doi: 10.3969/j.issn.1007-9289.2014.02.006

# Cr离子注入镍钛合金的表面组织结构\*

刘峰斌,李慧萍,崔 岩,赵全亮,刘 波,景 宝 (北方工业大学 机电工程学院,北京 100144)

**摘** 要:针对镍钛合金(NiTi)进行3种不同浓度Cr离子注入,采用扫描电子显微镜、三维白光形貌干涉仪、 小角度掠射X射线衍射仪、X射线光电子能谱仪分析了离子注入前后镍钛合金表面形貌、粗糙度、组织结构 及化合态。结果表明,随着注入Cr离子浓度的增大,镍钛合金表面更加平整,粗糙度变小。所有注入试样表 面形成了近 60 nm厚的注入膜层,主要成分为三氧化二铬和铬碳化合物,并且随Cr离子注入剂量的增加,三 氧化二铬和铬碳化合物的含量增加。

关键词: 镍钛合金; Cr 离子注入; 表面改性

中图分类号: TG174.44; TG115 文献标志码: A 文章编号: 1007-9289(2014)02-0031-07

# Surface Structure of NiTi Alloy by Chromium Ion Implantation

LIU Feng-bin, LI Hui-ping, CUI Yan, ZHAO Quan-liang, LIU Bo, JING Bao

(College of Mechanical & Electric Engineering, North China University of Technology, Beijing 100144)

**Abstract**: Chromium ions with three different concentrations were implanted into nickel titanium (NiTi) alloy. By using scanning electron microscopy (SEM), three-dimensional white light interferometer, grazing incident X-ray diffraction (GIXRD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), the surface topographies, microstructures and chemical states of the samples were analysized. The results show that Cr ion implantation can decrease the surface roughness of the original sample. An implantation layer with the thickness of 60 nm is formed after Cr ion implantations, which consist mainly of  $Cr_2O_3$  and Cr-C phases. Along with the increase of the implanted Cr ions, the concentrations of the  $Cr_2O_3$  and Cr-C phases also increase.

Key words: NiTi alloy; chromium ion implantation; surface modification

# 0 引 言

近等原子比的镍钛合金因其独特的形状记 忆效应和高弹性等特点在医学领域具有很高的 应用价值。但镍元素在人体体液环境中容易溶 出,诱发毒性和炎性反应。因此,有必要对镍钛 合金进行表面改性处理,在不改变其基体优异性 能的前提下,抑制镍离子的析出,提高生物相容 性,促进其在医学领域的应用。

在众多的表面改性工艺中,离子注入有其独特的优点,国内外对其进行了广泛的研究。华英杰等<sup>[1]</sup>采用先进行氧化、再进行离子注氮的方法

将 NiTi 合金样品进行表面改性,发现在离子注 氮后获得表面 TiN 相,NiTi 合金表现出极好的 耐腐蚀性。赵兴科等<sup>[2]</sup>用离子注磷方法对 NiTi 合金进行表面改性,然后再经中子辐照,获得了 近百倍于未处理 NiTi 合金的放射活度。Poon 等<sup>[3]</sup>用氧离子注入方法以及空气中氧化的方法 对 NiTi 合金进行表面改性,发现空气中氧化的 方法 对 NiTi 合金进行表面改性,发现空气中氧化的 氧化层厚度虽厚但是不均匀,起伏比较大,导致 其耐腐蚀性能远低于氧离子注入的 NiTi 合金。 已有文献虽然证明了离子注入对镍钛合金具有 很好的表面改性作用,但是,金属离子注入研究

收稿日期: 2013-12-18; 修回日期: 2014-03-17; 基金项目: \*国家自然科学基金(51075004);北京市属市管高等学校人才强教计划资 助项目(PHR201107109);北京市属高等学校高层次人才引进与培养计划项目(CIT&PCD201304005)

作者简介:刘峰斌(1974-),男(汉),河北保定人,副教授,博士;研究方向:功能薄膜材料的制备与表征

网络出版日期: 2014-03-20 16:51; 网络出版地址: http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20140320.1651.001.html 引文格式: 刘峰斌,李慧萍,崔岩,等. Cr 离子注入镍钛合金的表面组织结构 [J]. 中国表面工程, 2014, 27(2): 31-37.

相对较少[4-5]。作为一种通过形成表面钝化膜而 能够有效提高表面耐腐蚀性能的注入元素,Cr离 子注入在大量合金材料改性方面被广泛应用[6-7], 而在镍钛合金表面改性方面尚未见研究报道。

基于此,文中通过在镍钛合金表面进行 Cr 离子注入尝试,研究不同浓度 Cr 离子注入的镍 钛合金的表面组织结构和表面成分。

# 1 材料及方法

试验所选材料为未经退火处理的近等原子比 镍钛合金棒材,经线切割加工成直径  $\Phi$  16 mm,厚 度为2mm的圆形薄片,用金刚砂纸200、600和 2000号逐级打磨来去除宏观表面缺陷和污染 物,再用抛光膏进行表面抛光达到镜面级粗糙 度。最后将试验样品在丙酮中进行超声清洗。

离子注入所用设备为北京机械工业自动化 研究所自行研制的离子注入机,注入元素为 Cr, 東流强度为 10 mA, 靶東斑 直径  $\Phi$  160 mm, 注入 离子能量 60 keV,注入剂量见表 1。

