000)

摘要: 采用脉冲电源在不同电压下对 Ti15-Mo 合金材料表面进行液相等离子体电解试验, 研究电压对含 Ti(C, N) 等物相的陶瓷氧化膜生长的影响。结果表明, 随着处理电压的增大, 样品表面形貌的孔洞数量和尺寸发生明显的变化。其中 350 V 高电压下, 试样表面产生裂纹和尺寸较大的凹坑; 渗层厚度随处理电压的增大而增大, 厚度最大可达约 100 μm ; 而膜层的硬度随着电压的升高, 呈现先升高后降低的趋势, 当电压上升至 300 V 时, 试样平均硬度达到最大值 1805.35 HV, 约为基材的 4.7 倍, Ti15-Mo 合金经液相等离子体处理后, 耐蚀性会提升, 但电压过高时所制备的涂层耐蚀性会有所降低。

关键词: 液相等离子体; 钛合金; Ti(C, N); 电压

中图分类号: TG146.2+3

文献标识码: A

Effect of voltage on the carbon nitrogen co-diffusion film layer of Ti15-Mo alloy by liquid phase plasma electrolysis

Fan Xingping^{1*}, Fan Wei², Wei Xian³, Wu Guoyang¹, Wang Haibo¹

(1. School of Vanadium and Titanium, Panzhihua University, Panzhihua 617000, China; 2. Panzhihua University Library, Panzhihua University, Panzhihua 617000, China; 3. School of Intelligent Manufacturing, Panzhihua University, Panzhihua 617000, China)

Abstract: Liquid phase plasma electrolysis experiments were conducted on the surface of Ti15 Mo alloy material using a pulse power supply at different voltages to investigate the effect of voltage on the growth of ceramic oxide films containing Ti (C, N) and other phases. The results indicate that with the increase of processing voltage, the number and size of pores on the surface of the sample undergo significant changes. At a high voltage of 350 V, cracks and larger pits appear on the surface of the sample. The thickness of the infiltration layer increases with the increase of processing voltage, and the maximum thickness can reach about 100 μm ; The hardness of the film layer shows a trend of first increasing and then decreasing with the increase of voltage. When the voltage rises to 300 V, the average hardness of the

收稿日期: 2024-07-25

修回日期: 2024-11-10

通信作者: 范兴平(1979—), 男, 博士, 教授, 研究方向为材料表面改性, email: fanxingping123@163.com

基金项目: 攀枝花市指导性科技计划项目(2021ZD-G-11); 钛合金先进制造技术四川省高等学校工程研究中心开放课题(TM-2024-Y-01)

引用信息: 范兴平, 范维, 魏弦, 等. 电压对 Ti15-Mo 合金液相等离子体电解碳氮共渗膜层的影响[J]. 电镀与精饰, 2025, 47(10): 39-44.

Fan Xingping, Fan Wei, Wei Xian, et al. Effect of voltage on the carbon nitrogen co-diffusion film layer of Ti15-Mo alloy by liquid phase plasma electrolysis[J]. Plating and Finishing, 2025, 47(10): 39-44.

sample reaches the maximum value of 1 805.35 HV, which is about 4.7 times that of the substrate. After liquid-phase plasma treatment, the corrosion resistance of Ti15 Mo alloy will be improved, but the corrosion resistance of the coating prepared under high voltage will be reduced.

Keywords: liquid plasma; titanium alloy; Ti(C, N); voltage

钛及钛合金具有比强度高、耐蚀性好、生物相容性好等优点,已被广泛应用于航空航天和医疗领域^[1-2]。目前临床常用的医用钛合金材料Ti-6Al-4V(110~130 GPa)的弹性模量远高于人骨(10~30 GPa)^[3],易引起应力屏蔽效应,导致植入物的松动和脱落,不利于人骨的生长愈合,且无法满足长期使用的要求。与其它钛合金相比, β 型钛合金(40~80 GPa)具有更低的弹性模量,更接近人骨的弹性模量,并且具有更好的生物相容性,有望在人体环境中表现出更加优异的抗腐蚀性能。

