

# 激光选区熔化成形 Ti-5%TiN 复合材料在 Hank 溶液中的电化学腐蚀性能

赵宇, 宋振明, 金剑波, 谢敏, 赵淑珍, 周圣丰\*

天津工业大学物理科学与技术学院激光技术研究所, 天津 300387

**摘要** 采用动电位极化曲线和电化学阻抗谱研究了激光选区熔化成形 CP-Ti 和 Ti-5%TiN 复合材料在人工模拟体液 Hank 溶液中的腐蚀性能, 结果表明: 激光选区熔化成形 CP-Ti 主要由针状  $\alpha$ -Ti 相组成, 加入的 TiN 颗粒不仅可以与钛基体形成良好的界面结合, 还可以细化  $\alpha$ -Ti 晶粒并产生更多的晶界; 在 Hank 溶液中, 激光选区熔化成形 Ti-5%TiN 复合材料具有比激光选区熔化成形 CP-Ti 更好的耐腐蚀性能, 这是因为作为微阴极的 TiN 颗粒均匀地分布在钛基体内, 可以加速钛基体的阳极溶解过程, 使 Ti-5%TiN 复合材料能够优先进入钝化状态。

**关键词** 激光技术; 激光选区熔化; Ti-TiN 复合材料; 耐腐蚀性能; 钝化膜

中图分类号 TG146.411

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201946.0902005

## Electrochemical Corrosion Properties of Ti-5%TiN Composites Formed by Selective Laser Melting in Hank's Solution

Zhao Yu, Song Zhenming, Jin Jianbo, Xie Min, Zhao Shuzhen, Zhou Shengfeng\*

*Laser Technology Institute, School of Physical Science and Technology, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300387, China*

**Abstract** Corrosion properties of CP-Ti and Ti-5%TiN composites produced through selective laser melting (SLM) in an artificial simulated body fluid (Hank's solution) were investigated by using potentiodynamic polarization curves and electrochemical impedance spectra. The results demonstrate that SLM-produced CP-Ti primarily comprises the acicular  $\alpha$ -Ti phase. The addition of TiN particles can bond well with the titanium matrix and refine the  $\alpha$ -Ti grains, resulting in more grain boundaries. An SLM-produced Ti-5%TiN sample possesses better corrosion resistance than an SLM-produced CP-Ti sample in Hank's solution because the tiny TiN particles, which act as micro-cathodes, are uniformly distributed in the titanium matrix. This accelerates the anodic dissolution process of the titanium matrix and allows the Ti-5%TiN composite to first enter the passivation state.

**Key words** laser technique; laser selective melting; Ti-TiN composite; corrosion resistance; passivation film

**OCIS codes** 140.3510; 160.3900

## 1 引 言

近年来, 商业纯钛 (CP-Ti) 因具有低密度、高比强度、良好的生物相容性等特点而被广泛用作航空航天、自动化和生物学中的重要结构材料<sup>[1-2]</sup>。此外, CP-Ti 的耐腐蚀性优于其他金属材料, 如不锈钢和 CoCr 合金, 这是由于在 CP-Ti 表面能自发形成

致密且稳定的钝化膜。尽管 CP-Ti 具有许多优异的特征, 但其耐磨性差和硬度低的缺点限制了它的应用范围, 特别是在复杂的腐蚀环境中, CP-Ti 表面形成的钝化膜容易受到外界环境的侵蚀而被破坏。

为了克服这些问题, 在钛基体中引入陶瓷增强相, 如 TiC、SiC、CrB、WC 和 TiN 等<sup>[3-4]</sup>。其中, TiN 具有优异的硬度、耐磨性、化学稳定性等<sup>[5]</sup>, 可作为

收稿日期: 2019-04-09; 修回日期: 2019-05-05; 录用日期: 2019-05-14

基金项目: 国家自然科学基金 (51471084)、江西省杰出青年基金 (20162BCB23039)、天津市自然科学基金京津冀专项 (17JJCZDJC40500)

\* E-mail: zhousf1228@163.com

钛基体的增强相,并引起了研究者的广泛关注。例如:Maja等<sup>[6]</sup>采用放电等离子体烧结(SPS)合成了体积分数为1%~4%的TiN,并用它来增强Ti6Al4V,结果发现,与Ti6Al4V合金相比,TiN增强Ti6Al4V复合材料表现出了更高的硬度和更优异的耐磨性能;Romero等<sup>[7]</sup>通过粉末冶金(PM)工艺制备了TiN颗粒增强钛基复合材料,结果发现,TiN颗粒的添加使得钛基复合材料的硬度和耐磨性能得以提高,磨损率降低。显然,TiN增强钛基复合材料较钛基体具有更优异的硬度和耐磨性。

增材制造技术,通常也称为3D打印,在过去几年中迅速发展,它不仅具有更少的加工程序和较短的生产周期,而且能够生产高质量和具有复杂结构的3D形状组件<sup>[8]</sup>。Balla等<sup>[9]</sup>采用激光近净成形技术(LENS)成功制备了TiN增强Ti6Al4V合金复合涂层,对该涂层的研究表明,与Ti6Al4V合金相比,TiN增强Ti6Al4V复合涂层具有良好的耐磨性、优异的生物相容性。Das等<sup>[10]</sup>采用激光近净成形工艺在CP-Ti基板上原位合成了TiB-TiN增强Ti6Al4V合金基复合涂层,该涂层具有优异的力学和摩擦学性能。

激光选区熔化(SLM)工艺是最近几年出现的增材制造技术,可以高效地生产形状复杂和精度高的零件<sup>[11]</sup>。更重要的是,SLM工艺比LENS工艺具有更高的冷却速度,生产的钛及钛合金具有更加精细的微观结构与更加优异的力学性能<sup>[12]</sup>。但是,目前关于激光选区熔化成形TiN增强钛基复合材料的耐腐蚀性能的研究鲜有报道。鉴于此,本文采用激光选区熔化技术制备了CP-Ti和Ti-5%(质量分数)TiN复合材料,研究了激光选区熔化成形CP-Ti和Ti-TiN复合材料在Hank溶液中的电化学腐蚀性能,并探讨了它的腐蚀机理。

