

TC4 合金表面全方位离子注入 Ag 的耐摩擦磨损和抗腐蚀性能

刘洪喜¹, 蒋业华¹, 周 荣¹, 詹肇麟¹, 杨天武¹, 汤宝寅²

(1. 昆明理工大学, 云南 昆明 650093)

(2. 哈尔滨工业大学, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘 要: 为改善 TC4 合金表面的耐磨性能和抗腐蚀性能, 用等离子体浸没离子注入 (PIII) 技术在合金表面注入不同剂量的金属银。采用 XRD、XPS、AES 等方法分析改性层的元素浓度分布和化学组成, 研究 Ag 离子注入后试样表面的耐摩擦磨损性能、抗腐蚀性能、纳米硬度和弹性模量。结果表明, 表面改性层中主要存在 Ag 相, 同时含有少量的 TiAg; 处理后注入剂量为 1×10^{17} ions/cm² 试样的纳米硬度和弹性模量分别提高 62.5% 和 54.5%; 磨损面积减小 57.6%; 摩擦系数由基体合金的 0.78 下降到 0.2。在 3.5%NaCl 溶液中的腐蚀电位升高, 腐蚀电流密度明显减小, 耐蚀性得到了显著改善。

关键词: 等离子体浸没离子注入(PIII); TC4 合金; Ag; 耐摩擦磨损; 抗腐蚀性能

中图分类号: TG174.444; TG146.2⁺3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2009)12-2126-05

TC4 是 20 世纪 50 年代发展起来的一种中等强度的 $\alpha+\beta$ 型两相钛合金, 它含有 6% α 稳定元素 Al 和 4% β 稳定元素 V^[1]。由于其具有密度小、热膨胀系数低、比强度高、工作温度范围宽、无铁磁性、好的耐腐蚀性、可焊接性、抗疲劳性、高温抗蠕变性, 以及优良的加工性和生物相容性等特点, 而作为一种新型轻质结构材料受到普遍重视, 广泛应用于航天航空、海洋工程、石油化工、汽车制造、生物医学、国防电力、文体等领域。约占钛合金用量的 80% 以上^[2-7]。但是, 钛合金存在硬度低、摩擦系数高、难以润滑、耐磨性和高温下抗氧化性差等缺点, 严重制约了其应用。

由于摩擦、磨损、腐蚀等失效行为均起源于钛合金表面, 因此, 提高钛合金关键零部件的表面性能和使用寿命, 成为钛合金应用过程中亟待解决的重要课题。近些年来, 国内外在钛合金的表面强化研究上做了大量工作, 已将等离子体氮化、离子注入、热喷涂、激光熔敷和合金化、双辉渗金属等表面改性技术应用于钛合金, 以改善其使用性能^[8-13]。本研究利用等离子体浸没离子注入技术在 TC4 合金表面注入 Ag 固体润滑膜, 通过表面层微观结构的分析, 探讨 Ag 离子注入剂量对改性层耐摩擦磨损性和抗腐蚀性能的影响。

1 实 验

Ag 离子注入在哈尔滨工业大学现代焊接生产技术国家重点实验室的多功能等离子体浸没离子注入装置上进行^[14]。基体材料为 ($\alpha+\beta$) 双相 TC4 合金, 尺寸为 $\Phi 15$ mm \times 3 mm, 热处理工艺为固溶处理+时效处理, 其化学成分和力学性能分别见表 1 和表 2。试样在离子注入前需机械磨光和抛光至表面粗糙度 $Ra \leq 0.06$ μ m, 接着在丙酮和无水乙醇中各超声清洗 10 min, 再经电风吹干后进行氩离子溅射清洗 30 min, 以除去试样表面可能残存的氧化物和油污杂质。本底真空 5.0×10^{-3} Pa, 注入电压 30 kV, 束流 3 mA。注入剂量 0.5×10^{17} ions/cm²、 1×10^{17} ions/cm²、 5×10^{17} ions/cm²、 9×10^{17} ions/cm², 相对应的试样编号分别为 A1、A2、A3、A4, 钛合金基体对比试样为 A0。

通过荷兰 Philips 公司产的 X'pert 型 X 射线衍射仪进行离子注入试样的 XRD 分析。Cu 的单色 $K\alpha$ 波长 0.15406 nm, 管压 40 kV, 管流 40 mA, 连续扫描模式, 衍射角范围 $30^\circ \sim 80^\circ$ 。用 PHI5700 ESCA 系统对试样进行 XPS 表征。AlK α 为射线源, 工作电压 12 kV, 电流 12 mA, 功率 250 W。以 C1s 的 284.8 eV 谱线为基准, 对处理样品的电子结合能进行荷电校正, 以确