其中,二元Ti-15Mo(TB11)合金具有无毒,弹性模量小等优点,在植入人体时可有效避免Al、V等元素对人体的潜在毒性和应力屏蔽效应,且Mo作为人类必需的微量元素,其低于8.5 $\mu\text{g/L}$ 无毒^[4],并有助于人体内的酸碱平衡,通常被用作生物医学植入物的主要成分。因此Ti-15Mo合金成为现在的研究热点^[5]。对钛合金植入物进行表面改性,提高钛合金的耐磨性、耐腐蚀性、生物活性以及表面的细胞增殖和黏附能力等,能够在一定程度上缩短骨愈合时间,加速骨组织形成和骨结合,提高临床治疗成功率^[6],是医用钛合金重要的研究方向。例如,Danışman Ş等^[7]通过反应性磁控溅射方法在以Ti-6Al-4V合金为种植体的材料上沉积了TiN、TiAlN、TiCN涂层。结果表明,有涂层的合金的耐磨性得到了明显改善,延长了Ti-6Al-4V合金在人体内的使用寿命。Li等^[8]采用微弧氧化(MAO)技术,在钛合金材料表面的微弧氧化涂层中引入了对骨重建有益的钙(Ca)和锶(Sr)元素,所形成的分层结构具有高度的多孔性和超亲水性,对人骨髓间充质干细胞的增殖与成骨分化具有良好的促进作用。Tang等^[9]通过微弧氧化与水热反应相结合,在钛合金材料表面制备了BaTiO₃涂层。

在众多表面改性技术中,液相等离子体强化技术也逐渐受到关注。采用液相等离子体强化技术,可在钛合金表面制备Ti(C, N)类渗层,该类硬质膜相较未处理的工件表面具有较高的硬度、良好的耐磨性以及耐腐蚀性,极大的扩大了材料的应用范围、延长了材料的使用寿命^[10]。而且,液相等离子体强化技术相比于常见的钛合金表面碳氮化技术(如物

理气相沉积、化学气相沉积、离子注入等),具有效率高、成本低、处理工艺简单和适用范围广等优点^[11],决定了其可以作为钛合金改性的方法之一。其中,电解液体系条件对液相等离子体强化处理至关重要。为此,不少学者对不同电解液体系进行了相关研究,如黄敏^[12]利用液相等离子电解技术在含C、N元素的电解液中对Ti-6Al-4V进行表面处理可以得到耐磨与耐蚀性能良好的Ti(C, N)渗层。Basnet等^[13]在由甲酰胺、氯化钾、去离子水组成的电解液体系中,通过液相等离子体碳氮共渗技术(PECN)法,在TC21钛合金表面制备了出厚3~5 μm 的多孔状碳氮渗层。研究表明,电解液体系中碳氮有机物的含量增加有助于渗层的形成。Huang等^[14]在含甲酰胺、硝酸钙和磷酸二氢钠的电解液中,采用等离子体电解渗(PES)和电化学沉积(ED)一步合成了羟基磷灰石(HA)-Ti(C, N)-TiO₂复合涂层。Chitsaz-Khoyi等^[15]采用PECN法,在钛镍合金表面制备了Ti(C, N)膜层。此外,采用液相等离子技术对钛合金表面改性时,电参数对表面膜层组织和形貌的也有重要影响。在液相等离子体强化处理过程中,随着等离子体放电时间的延长,试样表面在放电作用下形成大小不一的凹坑,边缘有重熔并向外喷发的痕迹,这是等离子体电解沉积层表面形貌的典型特征^[16]。研究表明,工艺参数的合理选择是液相等离子体强化过程最为关键的一步,渗层的厚度、渗层粗糙度、形貌及硬度等均有影响^[11, 17-18],夏璐等^[19]采用液相等离子电解技术在阴极对Ti-6Al-4V合金进行表面改性处理,当处理电压过高时,试样表面的渗层发生剥落,使得试样表面性能下降。胡宗纯等^[20]指出,由于钛合金试样表面等离子体放电的局部高温会引起重熔现象,实验结束时的快速冷却试样表面会产生裂纹。因此,确定合理的处理电压、时间等工艺参数,对于获得性能优异的渗层具有重要意义。