## 2 试验材料与方法

将球形钛粉(纯度为99.7%,平均粒径为48 μm)和TiN颗粒(纯度为99.5%,平均粒径为17 μm)在自动混粉机内均匀搅拌5 h,制备Ti-5%TiN混合粉末。然后,使用德国SLM-200型系统在氩气保护下制备圆柱形CP-Ti和Ti-5%TiN样品(直径为7 mm,高度为7 mm),样品的宏观图片如图1所示。在激光选区熔化过程中,Yb:YAG光纤激光器的光斑尺寸为80 μm,使用的激光功率为200 W,搭接距离为100 μm,层厚为100 μm,激光扫描速度为1000 mm/s。

采用体积分数为5%的HF、10%的HNO<sub>3</sub>及85%的H<sub>2</sub>O配制混合溶液,对样品进行腐蚀;采用ZEISS Sigma 300型场发射扫描电子显微镜(FESEM)观察样品的显微形貌;采用D/MAX-2500型X射线衍射仪分析样品的物相结构,电压为40 kV,电流为40 mA,Cu K<sub>α</sub>辐射。采用CHI660C三电极体系的电化学 workstation 在 Hank 溶液(含有8 g/L NaCl,0.4 g/L KCl,0.15 g/L CaCl<sub>2</sub>,0.35 g/L NaHCO<sub>3</sub>,1.0 g/L C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>6</sub>,0.1 g/L MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O,0.06 g/L MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O,0.06 g/L KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>,0.06 g/L Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O)中测试激光选区熔化成形CP-Ti和Ti-5%TiN复合材料的电化学腐蚀特性,将Hank溶液的pH值调节至7.4。将暴露面积为0.785 cm<sup>2</sup>的测试样品作为工作电极(WE),靠近样品表面的饱和甘汞电极(SCE)作为参比电极(RE),金属铂片作为辅助电极(CE)。将工作电极浸入Hank溶液中1 h,以达到开路电压的稳定值。在10 mV/s的扫描速度下自动将电极电势从-2 V上升到2 V(vs. SCE),记录动电位极化曲线。电化学阻抗谱(EIS)在开路电压(OCP)恒电位下测量得到,扫描频率为10<sup>-2</sup>~10<sup>5</sup> Hz,电压扰动幅度约为10 mV。采用Zsimpwin软件分析电化学数据,并将其拟合到适当的等效电路中,至少测试3次,以确保实验结果的可重复性。采用X射线光电子能谱(XPS)(K-α)测试样品电化学腐蚀后形成的相成分[非单色Al K-α辐射(1486.6 eV)作为在150 W(12 kV,12.5 mA)下工作的X射线源],采用结合能为284.6 eV的外来碳的C1s峰校正XPS光谱的能量范围,并用非线性迭代 Shirley方法进行背景校正,将实验数据曲线拟合到具有高斯-洛伦兹峰的几个分量中<sup>[13]</sup>。



图1 激光选区熔化成形CP-Ti和Ti-5%TiN样品的宏观图片  
Fig. 1 Macro picture of SLM-produced CP-Ti and Ti-5%TiN

## 3 结果与讨论

### 3.1 显微组织

图2为激光选区熔化成形CP-Ti和Ti-5%TiN的微观结构,可以看出:CP-Ti的组织为针状马氏体

( $\alpha'$ 相), Ti-5% TiN 中的  $\alpha'$  相的平均宽度约为  $0.78 \mu\text{m}$ , 小于 CP-Ti 样品中  $\alpha'$  相的平均宽度(约为  $1.87 \mu\text{m}$ ), 这表明 TiN 的加入可以细化显微结构。在激光选区熔化成形过程中, 激光与金属粉末相互作用会形成深度约为  $100 \mu\text{m}$  的小熔池, 当扫描速度为  $1000 \text{ mm/s}$  时, 熔池的冷却速率可达  $10^8 \text{ K/s}$ , 能够有效抑制晶粒的生长与显微偏析, 从而形成细小均匀的微观结构<sup>[14-15]</sup>。从图 2(c) 可以看出, 钛基体和 TiN 颗粒之间的界面良好, 没有出现孔洞和裂纹等冶金缺陷, 一些颗粒大小不等的 TiN 颗粒分布在钛基体上。在激光选区熔化成形过程中, TiN 颗粒的边缘不断受到高温钛基合金液的侵蚀, 使得 TiN 颗粒的棱角变得光滑<sup>[16]</sup>, 如图 2(d) 所示。部分粒径较小的 TiN 颗粒在激光束的直接照射下被破碎成粒径更小的碎块状 TiN 颗粒, 然后与钛基合金

熔液不断地交换原子, 导致 TiN 颗粒直接溶解在钛基合金熔液中。这是因为在激光选区熔化成形 Ti-5% TiN 复合材料过程中, TiN 的存在可以增加激光吸收率, 提高熔池温度, 从而熔化部分粒径较小的 TiN 颗粒。此外, Ti-5% TiN 复合材料底部的 TiN 颗粒比顶部多, 这是因为在激光选区熔化成形的初始阶段, 熔池的热量主要通过支撑进行传导, 熔池的液相黏度最大, 不利于 TiN 颗粒在熔池中充分运动; 随着激光选区熔化成形累积层数增加, 钛基体温度不断升高, 导致激光熔池温度进一步升高, 粉末熔化完全, 熔池最高温度 ( $3300 \text{ K}$ ) 可能接近 TiN 增强相的熔点 ( $3290 \text{ K}$ ), 导致部分 TiN 颗粒被完全熔化。此外, 由于 TiN 的密度为  $5.43 \text{ g/cm}^3$ , 高于 Ti 的密度 ( $4.54 \text{ g/cm}^3$ ), 所以 TiN 容易下沉。因此, Ti-5% TiN 复合材料顶部的 TiN 颗粒比底部略少。