收到初稿日期: 2008-11-25; 收到修改稿日期: 2009-07-20

基金项目: 国家自然科学基金 (50671045) 和教育部博士点基金项目 (20060674002)

作者简介: 刘洪喜, 男, 1972 年生, 博士, 昆明理工大学机电工程学院, 云南 昆明 650093, 电话: 0871-5136755, E-mail: vipluhx@yahoo.com.cn

表 1 TC4 合金基体的化学成分

Table 1 Chemical composition of TC4 alloy (wt%)									
Al	V	Fe	Si	C	N	O	H	Ti	
6.02	4.0	0.30	0.15	0.10	0.05	0.20	0.015	Bal.	

表 2 TC4 合金的力学性能

Table 2 Mechanical properties of TC4 alloy						
E/GPa	σ_b /MPa	$\sigma_{0.2}$ /MPa	ρ /g·cm ⁻³	δ /%	HB/MPa	
110	1010	890	4.51	12	2950	

定试样表面元素的结合能位置；采用溅射刻蚀加速电压为 3 kV 的氩离子枪对试样进行元素的深度分析，刻蚀速率 0.12 nm/s。在日本 ULVAC-PHI 公司产 PHI-700 型俄歇扫描系统上研究注入层的原子浓度分布。氩离子同轴电子枪加速电压 5 kV，平均刻蚀速率 35 nm/min (标样为热 SiO₂/Si)。以 UMIS-2000 (CSIRO) 型纳米压痕系统来评定处理后试样表面的纳米硬度和弹性模量。三角形金刚石压头断面角度为 142.3°，压头尖端半径 50 nm，加载载荷和深度分辨率分别为 1 μN 和 0.03 nm。球-盘摩擦磨损试验在 CJSIII 型多功能摩擦磨损试验机上进行，摩擦球是直径为 4 mm 的 SiC 陶瓷球，载荷 0.3 N，旋转半径 3 mm，转速 300 r/min，以改性层完全磨穿时的转动圈数来判断磨损寿命。离子注入试样的抗腐蚀行为在美国 EG&G 公司生产的 Potentiostat/Galvanostat 型 Model 273A 电化学综合测试系统上完成，参比电极为饱和甘汞 (SCE) 溶液，辅助电极 Pt 片，3.5% 的饱和 NaCl 溶液作电解液，腐蚀面积 1 cm²，扫描速度 3 mV/s，扫描范围 -2.0~1.5 V。试样腐蚀形貌观察在日本 OLYMPUS 公司产的 PMG3 型金相显微镜上完成，用以比较合成薄膜前后试样的耐蚀性。所有测试在室温 (温度 22 °C，相对湿度 45%) 和空气环境下进行。

2 结果与分析

2.1 试样表面 XRD 和 XPS 表征

图 1 是 Ag 离子注入 TC4 合金试样表面的 XRD 图谱。可以看出，X 射线衍射谱峰强度、峰形和数目等均随着 Ag 离子注入剂量的不同而变化。同未注入基体 A0 相比，试样 A1 的谱峰强度减弱，38.5° 和 53.3° 附近的谱峰消失，说明此注入剂量下合金表面的多晶结构受到了一定影响，有非晶化趋势。而试样 A2 在 38.5° 处的谱峰增强，此峰位与 TiAg 和 Ag 的峰位接近，表明 Ag 除部分固溶于合金基体外，还可生成 TiAg 和 Ag。试样 A3 在 37° 处有一微弱的谱峰出现，对应于 PDF 卡片中 Ag(101)。试样 A4 在 35° 和 53.3° 附近的谱峰消失，而在 44.5° 处的谱峰发生宽化，显示出在此注入剂量下 TC4 合金表面改性层的结晶度较

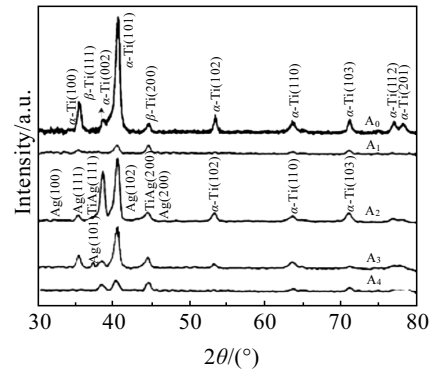


图 1 试样表面的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of TC4 alloy surface