鉴于采用液相等离子体强化技术在钛合金表面制备膜层易产生上述的剥落及裂纹等缺陷问题,本文对液相等离子体强化法在Ti-15Mo合金表面制备碳氮共渗层进行了研究,通过调节氧化电压制备了不同类别的试样,分析碳氮共渗层的微观组织,探究电参数对渗层组织与性能的影响,以提高其表

面硬度及耐蚀性等性能, 获得Ti-15Mo合金表面强化层的最佳工艺参数。

1 材料与方法

试验采用 β 型Ti-15Mo合金为基体材料, 将其切割成 $\Phi 10\text{ mm}\times 3\text{ mm}$ 的圆片。用180#、320#、600#、800#和1000#砂纸对试样表面进行逐级打磨, 然后使用抛光膏和抛光机将试样表面抛光至镜面, 使用无水乙醇和去离子水对基体进行超声清洗各5 min, 取出后在室温下晾干备用。

共渗处理条件及参数为: 电解液组分为5 g氯化钾、200 mL甲酰胺及50 mL去离子水, 室温条件下, 采用WYK-6005K型直流电源进行微弧氧化处理, 在恒压工作模式下频率设置为2 000 Hz, 占空比设置为80%, 处理时间为6 min, 处理电压为200、250、300和350 V。将实验分组进行液相等离子强化处理, 将处理完后的试样进行冲洗, 晾干后备用。

液相等离子体电解渗后, 用镶嵌料镶嵌试样, 再对试样截面进行打磨抛光, 用5% HF、10% HNO_3 的腐蚀液腐蚀试样截面组织; 利用Sigma 500型扫描电子显微镜(SEM)观察试样表面及截面; SZX-10型金相显微镜观察改性层的截面形貌及厚度; 利用D8-Advance型X射线衍射仪(XRD)分析液相等离子体碳氮共渗的相组成; 使用HV-1000STA显微硬度计测量试样的显微硬度, 试验载荷为200 Gf, 加载时间为15 s, 采用CHI660E型电化学工作站和三电极测试体系测试试样的极化曲线, 工作电极在所制备的试样, 参比电极为Ag/AgCl电极, 辅助电极为惰性的铂电极, 扫描速率为5 mV/s, 腐蚀介质为3.5%的NaCl溶液, 测试温度为30 $^{\circ}\text{C}$, 扫描电位范围为-3.0~3.0 V。

2 结果与分析

2.1 渗层的表面形貌分析

图1为采用液相等离子体强化实验, 在处理时间为6 min, 工作电压分别为200、250、300和350 V条件下获得的试样的表面形貌。经过处理后的试样表面出现的凸起和凹坑的尺寸和数量变化更为明显。其中, 当处理电压上升至350 V时, 试样表面形成了多重凹坑和较浅的裂纹, 微孔孔径明显增大, 表面起伏增加, 表面变得更为粗糙。这是由于电压过高造成试样表面开始出现大面积的熔化, 说明在其他条件相同的情况下, 350 V的脉冲电压过高, 应该选择较低的电压对试样进行液相等离子体强化