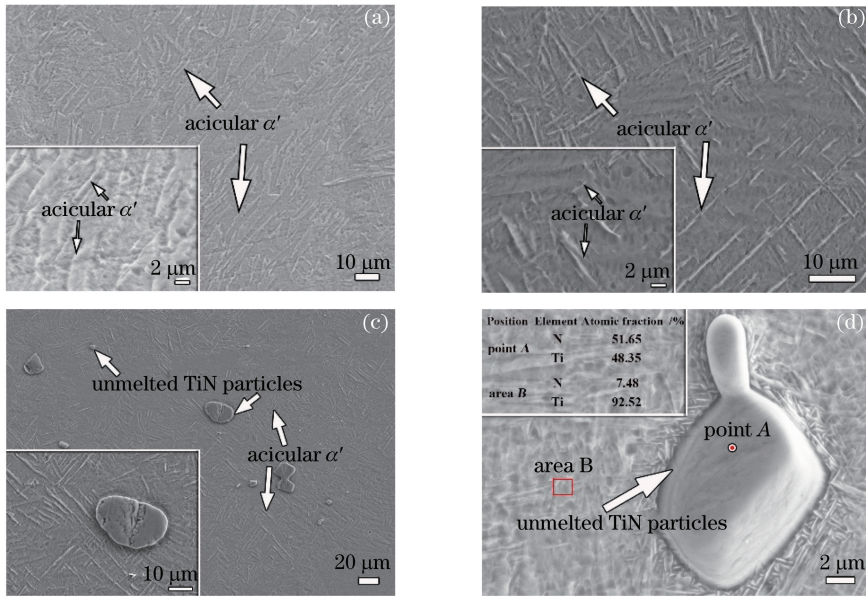


图 2 激光选区熔化成形 CP-Ti 和 Ti-5% TiN 的显微组织。(a) CP-Ti 内的针状  $\alpha'$  相; (b) Ti-5% TiN 内的针状  $\alpha'$  相; (c) Ti-5% TiN 内未熔化的 TiN 颗粒和针状  $\alpha'$ ; (d) 未熔化的 TiN 颗粒放大图和 EDS 数据  
Fig. 2 Microstructures of SLM-produced CP-Ti and Ti-5% TiN. (a) Acicular  $\alpha'$ -phase in CP-Ti; (b) acicular  $\alpha'$ -phase in Ti-5% TiN; (c) unmelted TiN particles and acicular  $\alpha'$ -phase in Ti-5% TiN; (d) magnified image of unmelted TiN particle and EDS data

### 3.2 XRD 分析

图 3 为激光选区熔化成形 CP-Ti 和 Ti-5% TiN 的 XRD 图谱, 可知: CP-Ti 中仅存在密排六方结构 (hcp) 的  $\alpha$ -Ti, 而 Ti-5% TiN 主要由  $\alpha$ -Ti 和  $\delta$ -TiN 组成, 且  $\alpha$ -Ti 衍射峰的强度、位置与 CP-Ti 内  $\alpha$ -Ti 衍射峰的几乎一样。此外, 面心立方  $\delta$ -TiN 衍射峰 (111)、(200)、(220) 与 (311) 对应的衍射角分别为  $36.59^\circ$ 、 $42.51^\circ$ 、 $61.68^\circ$  与  $73.90^\circ$ 。一般情况下, TiN 是一种非化学计量比化合物,  $\text{TiN}_x$  组成范围为  $x = 0.26 \sim 1.16$ , N 含量可在一定范围内变化, 但不会引

起结构变化。根据 Ti-N 二元相图<sup>[17]</sup> 可知,  $\delta$ -TiN 的熔点为  $3290^\circ\text{C}$ ,  $\epsilon$ - $\text{Ti}_2\text{N}$  的熔点为  $1100^\circ\text{C}$ 。显然, 随着 N 含量减少,  $\text{TiN}_x$  的熔点会相应降低, 但在激光选区熔化成形 Ti-5% TiN 内未检测到  $\epsilon$ - $\text{Ti}_2\text{N}$  相的存在, 这与 EDS 检测的结果一致。

### 3.3 电化学腐蚀性能

#### 3.3.1 极化曲线

图 4 为激光选区熔化成形 CP-Ti 和 Ti-5% TiN 在 Hank 溶液中的 Tafel 曲线。显然, 两种样品均发生了阳极钝化行为。表 1 为从极化曲线中

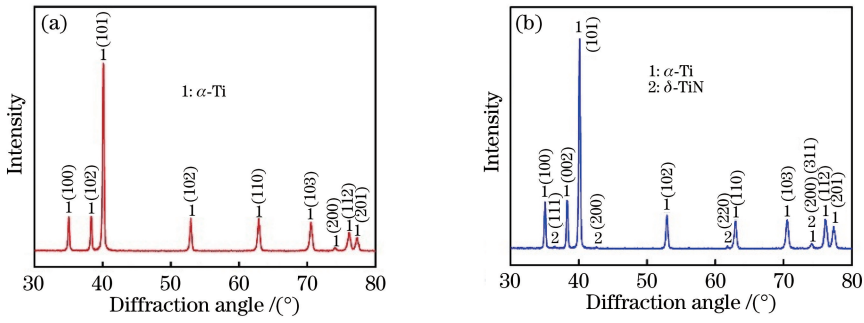


图 3 两种样品的 X 射线衍射图。(a) CP-Ti; (b) Ti-5% TiN

Fig. 3 XRD patterns of two samples. (a) CP-Ti; (b) Ti-5% TiN

获得的相关参数:腐蚀电位( $E_{\text{corr}}$ )、极化电阻( $R_p$ )、钝化电流密度( $i_p$ )、阳极 Tafel 斜率( $\beta_a$ )、阴极 Tafel 斜率( $\beta_c$ )、钝化电位范围( $\Delta E$ )和腐蚀电流密度( $j_{\text{corr}}$ )。其中: $i_p$ 表示金属表面形成钝化膜的电流密度, $i_p$ 越小,越易形成钝化; $R_p$ 越大,腐蚀速率越小; $E_{\text{corr}}$ 表示腐蚀过程的热力学趋势,腐蚀电位越正,腐蚀反应越难进行; $j_{\text{corr}}$ 是反应动力学的物理参数,腐蚀电流密度越小,表明腐蚀速率越慢。在图 4 中, $E_{\text{corr},1}$ 和  $E_{\text{corr},2}$ 分别为 CP-Ti 和 Ti-5% TiN 的腐蚀电位, $i_{p,1}$ 和  $i_{p,2}$ 分别为 CP-Ti 和 Ti-5% TiN 的钝化电流密度, $\Delta E_1$ 和  $\Delta E_2$ 分别为 CP-Ti 和 Ti-5% TiN 的钝化电位范围,纵坐标的  $i$  表示电流密度,横坐标的  $E$  表示电极电位。由表 1 可以看出,与 CP-Ti 相比, Ti-5% TiN 具有更小的钝化电流密度 ( $0.40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) 和更大的极化电阻 ( $160240 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ),这表明 Ti-5% TiN 具有更小的腐蚀速率和更稳定的钝化膜。此外, Ti-5% TiN 与 CP-Ti 样品都有一个明显的钝化区域,电流密度随电位增加而受到抑制;当电极表面的腐蚀电位 ( $E_{\text{corr}}$ ) 超过  $-0.64 \text{ V}$  时,动电位极化曲线开始偏离 Tafel 阳极线,意味着钝化行为的开始;在钝化区域,