差。当然，随着注入剂量的增大，辐照损伤的增强也是衍射峰宽化的原因之一。

图 2 是试样 A2 表面的 XPS 宽程扫描谱图。可见，表面除含有合金组成元素 Ti、Al、V 外，还有 Ag、Ni、C、O。其中，Ag 是离子注入引入的元素；O 是注入过程中真空室残留氧的反冲注入或材料表面发生部分氧化而造成；C 是试样表面污染和基体合金本身所含有的碳 (0.1%) 所致；Ni 则来自于测试所用镍基样品台的溅射。

2.2 表面原子浓度随深度分布

图 3 给出了 Ag 离子注入合金 (试样 A2) 表面组成元素 Ti、Al、V、Ag、C、O 的原子百分浓度随深度的分布情况。可见，Ag 原子百分浓度随距表面深度的增加呈现先增加后降低的变化趋势，类似高斯分布。Ag 原子百分浓度峰值为 8.78%，对应的溅射深度约 14.4 nm。这与 SRIM 程序模拟 30 kV 注入电压下得到的 Ag 离子注入峰值浓度在 21.7nm 左右相比^[15]，Ag 原子百分含量峰值更靠近材料表面，这是由于离子注入过程中存在溅射效应和发生了 Ag 离子向钛合金表面增强热扩散所引起。O 原子分布范围较宽，表面处

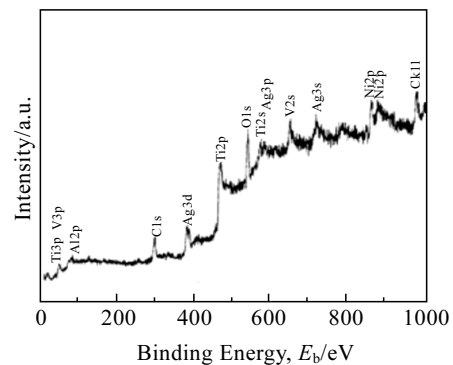


图 2 试样 A2 表面的 XPS 宽程扫描谱

Fig.2 XPS wide scan spectrum of TC4 alloy surface for sample A2

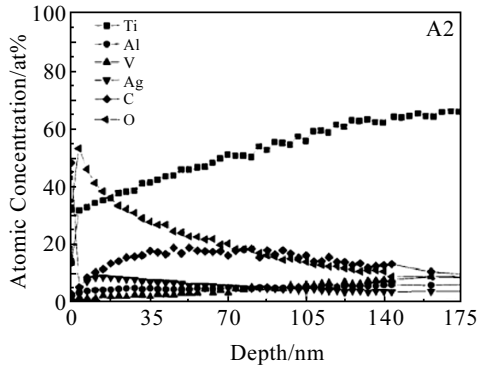


图 3 试样 A2 表面原子浓度随深度分布

Fig.3 Auger depth profiles of different elements on A2 sample surface

的百分含量最高 (达到 53.4%), 而后随距表面深度的增加迅速降低, 表明钛合金基体表面氧化严重。其中, 氧的反冲注入是 O 原子在离表面很深范围内仍存在的主要原因。Ti 原子浓度变化趋势与 O 相反, 随溅射深度的增加而增大。Al、V 在样品表面和内部的浓度相对较少, 而且比较稳定, 没有在表面形成富集区, 有利于合金材料生物相容性的改善。合金表面 C 原子浓度较高, 但随着溅射时间的延长而迅速减少, 说明合金表面的 C 以污染为主。

2.3 试样表面的纳米硬度和弹性模量

图 4 为不同注入剂量下压痕深度在 500 nm 范围内试样的纳米硬度和弹性模量随压头进入表面深度的关系曲线。其中, 基体纳米硬度和弹性模量分别约为 3.2 和 110 GPa。从图 4a、4b 中可看出, 在压痕深度约为 5~25 nm 时, 试样 A1、A2、A3、A4 的纳米硬度分别为 3.3, 5.2, 3.9 和 4.4 GPa; 弹性模量分别为 115, 170, 120 和 125 GPa。可见, 注入剂量对 TC4 合金的力学性能有一定影响。当注入剂量为 1×10^{17} ions/cm² 时, 钛合金试样的纳米硬度和弹性模量最大, 较基体分别提高 62.5%和 54.5%。随着压头压入深度的增加, 所有试样的硬度和弹性模量均不断减小, 当压痕深度达到 400 nm 时, 硬度和弹性模量随压痕深度增加而减小的趋势逐渐变缓, 并慢慢接近基体性质。这说明此时基体的影响开始变大, 它反映出了 PIII 处理 TC4 合金的力学性能随压痕深度的变化趋势。