处理。电压的上升虽然为碳氮原子的扩散提供了更高的温度, 但也加剧了试样表面的熔化。因此, 选择合适的处理电压有利于制备性能优良的渗层。

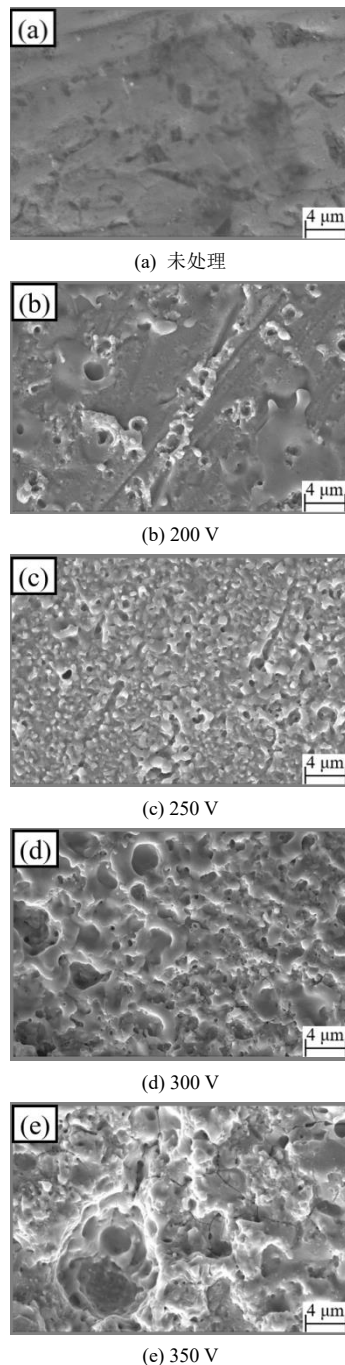


图 1 不同处理电压下处理得到的试样表面形貌

Fig.1 Surface morphology of the samples under different treatment voltages

2.2 渗层的物相分析

为了分析处理电压对渗层微观组织的影响, 将经过不同工作电压处理后的试样与未处理过的试样进行XRD物相分析。从图2中可以看出, 不同工作

电压下得到的试样衍射图谱和不同处理时间得到的衍射图谱类似, 渗层的主要物相主要是由Ti、Ti(C, N)、TiO₂、TiC、TiN及Mo₂C组成。将350 V处理电压下的试样和200 V电压下的试样进行对比, Ti(C, N)的衍射峰明显增强, 2θ 为71.1°碳氮原子的渗入量明显增加。经分析, Ti(C, N)在(101)和(311)方向上的衍射峰最强, 说明在350 V电压下形成的Ti(C, N)在(101)和(311)方向上具有很强的择优取向^[15]。这一结果说明, 在350 V的电压下处理, 更利于Ti(C, N)在TB11试样表面形成。通过对比还可以发现, 处理电压为300 V的试样, 2θ 为56.6°处生成钛的碳化物, TiC的衍射峰明显增强, 说明在电压为300 V的条件下, 更有利于C与Ti结合。

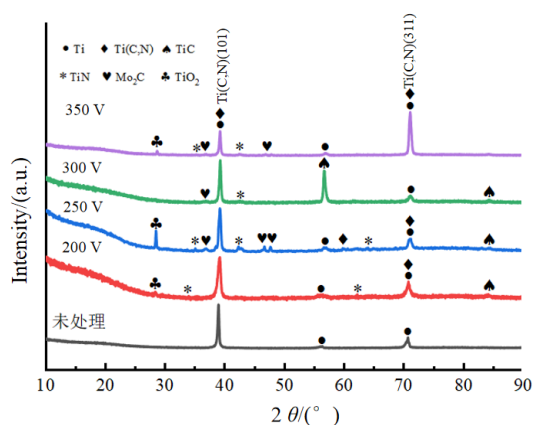
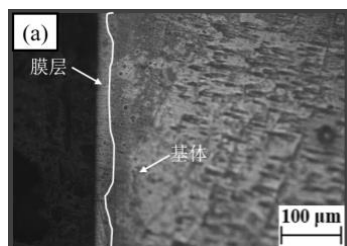


图2 不同处理电压下渗层的X射线衍射图谱

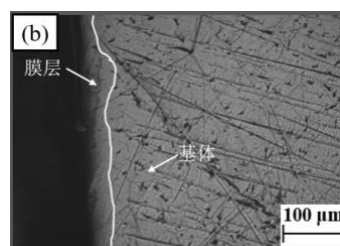
Fig.2 X-ray diffraction patterns of infiltrated layers under different treatment voltages