Ti-5% TiN 的钝化电位范围 ( $0.65 \text{ V}$ ) 比 CP-Ti ( $0.51 \text{ V}$ ) 更宽。此外,腐蚀电流密度 ( $j_{\text{corr}}$ ) 可通过 Stern-Geary 公式计算<sup>[18]</sup>得到,其表达式为

$$j_{\text{corr}} = \frac{\beta_a |\beta_c|}{2.303(\beta_a + |\beta_c|) R_p} \frac{1}{R_p}, \quad (1)$$

式中: $\beta_a$ 和  $\beta_c$ 分别为动电位极化曲线阳极曲线和阴极曲线的 Tafel 斜率。极化电阻  $R_p$ 表示在施加外部电位时金属对氧化的抵抗力, $R_p$ 可从极化曲线的拟合结果中获得,也可通过测量 EIS 得到,为钝化膜电阻和电荷转移电阻之和。

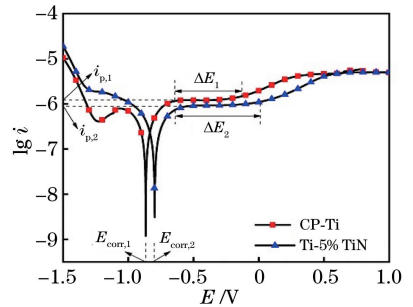


图 4 激光选区熔化成形 CP-Ti 和 Ti-5% TiN 在 Hank 溶液中的极化曲线

Fig. 4 Polarization curves of SLM-produced CP-Ti and Ti-5% TiN immersed in Hank's solution

表 1 激光选区熔化成形 CP-Ti 和 Ti-5% TiN 的电化学腐蚀参数

Table 1 Electrochemical corrosion parameters of SLM-produced CP-Ti and Ti-5% TiN

Sample	$i_p / (\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$	$E_{\text{corr}} / \text{V}$	$\Delta E / \text{V}$	$R_p / (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$\lg \beta_c$	$\lg \beta_a$	$j_{\text{corr}} / (\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2})$
CP-Ti	0.49	-0.64	0.51	139869	3.698	4.441	6.26
Ti-5% TiN	0.40	-0.65	0.65	160240	4.556	4.142	5.88

由表 1 可知, Ti-5% TiN 的腐蚀电流密度为  $5.88 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , 比 CP-Ti ( $6.26 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) 小。此外, CP-Ti 的阳极 Tafel 斜率 ( $\beta_a$ ) 大于其阴极 Tafel 斜率 ( $\beta_c$ ), 而 Ti-5% TiN 的阴极 Tafel 斜率 ( $\beta_c$ ) 大于其阳极 Tafel 斜率 ( $\beta_a$ ), 这表明 CP-Ti 样品的电化学腐蚀过程主要受阳极控制, 而 Ti-5% TiN 主要受阴极控制。因此, CP-Ti 样品在阳极极化过程中表

现出活跃-钝化特征, 在 OCP 处为不完全钝化行为<sup>[19]</sup>。随后, CP-Ti 样品显示出稳定的钝化行为, 并且具有增加的趋势。这是因为 CP-Ti 在阳极极化过程中, 氯离子的存在促使其产生大量的  $\text{Ti}^{4+}$ , 并转移到电解质中与 Hank 溶液内的物质 (例如氯离子) 发生反应生成  $[\text{TiCl}_6]^{2-}$ 。当  $[\text{TiCl}_6]^{2-}$  浓度逐渐达到临界值时, 先前生成的  $[\text{TiCl}_6]^{2-}$  络合物

发生水解,并在 CP-Ti 表面上形成 TiO<sub>2</sub> 钝化膜,阻止钛和腐蚀性介质之间的相互作用,降低其腐蚀倾向。然而,Ti-5%TiN 电化学腐蚀过程受阴极控制,TiN 作为微阴极可加快钛的溶解进程,使其直接进入钝化区,这表明激光选区熔化成形 Ti-5%TiN 具有易钝化的特点。因此,激光选区熔化成形 Ti-5%TiN 的耐腐蚀性能优于激光选区熔化成形 CP-Ti。

### 3.3.2 电化学阻抗谱

图 5 给出激光选区熔化成形 CP-Ti 和 Ti-5%TiN 在 Hank 溶液中的 EIS 图谱。从图 5(a)可以看出,Ti-5%TiN 比 CP-Ti 具有更大的阻抗实部/阻抗虚部( $Z''/Z'$ )比和电容弧直径,表明前者的耐蚀能力更强。由图 5(b)可知,CP-Ti 和 Ti-5%TiN 的波特频率图谱由三部分组成,即曲线斜率接近于 0 的高频区域、曲线斜率为 -1 的中频区域和具有最大阻抗模量  $|Z|$  的低频区域。图中横坐标表示电路输入信号的频率范围。阻抗大小表示电阻响应,几乎与高频( $10^3 \sim 10^5$  Hz)处的频率无关,中频区域( $10^{-1} \sim 10^2$  Hz)对应于波特相角图中接近  $-80^\circ$  的相位角平台,低频区域的阻抗模量可达到  $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$  量级,表明界面处具有紧凑的钝化膜,呈现为大电容特征。从波特相位图可以看出,相位角  $\theta$  在高频区域下降,在低频区域再次朝向较低值略微下降,前者表明阻抗在该频率范围内由溶液电阻支配,后者表明钝化膜电阻对阻抗的贡献。一般而言,较大的阻抗模量值和较大的相位角最大值表明材料的耐蚀性较好。显然,Ti-5%TiN 相对于 CP-Ti 具有更大的  $|Z|$  值和最大的相角值,表明前者的耐蚀性优于后者,这与图 4 的结果一致。图 5(d)为电化学腐蚀过程的等效电路图。等效电路模型为  $R(Q(RW))(QR)$ ,  $R_s$  为参比电极的 Luggin 毛细管和工作电极之间的溶液电阻,  $R_f$  为钝化膜的电阻,  $R_{ct}$  为电荷转移电阻,  $CPE_1$  和  $CPE_2$  为恒定相位元件,表示由非均匀电极界面引起的钝化膜和双层非理想电容,  $R_w$  为由半无限扩散引起的韦波