2.4 耐摩擦磨损性能分析

图 5 是基体和经 PIII 处理后钛合金试样在空气中干摩擦时得到的摩擦系数随滑动圈数变化的关系曲线。可以看出, 相同磨损情况下, 所有试样的摩擦系数均低于基体试样。开始时, 由于表面存在氧化膜而摩擦系数较小, 很快氧化膜被磨穿, 试样摩擦系数便

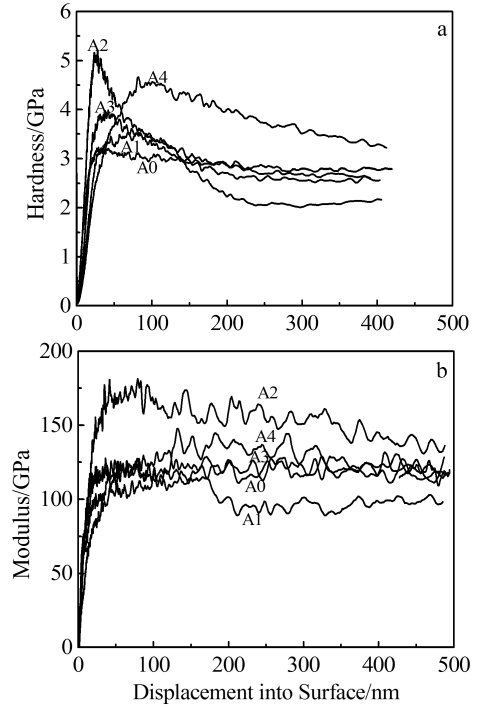


图 4 不同注入剂量下钛合金表面的纳米硬度和弹性模量与压入深度之间的关系

Fig.4 Nanoindentation measurements of hardness (a) and elastic modulus (b) of treated samples versus indentation contact depth at different ion dose using CSM technique

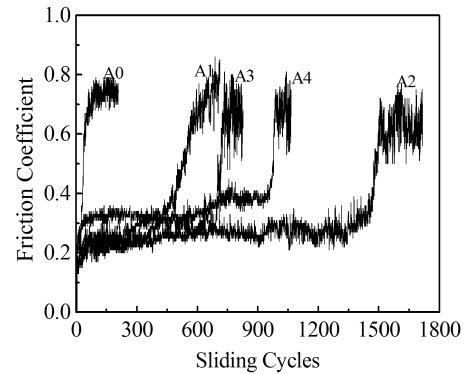


图 5 处理前后钛合金试样摩擦系数与滑动圈数之间的对应关系

Fig.5 Relative curves between friction coefficient and sliding cycles of untreated and treated TC4 alloy samples

快速上升, 当磨到 100 圈左右时, 基体的摩擦系数就接近 0.78, 离子注入试样的摩擦系数则明显偏低(最低达到 0.2)。在 400 圈之前, 不同注入剂量下被处理钛合金试样的摩擦性能相当, 摩擦系数随磨损圈数的变化趋势基本相似, 摩擦系数起点值也几乎相同, 随后逐步增加, 并分别在 450 圈、1400 圈、700 圈和 950 圈左右被磨破。表明注入剂量对试样的耐摩擦磨损性

能影响较大，其中，试样 A2 的耐磨损性能最好。PIII 处理后，由于合金材料表层硬度提高，可减少合金表面在受力作用下的变形，推迟了裂纹产生时间和降低了扩展速度，降低了裂纹成核机会。另外，高速注入的银离子进入钛合金表面后与靶原子发生级联碰撞，也会出现大量位错、空位团、间隙原子等缺陷而产生强化效应，因而提高了耐磨抗力。

图 6 是基体和不同注入剂量下钛合金试样在相同磨损条件下表面磨损面积的对比。其中，基体试样的磨损面积约为 46.2 mm²；试样 A2 的磨损面积最小，约为 19.6 mm²，较基体较少了 57.6%；其余 3 种剂量下试样的磨损面积相差不大。可见，注入剂量为 1×10¹⁷ions/cm²时，试样的抗磨性最好。这与前面纳米硬度和摩擦磨损曲线的变化特征一致。