2.3 渗层的截面形貌及厚度分析

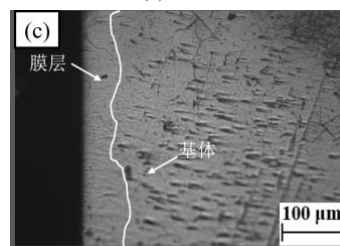
图3是不同处理电压下对应的试样渗层的截面形貌图。从该图中可以看出, 渗层的厚度随着电压的升高而增大。从200 V时约20 μm的厚度增大到350 V时约100 μm的厚度。当电压由300 V升至350 V时, 膜层厚度继续增加, 但不如电压从250 V增大到300 V时对应膜层厚度变化明显, 且不同位置深层厚度不一致。这表明, 在一定参数范围内, 增大处理电压, 有利于强化层的生长, 但过高的电压并不能大



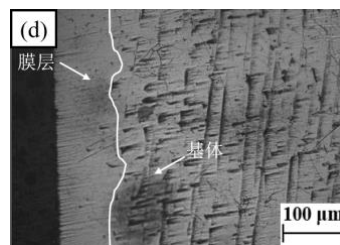
(a) 200 V



(b) 250 V



(c) 300 V



(d) 350 V

图3 不同处理电压下得到的试样的截面形貌

Fig.3 Cross-sectional morphology of the samples under different treatment voltages

幅度增加膜层厚度。电压的急剧上升, 使得碳氮化合物层的稳定向外生长环境被破坏, 只在部分位置生成大尺寸的化合物块, 没有形成平整表面, 导致膜层分布不均。这与渗层表面形貌分析图所展现的疏松孔洞与凸起特征相吻合。

2.4 渗层的硬度分析

不同工作电压条件下获得的试样的硬度如图4所示。将基体与经过液相等离子体强化处理后的试样的硬度进行对比, 可以看出, 不同处理电压下试样的硬度值相较于未处理试样均有不同程度提高。当电压上升至300 V时, 试样平均硬度达到最大值 1 805.35 HV, 约为基材的4.7倍。同时也说明随着处理电压的增大, 近表层硬质相增多, 硬度提升。当电压继续上升至高电压350 V时, 试样平均硬度出现下降的趋势, 结合XRD、SEM和硬度测试结果综合分析可知, 在350 V高电压下, 试样在强化处理过程中Ti(C, N)渗层表面发生恶化。过高的温度导致Ti(C, N)硬质陶瓷相开始熔化, 造成渗层的致密结构及其完整性被破坏, 形成较大的孔洞, 对于载荷的支撑作用降低, 造成了硬度值的下降。因此, 工艺

参数中工作电压为 300 V 的强化效果优于工作电压为 350 V 的。

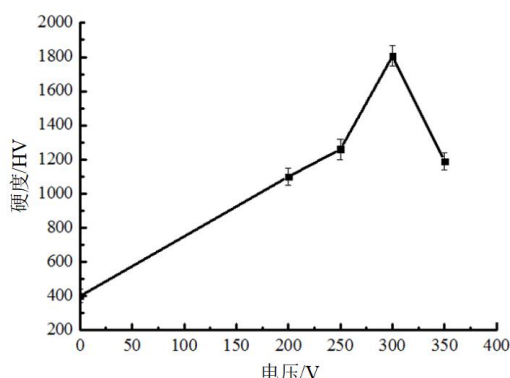


图 4 不同处理电压下得到的渗层的硬度

Fig.4 Hardness of infiltrated layers under different treatment voltages

2.5 渗层的极化曲线分析

图5给出了处理时间为6 min, 电压分别为200、250、300和350 V条件下得到的试样在NaCl溶液中的极化曲线。表1为不同处理电压下的渗层的自腐蚀电位 E_{corr} 和自腐蚀电流密度 i_{corr} 。自腐蚀电位是评价材料发生腐蚀倾向的参数, 而自腐蚀电流密度是评价材料腐蚀速度的参数。由图5和表1可以看出, 与未处理试样相比, 处理后的试样的自腐蚀电位均发生了正移, 表明处理后的试样的腐蚀倾向降低, 耐蚀性能有提高的趋势, 这是由于Ti(C,N)及TiO₂等化合物构成的涂层阻碍了电解质进入基体, 进而不易发生腐蚀。由表1可以看出, 200 V电压条件下渗层的自腐蚀电流密度低于未处理试样电流密度, 表明该渗层腐蚀速率小于基体Ti15-Mo合金。而在250、300和350 V电压条件下渗层的自腐蚀电流密度