(Warburg)阻抗,阻抗元件用  $W$  表示。CPE 的阻抗由以下关系式定义<sup>[2]</sup>:

$$Z_{CPE} = [Y_0 (j\omega)^n]^{-1}, \quad (2)$$

式中:  $Y_0$  为常数;  $j$  为虚数单位;  $\omega$  为交流电信号的角频率( $\omega = 2\pi f$ ),  $f$  为频率;  $n$  为 CPE 的指数( $-1 \leq n \leq 1$ ),表示电极的粗糙度和不均匀性。当  $n=1$  和 0 时,CPE 为纯电容和纯电阻;当  $n=0.5$  时,CPE 为具有扩散特性的 Warburg 阻抗;当  $0.5 < n < 1$  时,CPE 表示由电极表面的不均匀性、孔隙率和粗糙度引起的时间常数的频率分散。

表 2 总结了图 4 中 EIS 的拟合结果。Chisquare 值( $\chi^2$ )表示两种样品的实验数据和模拟数据之间的一致性,其值小于 0.001,表明拟合的效果良好。从表 2 可以看出,两种样品在 Hank 溶液中的溶液电阻( $R_s$ )值比较小。由于 Hank 溶液中存在  $\text{Cl}^-$ ,因此溶液电阻较小(小于  $100 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ),不会干扰阻抗测试。Ti-5%TiN 的钝化膜电阻  $R_f$  值为  $419.1 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ,略大于 CP-Ti 的钝化膜电阻  $R_f$  值( $273.3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ )。CP-Ti 的  $n_2$  值为 0.991, Ti-5%TiN 的  $n_2$  值为 0.913,表明两种样品表面上产生的钝化膜表现为近电容行为。钝化膜的厚度  $d$  可近似表示为<sup>[20-21]</sup>

$$d = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{C_f}, \quad (3)$$

式中:  $C_f$  为钝化膜的电容,  $C_f = Q \frac{1}{n} R_f^{\frac{1-n}{n}}$ ,其中  $Q$  为 CPE 参数;  $\epsilon_0$  为真空介电常数,  $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-14} \text{ F/cm}^1$ ;  $\epsilon_r$  为钝化膜( $\text{TiO}_2$ )的介电常数,取值为  $60$ <sup>[22]</sup>;  $A$  为样品的表面积。根据(3)式,CP-Ti 和 Ti-5%TiN 表面钝化膜的厚度分别约为  $14.89 \text{ nm}$  和  $16.61 \text{ nm}$ 。显然,CP-Ti 表面形成的钝化膜比 Ti-5%TiN 表面形成的钝化膜薄。通常,电荷转移电阻( $R_{ct}$ )与金属溶解反应的速率有关,并且通过双层电荷转移电阻。Ti-5%TiN 的  $R_{ct}$  约为 CP-Ti 的  $R_{ct}$  值的 20 倍,因此, Ti-5%TiN 表面的钝化膜比 CP-Ti 表面的钝化膜有更高的电荷转移电阻,表明 Ti-5%TiN 具有比 CP-Ti 更高的耐蚀性。

表 2 激光选区熔化成形 CP-Ti 和 Ti-5%TiN 在 Hank 溶液中的 EIS 拟合结果

Table 2 Fitting results of EIS for SLM-produced CP-Ti and Ti-5%TiN in Hank's solution

Sample	$R_s /$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$CPE_1 /$ ( $\mu\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{S}^{-n}$ )	$n_1$	$R_{ct} /$ ( $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$CPE_2 /$ ( $\mu\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{S}^{-n}$ )	$n_2$	$R_f /$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$\chi^2 / 10^{-4}$
CP-Ti	65.29	6.27	0.922	0.26	2.51	0.991	273.3	0.72
Ti-5%TiN	10.91	4.48	0.919	5.02	2.80	0.913	419.1	1.46

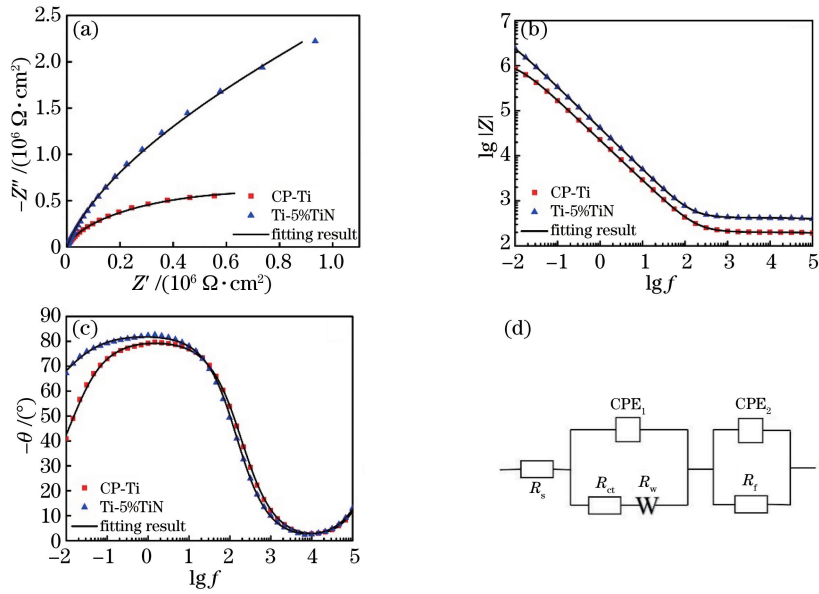


图 5 激光选区熔化成形 CP-Ti 和 Ti-5%TiN 在 Hank 溶液中的电化学交流阻抗谱。

(a) 奈奎斯特图; (b)(c) 波特图; (d) 等效电路图

Fig. 5 Electrochemical impedancespectra of SLM-produced CP-Ti and Ti-5%TiN in Hank's solution.