2.5 抗腐蚀行为

图 7 给出了注入 Ag 后钛合金样品及未经处理基体试样在 3.5%NaCl 溶液中测得的阳极极化曲线。由图可见，与 A0 相比，除试样 A1 外，其余试样的腐蚀电位均明显上升，腐蚀电流却普遍偏小。A1 试样在阳

极极化开始时的极化电流随电位升高持续增加，腐蚀电位达到-0.86 V 后，腐蚀电流随电位升高的速度变缓，合金表面发生钝化。极化电位升到 0.65 V 时，试样腐蚀电流迅速增加，表面发生孔蚀。极化电位达到 0.84 V 后的腐蚀电流甚至超过了试样 A0 的钝化电流。对于试样 A2、A3 和 A4，开始时腐蚀电流随电位升高持续增加，达到-0.32 V 后趋于稳定（钝化），且 3 种剂量下的钝化电流接近，比 A0 降低超过 1 个数量级。从图形上直观来看，处理试样的腐蚀极化曲线向左上方移动。钝化电流大幅下降意味着处理后试样耐腐蚀性能得到了明显提高。

为了更直观地了解离子注入试样的抗腐蚀性能，图 8 给出了试样 A2 处理前后的表面腐蚀 SEM 照片。可见，同样腐蚀条件下，基体试样表面有大量腐蚀坑，而且几乎是遍布整个表面。相比之下，离子注入试样的表面腐蚀比较均匀，只有极少量地方出现了蚀坑，且坑蚀点面积很小。这说明经 PIII 处理后，TC4 合金表面不仅具有很好的耐腐蚀性能，而且致密性亦得到了很好改善。

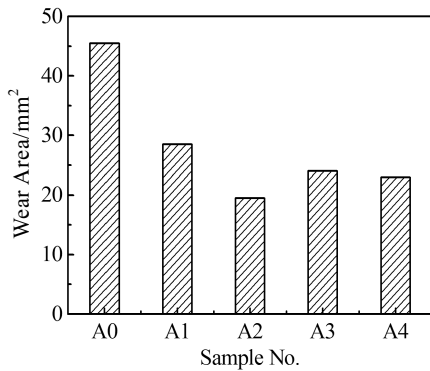


图 6 处理前后 TC4 合金试样表面磨损面积的对比

Fig.6 Wear area of untreated and treated TC4 alloy sample surfaces

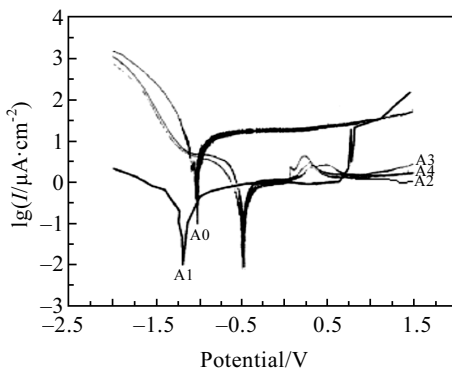


图 7 离子注入处理前后试样表面腐蚀的动电位极化曲线

Fig.7 Anodic polarization curves for treated and untreated Samples

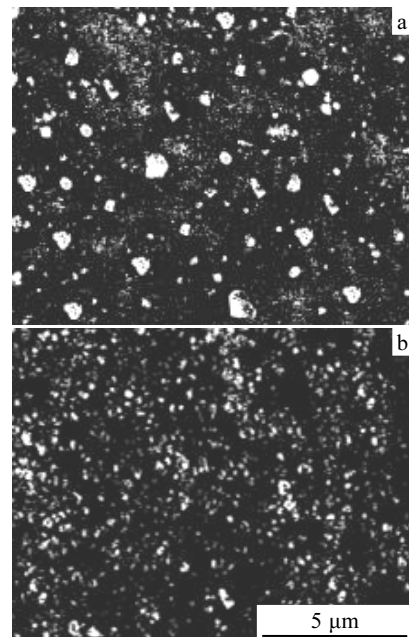


图 8 处理前后试样 A2 表面腐蚀的 SEM 照片

Fig.8 SEM images of corrosion surfaces of untreated (a) and treated (b) samples A2