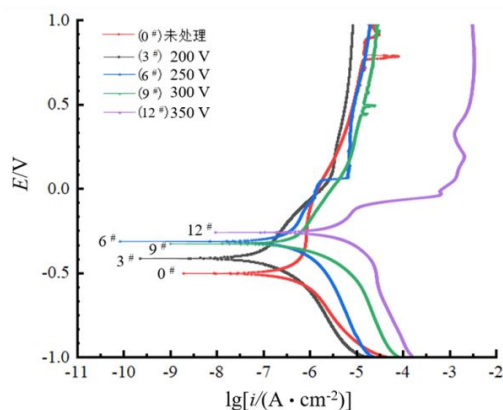


图 5 不同处理电压的渗层的极化曲线

Fig.5 Polarization curves of the infiltrated layers under different treatment voltages

表 1 不同处理电压的渗层的自腐蚀电位 E_{corr} 和自腐蚀电流密度 i_{corr}

Tab.1 Self-corrosion potential E_{corr} and self-corrosion current density i_{corr} of the infiltrated layers prepared under different treatment voltage

样品编号	处理电压/V	E_{corr}/V	$i_{\text{corr}}/(\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$
0#	未处理	-0.501 1	7.03×10^{-8}
3#	200	-0.407 7	7.02×10^{-8}
6#	250	-0.306 7	2.52×10^{-7}
9#	300	-0.314 1	4.39×10^{-7}
12#	350	-0.250 1	3.18×10^{-6}

均高于未处理试样, 自腐蚀速率增加, 这是由于随着电压增加, 试样表面出现了大面积的熔化, 再加上渗层生长平衡过程受到破坏而产生裂纹, 使得渗层的完整性被破坏, 且表面产生的大量疏松的二氧化钛化合物也会降低其耐蚀性^[21], 同时疏松的表面也会降低膜层的硬度, 这也在图4中得到了验证。此外, 与Mo₂C的存在会降低Ti(C, N)膜层的耐蚀性表现一致^[22]。综上所述, 单从耐蚀性角度考虑, 在电压为200 V条件下制备的涂层性能较优。

3 结论

(1) 改变处理电压, 样品表面形貌的孔洞数量和尺寸, 随着处理电压的增大而发生明显的变化。其中350 V高电压下, 试样表面产生裂纹和尺寸较大的凹坑, 过高的电压并不利于制备表面形貌均匀的膜层。

(2) 渗层厚度随处理电压的增大而增大, 厚度从电压为200 V时20 μm的厚度增大到350 V时约100 μm的厚度。而膜层的硬度随着电压的升高, 呈现先升高后降低的趋势, 当电压上升至300 V时, 试样平均硬度达到最大值1 805.35 HV, 约为基材的4.7倍, 从耐磨性角度考虑, 在电压为300 V下所制备的涂层性能较优。

(3) Ti15-Mo合金经液相等离子体处理后, 其耐蚀性会提升, 但电压过高时, 其膜层的耐蚀性会有所降低。

参考文献

- [1] James C W, Rodney R B. Opportunities and issues in the application of titanium alloys for aerospace components[J].