(a) Nyquist plot; (b)(c) bode plots; (d) equivalent circuit

图 6 为激光选区熔化成形 CP-Ti 和 Ti-5%TiN 电化学腐蚀后的形貌图。CP-Ti 阳极上钛的溶解是一个循序渐进的过程,起初在样品表面形成了不均匀的 TiO<sub>2</sub> 膜,导致不同浓度的氯离子聚集在钝化膜上,形成电双层。另外,氯离子将与氧空位强烈竞争,取代 O<sup>2-</sup> 并与钛离子反应生成由 Ti-Cl 复合物

组成的缺陷层,从而在钝化膜表面发生点蚀。随着电化学腐蚀过程的继续,原先形成的点蚀坑不断扩大,导致在点蚀处形成微电流,使得点蚀处氯离子的浓度不断增大。因此,在 CP-Ti 样品表面难以形成稳定均匀的钝化膜,正如图 6(a) 所示,经电化学腐蚀后的 CP-Ti 表面上出现了一些点蚀坑,

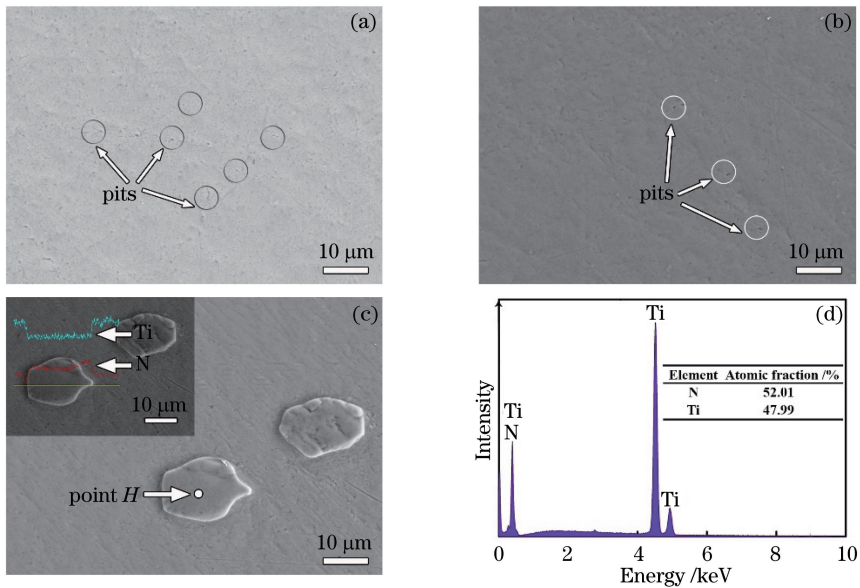


图 6 两种样品电化学腐蚀后的形貌及 EDS 结果。(a) CP-Ti 腐蚀形貌; (b) Ti-5%TiN 腐蚀形貌;

(c) Ti-5%TiN 的 EDS 线扫描图谱; (d) 点 H 处的 EDS 图谱

Fig. 6 Morphologies and EDS results of two samples after electrochemical corrosion. (a) Corrosion morphology of CP-Ti; (b) corrosion morphology of Ti-5%TiN; (c) EDS line scanning result of Ti-5%TiN; (d) EDS pattern of point H

Ti-5%TiN表面上也有轻微的点蚀坑,但是数量较少。如前所述,Ti-5%TiN的电化学腐蚀过程主要受阴极极化控制,TiN作为微阴极加快了钛的溶解进程,使阳极溶解释放出更多的钛离子,钛离子与H<sub>2</sub>O反应生成TiO<sub>2</sub>,即Hank溶液中的氯离子促进界面-电解质的电子转移,改善溶解氧和水向电极表面输送,并与钛离子反应而进入钝化膜中。因此,Ti-5%TiN表面形成的钝化膜比CP-Ti表面的钝化膜更致密均匀。此外,CP-Ti内针状马氏体的生长方向一致有利于溶液向内渗透,形成电偶腐蚀电池。但是,Ti-5%TiN内的针状马氏体为无序状态,具有较少的缺陷(微孔和针孔),有利于重新分配电流,消除小针孔处的电流集中,并防止在凹坑处快速电击。此外,这种无序结构可以抑制腐蚀液的渗透,改善其表面钝化膜的电化学稳定性。因此,Ti-5%TiN的耐蚀性优于CP-Ti。

为了分析钝化膜的组成和化学价态,对在室温下Hank溶液中经过恒电位极化后的激光选区熔化成形CP-Ti和Ti-5%TiN进行XPS分析,结果如图7(a)所示。CP-Ti和Ti-5%TiN宽扫描光谱均包括C、Ca、O和Ti峰,表明形成的钝化膜内存在Ti和O。对钝化膜XPS峰值位置、半峰全宽( $\omega_{1/2}$ )和双峰峰值能量分离(PES)进行拟合,结果如表3所示。图7(b)为CP-Ti样品表面形成的钝化膜收集的Ti2p