3 结 论

1) 采用 PIII 技术在 TC4 合金表面注入固态润滑金属 Ag 之后，改性层中存在 Ag 和少量 TiAg 相。

2) 随着注入剂量的不同, 处理试样的耐摩擦磨损性能、表面硬度和抗腐蚀性有一定差异。与基体相比, 离子注入后注入剂量为 1×10^{17} ions/cm² 试样的摩擦系数由原来的 0.78 下降到 0.2; 磨损面积降低 57.6%; 纳米硬度和弹性模量分别提高 62.5% 和 54.5%。

3) 处理后合金试样的腐蚀电流密度降低 1 个数量级以上, 且致密性提高, 耐蚀性能得到显著改善。

参考文献 References

- [1] Xie Huiru(谢慧茹). *Rare Metals Letters*(稀有金属快报)[J], 2007, 26(8): 7
- [2] Zhang Shuangyin(张霜银), Lin Xin(林鑫), Chen Jing(陈静) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2007, 36(10): 1839
- [3] Liu X Y, Chu P K, Ding C X. *Materials Science and Engineering R*[J], 2004, 47: 49
- [4] Lin Songsheng(林松盛), Dai Mingjiang(代明江), Hou Huijun(侯慧君) *et al. Tribology*(摩擦学学报)[J], 2007, 27(4): 382
- [5] Yang Shengqun(杨胜群), Meng Qingwu(孟庆武), Geng Lin(耿林) *et al. Laser Technology*(激光技术)[J], 2007, 31(5): 473
- [6] Xiong D S, Gao Z, Jin Z M. *Surface and Coatings Technology* [J], 2007, 201: 6847
- [7] Shi Qiuping(施秋萍), Zhao Yutao(赵玉涛), Dai Qixun(戴起勋) *et al. Materials for Mechanical Engineering*(机械工程材料)[J], 2006, 30(10): 52
- [8] Wu Hanhua(吴汉华), Long Beihong(龙北红) *et al. Acta Physica China*(物理学报)[J], 2007, 56(11): 6537
- [9] Liu Hongxi(刘洪喜), Tang Baoyin(汤宝寅), Wang Langping(王浪平) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2005, 34(8): 1318
- [10] Poon R W Y, Yeung K W K, Liu X Y *et al. Biomaterials*[J], 2005, 26: 2265
- [11] Liu X M, Wu S L, Chu P K *et al. Surface and Coatings Technology*[J], 2008, 202: 2463
- [12] Li J L, Sun M R, Ma X X. *Applied Surface Science*[J], 2006, 252: 7503
- [13] Crossley A, Johnston C, Hutchings I M. *Thin Solid Films*[J], 2002, 414: 224
- [14] Wang S Y, Chu P K, Tang B Y *et al. Nucl Instrum Meth Phys Res B*[J], 1997, 127/128: 1000
- [15] Wilson W D, Hagymark L G, Biersack P. *Phys Rev B*[J], 1977, 15: 2458

Frictional Wear Resistance and Corrosion Resistance of Ag/Ti-6Al-4V Alloy System Treated by Plasma Immersion Ion Implantation Technique (PIII)

Liu Hongxi¹, Jiang Yehua¹, Zhou Rong¹, Zhan Zhaolin¹, Yang Tianwu¹, Tang Baoyin²

(1. Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

(2. Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: In order to improve the frictional wear resistance and corrosion resistance of Ti-6Al-4V alloy surface, argentine(Ag) ions with different dose were implanted into the polished alloy sample surface by plasma immersion ion implantation (PIII) technique. The chemical composition and element concentration distribution of the modified layer were analyzed using X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectrum (XPS), and Auger electron spectrum (AES). Frictional wear resistance, corrosion resistance, microhardness and elastic modulus of sample alloy surface were studied after argentine ions implantation. Results show that the modified layer consists of Ag phase mainly and a few TiAg phase. The microhardness and elastic modulus increases by 62.5% and 54.5%, respectively, for the sample with 1×10^{17} ions/cm² argentine ions dose. The wear area decreases by 57.6%, and the friction coefficient reduces to 0.2 from 0.78 of the matrix alloy. In addition, the corrosion resistance of treated alloys in 3.5% NaCl solution is also improved significantly, with increasing corrosion potential and remarkably decreasing corrosion current density.

Key words: plasma immersion ion implantation (PIII); Ti-6Al-4V alloy; Ag; frictional wear resistance; corrosion resistance

Biography: Liu Hongxi, Ph. D., Faculty of Mechanical and Electrical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, P. R. China, Tel: 0086-871-5136755, E-mail: vliuhx@yahoo.com.cn