- Metals, 2020, 10(6): 705-716.
- [2] 杨佳惠, 张一凡, 武俊霞, 等. 生物医用钛合金研究进展[J]. 稀有金属与硬质合金, 2021, 49(5): 29-34.
- [3] Pesode P, Barve S. A review-metastable β titanium alloy for biomedical applications[J]. Journal of Engineering and Applied Science, 2023, 70(1): 382-394.
- [4] Guo Z, Huang Y, Sun C, et al. Preparation and characterization of metastable β -Type titanium alloys with favorable properties for orthopedic applications[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 949(16): 9829-9839.
- [5] Xu J, Zhang J, Shi Y, et al. Surface modification of biomedical Ti and Ti alloys: A Review on current advances[J]. Materials, 2022, 15(5): 1749-1758.
- [6] 白雪寒, 范林, 赵铭钰, 等. 医用钛及钛合金表面涂层研究进展[J]. 钛工业进展, 2022, 39(3): 33-40.
- [7] Danışman Ş, Odabas D, Teber M. The effect of coatings on the wear behavior of Ti6Al4V alloy used in biomedical applications[J]. Materials Science & Engineering, 2018, 295(1): 12-44.
- [8] Li Y, Wang W, Yu F, et al. Characterization and cytocompatibility of hierarchical porous TiO₂ coatings incorporated with calcium and strontium by one-step micro-arc oxidation[J]. Materials Science & Engineering, C. Materials for Biological Applications, 2020, 109(10): 342-356.
- [9] Tang Y, Wu C, Tian P, et al. Fabrication and induced mineralization of bio-piezoelectric ceramic coating on titanium alloys[J]. Ceramics International, 2020, 46(3): 4006-4014.
- [10] 邢珂, 李博文. TiCN 涂层的制备及其微观结构和性能[J]. 电镀与涂饰, 2021, 40(1): 35-40.
- [11] 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.
- [12] 黄敏. Ti6Al4V 表面直流液相等离子电解碳氮化钛渗层制备及其性能[D]. 南京: 南京理工大学, 2018.
- [13] Basnet R, 张吴晖, 闫鹏庆, 等. TC21 钛合金液相等离子体法制备碳氮渗层[J]. 机械制造与自动化, 2017, 46(6): 41-44.
- [14] Huang J, Fan X, Xiong D, et al. Characterization and one-step synthesis of hydroxyapatite-Ti(C,N)-TiO₂ composite coating by cathodic plasma electrolytic saturation and accompanying electrochemical deposition on titanium alloy[J]. Surface & Coatings Technology, 2017, 324(15): 463-470.
- [15] Chitsaz-Khoyi L, Khalil-Allafi J, Etminanfar M. Corrosion behaviour of TiC/N coating prepared by plasma electrolytic saturation on NiTi[J]. Surface Engineering, 2021, 37(2): 197-205.
- [16] 胡宗纯, 谢发勤, 吴向清, 等. 钛合金表面等离子体电解氮碳共渗层的特征与耐蚀性[J]. 中国表面工程, 2009, 22(2): 56-60.
- [17] 柳永康, 谢发勤, 胡宗纯, 等. 时间和电压对 TC4 合金表面等离子碳氮共渗层的影响[J]. 中国表面工程, 2007, 86(5): 37-40.
- [18] Aliofkhazraee M, Sabour Rouhaghdam A. Pulsed nanocrystalline plasma electrolytic carburising for corrosion protection of a γ -TiAl alloy: Part 2. constant frequency and duty cycle[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2008, 462(1): 421-427.
- [19] 夏璐, 黄洁雯, 樊新民, 等. 阴极液相等离子电解制备 Ti6-Al-4V 钛合金表面膜[J]. 金属热处理, 2018, 43(2): 150-156.
- [20] 胡宗纯, 谢发勤, 柳永康, 等. 钛合金表面等离子体电解氮碳共渗的研究[J]. 材料导报, 2008, 22(4): 132-134.
- [21] 黄敏. Ti6Al4V 表面直流液相等离子体电解碳氮化钛渗层制备及其性能[D]. 南京: 南京理工大学, 2018.
- [22] 李傲奇, 许里伟, 吝楠, 等. WC 与 Mo₂C 的添加对 Ti(C,N)基金属陶瓷显微组织和耐腐蚀性能的影响[J]. 精密成形工程, 2021, 13(2): 13-20.