Ti2p( $p$ 表示原子能级的角量子数为2)的高分辨率XPS光谱。Ti2p峰以3:1的比率作为典型的双峰形式出现,分别对应于Ti2p<sub>3/2</sub>和Ti2p<sub>1/2</sub>,这是由自旋-轨道耦合导致的。双重峰被拟合成Ti2p<sub>3/2</sub>和Ti2p<sub>1/2</sub>两个峰,在459.12 eV处可观察到解卷积Ti2p<sub>3/2</sub>的峰位置,而Ti2p<sub>1/2</sub>的峰位置在464.88 eV处。此时,PES值为5.76,表明钛处于+4化合价。去卷积Ti2p中Ti2p<sub>3/2</sub>和Ti2p<sub>1/2</sub>的 $\omega_{1/2}$ 变化,归因于Coster和Kronig效应<sup>[23]</sup>,其中Ti2p<sub>1/2</sub>态的后电离寿命与Ti2p<sub>3/2</sub>态相比非常短。图7(c)为CP-Ti样品O1s(s表示原子能级的角量子数为1)的高分辨率XPS光谱,可以看出,O1s峰被解卷积为2个区域,峰值位置(B.E.)为530.54 eV和531.52 eV,分别对应于O<sup>2-</sup>和OH<sup>-</sup>,表明钛处于+4化合价,TiO<sub>2</sub>中出现了O<sup>2-</sup>峰。图7(d)和图7(e)分别为Ti-5%TiN表面形成的钝化膜收集的Ti2p和O1s的高分辨率XPS光谱。Ti2p核心能级光谱分别为459.00 eV和464.69 eV处的Ti2p<sub>3/2</sub>和Ti2p<sub>1/2</sub>峰的双重态,对应于TiO<sub>2</sub>的核心能级光谱显示了单个宽峰,可以解卷积成两个重叠的峰。位于530.52 eV的强峰归因于氧化钛中的Ti—O键,位于531.59 eV的弱峰可能是吸附OH<sup>-</sup>杂质所致。因此,XPS分析表明,在激光选区熔化成形Ti-5%TiN上形成的钝化膜主要由TiO<sub>2</sub>组成。

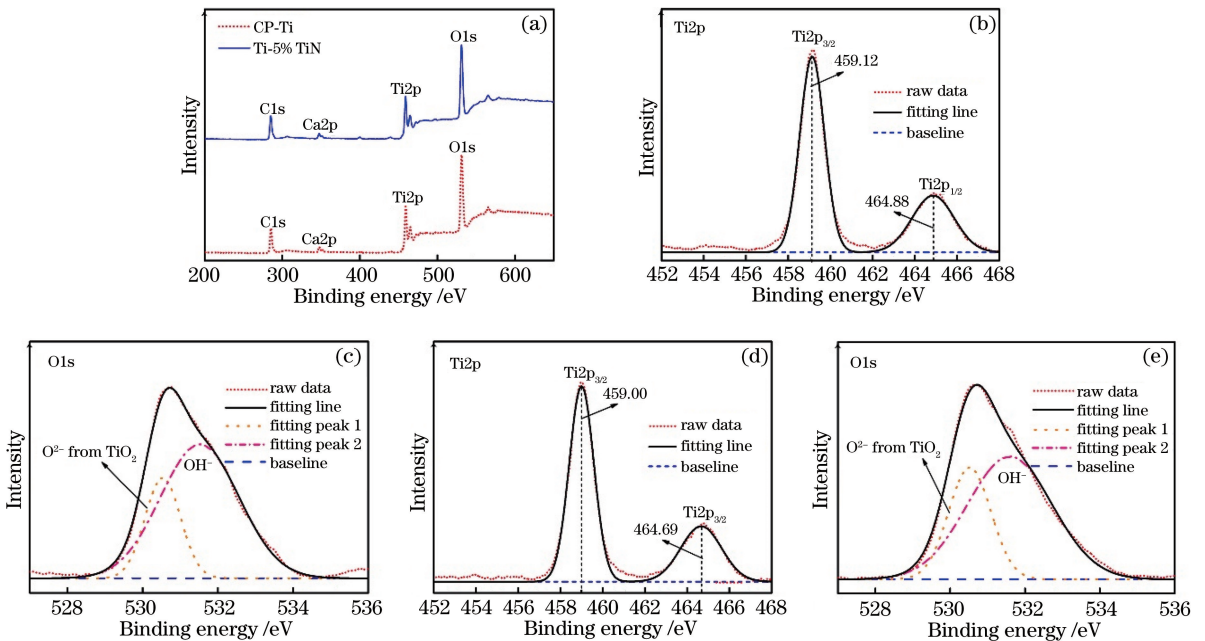


图7 样品表面钝化膜的XPS光谱。(a)激光选区熔化成形CP-Ti和Ti-5%TiN的全扫描谱;(b)CP-Ti的Ti2p光谱;(c)CP-Ti的O1s光谱;(d)Ti-5%TiN的Ti2p光谱;(e)Ti-5%TiN的O1s光谱

Fig. 7 XPS spectra of passive film on surface of samples. (a) Whole scan spectrum of SLM-produced CP-Ti and Ti-5%TiN; (b) Ti2p spectrum of CP-Ti; (c) O1s spectrum of CP-Ti; (d) Ti2p spectrum of Ti-5%TiN; (e) O1s spectrum of Ti-5%TiN

表 3 激光选区熔化成形 CP-Ti 和 Ti-5%TiN 在 Hank 溶液中形成钝化膜的 XPS 结果

Table 3 XPS of passive film formed on SLM-produced CP-Ti and Ti-5%TiN immersed in Hank's solution

Specimen	L-S coupling state	Peak position /eV	$\omega_{1/2}$ /eV	Separation energy /eV	Source
CP-Ti	Ti2p <sub>3/2</sub>	459.12	1.36	5.76	TiO <sub>2</sub>
	Ti2p <sub>1/2</sub>	464.88	2.34	—	—
	O1s	530.54	1.11	Null	O <sup>2-</sup> of TiO <sub>2</sub>
		531.52	2.46	—	—OH <sup>-</sup>
Ti-5%TiN	Ti2p <sub>3/2</sub>	459.00	1.36	5.69	TiO <sub>2</sub>
	Ti2p <sub>1/2</sub>	464.69	2.28	—	—
	O1s	530.52	1.33	Null	O <sup>2-</sup> of TiO <sub>2</sub>
		531.59	2.68	—	—OH <sup>-</sup>

## 4 结 论

采用激光选区熔化成形技术成功制备出了 Ti-5%TiN, TiN 颗粒与钛基体具有良好的界面结合效果, TiN 颗粒增加了激光吸收率, 提高了熔池温度, 减小了熔体表面张力与黏度, 有利于 TiN 颗粒在钛基体内的均匀分布。相对于主要由针状  $\alpha$ -Ti 组成的激光选区熔化成形 CP-Ti 而言, TiN 颗粒不仅细化了  $\alpha$ -Ti 晶粒的尺寸(由 1.87  $\mu\text{m}$  细化到 0.78  $\mu\text{m}$ ), 形成了更多的晶界, 还使得激光选区熔化成形 Ti-5%TiN 主要由密排六方  $\alpha$ -Ti 和面心立方  $\delta$ -TiN 相组成。此外, Ti-5%TiN 在 Hank 溶液中的电化学腐蚀过程主要受阴极极化控制, TiN 颗粒作为微阴极均匀地分布于钛基体中, 加速了钛基体的阳极溶解过程, 使 Ti-5%TiN 优先进入钝化状态, 故其耐蚀性能优于 CP-Ti。

## 参 考 文 献

[1] Obadele B A, Olubambi P A, Andrews A, *et al.* Electrochemical behaviour of laser-clad Ti6Al4V with CP Ti in 0.1 M oxalic acid solution[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 646: 753-759.

[2] Sun R L, Liu Y, Yang D Z. Microstructure and tribological properties of NiCrBSi-TiC laser clad layer on titanium alloy substrate [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2003, 30(7): 659-662.  
孙荣禄, 刘勇, 杨德庄. 钛合金表面激光熔覆 NiCrBSi-TiC 复合涂层的组织和摩擦磨损性能[J]. *中国激光*, 2003, 30(7): 659-662.

[3] Lee Y H, Ko S, Park H, *et al.* Effect of TiC particle size on high temperature oxidation behavior of TiC reinforced stainless steel [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 480: 951-955.

[4] Yang G, He S, Qin L Y, *et al.* Microstructure and wear resistance of WC particles reinforced titanium matrix composite coating [J]. *Applied Laser*, 2013, 33(4): 365-369.

杨光, 何帅, 钦兰云, 等. WC 颗粒增强钛基复合涂层的组织和高温磨损性能研究[J]. *应用激光*, 2013, 33(4): 365-369.

[5] Xiao L S, Yan D R, He J N, *et al.* Nanostructured TiN coating prepared by reactive plasma spraying in atmosphere [J]. *Applied Surface Science*, 2007, 253 (18): 7535-7539.

[6] Maja M E, Falodun O E, Obadele B A, *et al.* Nanoindentation studies on TiN nanoceramic reinforced Ti-6Al-4V matrix composite [J]. *Ceramics International*, 2018, 44(4): 4419-4425.

[7] Romero F, Amigó V, Salvador M D, *et al.* Mechanical and microstructural properties of titanium matrix composites reinforced by TiN particles [J]. *Materials Science Forum*, 2007, 534/535/536: 825-828.

[8] Dai N W, Zhang L C, Zhang J X, *et al.* Corrosion behavior of selective laser melted Ti-6Al-4V alloy in NaCl solution [J]. *Corrosion Science*, 2016, 102: 484-489.

[9] Balla V K, Bhat A, Bose S, *et al.* Laser processed TiN reinforced Ti6Al4V composite coatings [J]. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2012, 6: 9-20.

[10] Das M, Balla V K, Basu D, *et al.* Laser processing of *in situ* synthesized TiB-TiN-reinforced Ti6Al4V alloy coatings [J]. *Scripta Materialia*, 2012, 66(8): 578-581.

[11] Carter L N, Martin C, Withers P J, *et al.* The influence of the laser scan strategy on grain structure and cracking behaviour in SLM powder-bed fabricated nickel superalloy [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 615: 338-347.

[12] Attar H, Ehtemam-Haghighi S, Kent D, *et al.* Comparative study of commercially pure titanium produced by laser engineered net shaping, selective laser melting and casting processes [J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2017, 705: 385-393.

[13] Bose S, Pathak L C, Singh R. Response of boride coating on the Ti-6Al-4V alloy to corrosion and



- fretting corrosion behavior in Ringer's solution for bio-implant application[J]. Applied Surface Science, 2018, 433: 1158-1174.
- [14] Li J F, Wei Z Y, Lu B H. Research progress on technology of selective laser melting of titanium and titanium alloys [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2018, 55(1): 011403.  
李俊峰, 魏正英, 卢秉恒. 钛及钛合金激光选区熔化技术的研究进展[J]. 激光与光电子学进展, 2018, 55(1): 011403.
- [15] Zhao S Z, Jin J B, Xie M, *et al.* Effects of scanning speed on microstructure and wear resistance of Cu80Fe20 immiscible coatings prepared by laser cladding[J]. Chinese Journal of Lasers, 2019, 46(3): 0302005.  
赵淑珍, 金剑波, 谢敏, 等. 扫描速率对激光熔覆 Cu80Fe20 偏晶涂层组织与耐磨性能的影响[J]. 中国激光, 2019, 46(3): 0302005.
- [16] Zhou S F, Dai X Q. Microstructure evolution of Fe-based WC composite coating prepared by laser induction hybrid rapid cladding[J]. Applied Surface Science, 2010, 256(24): 7395-7399.
- [17] Zhao L, Cui C X, Liu S J, *et al.* Microstructure and mechanical properties of TC4 alloy modified and reinforced by TiB + TiN/Ti inoculants ribbons [J]. Materials Science and Engineering: A, 2016, 663: 8-16.
- [18] Li J Q, Lin X, Guo P F, *et al.* Electrochemical behaviour of laser solid formed Ti - 6Al - 4V alloy in a highly concentrated NaCl solution[J]. Corrosion Science, 2018, 142: 161-174.
- [19] Chen Y, Zhang J X, Dai N W, *et al.* Corrosion behaviour of selective laser melted Ti-TiB biocomposite in simulated body fluid [J]. Electrochimica Acta, 2017, 232: 89-97.
- [20] Brug G J, van den Eeden A L G, Sluyters-Rehbach M, *et al.* The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1984, 176(1/2): 275-295.
- [21] Wu B T, Pan Z X, Li S Y, *et al.* The anisotropic corrosion behaviour of wire arc additive manufactured Ti-6Al-4V alloy in 3.5% NaCl solution [J]. Corrosion Science, 2018, 137: 176-183.
- [22] Jovic V D, Barsoum M W. Corrosion behavior and passive film characteristics formed on Ti, Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>, and Ti<sub>4</sub>AlN<sub>3</sub> in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and HCl[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2004, 151(2): B71-B76.
- [23] Coster D, Kronig R D L. New type of auger effect and its influence on the X-ray spectrum[J]. Physica, 1935, 2: 13-24.