针对注入前后试样,利用扫描电子显微镜 (HITACHI S-4800)检测了表面形貌,利用三维 白光形貌干涉仪(MicroXAM)分析了表面粗糙

度。由于离子注入层比较薄,为了更准确地获得 表面信息,采用小角度掠射 X 射线衍射仪(Bruker D8)检测了其组织结构。利用 X 射线光电子 能谱(PHI-5300)分析了其表面成分和化合态。

表1 试样的注入剂量

Table 1	Dosage of	the samples
---------	-----------	-------------

No.	Dosage/(ions • cm <sup>-2</sup> )	
1	0	
2	$2 \times 10^{15}$	
3	$2 \times 10^{16}$	
4	$2 \times 10^{17}$	

#### 结果与讨论 2

#### 2.1 表面形貌

图 1 为不同浓度 Cr 离子注入镍钛合金的表 面形貌。可以看出,相比于原始试样,低浓度 Cr 离子注入试样表面形貌没有明显变化,而中、高 浓度 Cr 离子注入试样表面更为光滑平整。利用三 维白光形貌干涉仪检测的表面粗糙度,结果发现:



图 1 不同浓度 Cr 离子注入镍钛合金的表面形貌

Fig. 1 Surface morphologies of the NiTi alloy with different chromium ion implantation concentrations

No. 2, No. 3 和 No. 4 试样表面粗糙度分别为 10. 23 nm,9. 78 nm 和 9. 55 nm,均小于原始试样 的表面粗糙度(10. 49 nm)。这表明不同浓度的 Cr 离子注入均对原始试样的表面起到了不同程 度的平整作用。文献[8]在利用 Cu 离子注入对 TA2 钢进行改性处理中得到了类似的结果。

# 2.2 组织结构

图 2 为 Cr 离子注入前后的 XRD 结果。可以 发现未注入 Cr 离子和低浓度 Cr 离子注入(2× 10<sup>15</sup> ions/cm<sup>2</sup>)时,在 42.5°位置存在一个明显的 NiTi 特征峰,该特征峰较宽,强度较低,说明原始 样品和经过低浓度 Cr 离子注入后的试样表面为 非晶态,这与其为未退火镍钛合金一致,文献[9] 报道未退火处理时 NiTi 合金为非晶态。随着 Cr 离子注入剂量增加,42.5°位置处 NiTi 衍射峰明 显增强,半峰宽显著减小,并在 62.5°和 77.5°处 分别出现两个明显的衍射峰。随着 Cr 离子注入 量增大,这两处衍射峰峰值强度也显著增强。通过 比对 PDF 数据卡片,两处衍射峰可能为 NiTi 合金 的(200)晶面和(211)晶面。这一现象验证了离子 注入能促进微区合金的晶化。为了更深入地研究 Cr离子注入表面成分,文中进行了 XPS 分析。



图 2 不同浓度 Cr 离子注入镍钛合金的 XRD 图谱 Fig. 2 XRD spectrum of NiTi alloy with different Cr<sup>+</sup> implantation concentrations

# 2.3 表面化合态

2.3.1 各试样元素沿深度的浓度分布图 3 为不同注入浓度试样表面元素原子浓度



图 3 元素沿深度的浓度分布

Fig. 3 Concentration distributions of the elements along the depth for the samples

沿深度的分布曲线。图中所有试样表面出现富 氧和富碳层,这与文献[4]报道相一致。文献 [10]解释,其形成与注入过程中离子束真空碳化 效应有关。文中结果发现表面无离子注入的试 样表面同样存在富氧和富碳现象。这可能与试 样在机械抛光过程中力与温度作用导致表面吸 附物中碳、氧元素向次表面层的扩散有关<sup>[11]</sup>。当 距表面深度超过 30 nm 时,原始试样中碳元素和 氧元素浓度降至最低,元素与基体成分一致。而 对于不同浓度 Cr 离子注入试样,除了表面富氧、 富碳层,在 30~60 nm 深度范围,还存在 Cr 离子 注入次表面层。另外,所注入 Cr 元素浓度分布 为高斯分布,这与文献报道一致<sup>[12]</sup>。

图 4 为不同注入剂量下 Cr 离子浓度沿深度 的分布,结果显示 Cr 元素原子浓度峰值保持在 大约 30 nm 的深度,该深度与利用 SRIM 软件计 算的理论值基本一致。随着注入剂量的增大,该 处 Cr 原子浓度亦升高。



图 4 不同注入浓度的 Cr 元素沿深度的浓度分布 Fig. 4 Concentration distribution along the depth for different Cr<sup>+</sup> implantation concentrations

### 2.3.2 氧元素的能谱分析

图 5 为各试样表面 0 nm 处的 O1s 芯能级谱 分峰结果,结合能为 530 eV 的峰位处对应的物 质可能是 TiO<sub>2</sub> 或者 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,在 531.3~531.8 eV



Fig. 5 Ols core spectra of the samples

35

峰位处可能是 C-H-O 的化合物也极有可能是 TiO<sub>0.9</sub>。试样 2 在 530 eV 峰位处的峰值强度明 显增强,可能是因为注入离子生成了 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,也有 可能同时促进了钛的氧化,生成 TiO<sub>2</sub>;但是,随着 注入剂量的增加,试样 4 在 530 eV 峰位的强度反 而减小,可能因为注入的铬元素剂量较高,与氧 的结合能力强于钛,阻止了钛的氧化,致使整体 峰强变弱。

取注入剂量最高的试样 4 进行深入分析,试样 4 不同深度 O1s 芯能级谱分峰结果如图 6 所示。 很容易看出:随着深度的增加,C-H-O 峰位的峰 值强度逐渐减小,到 60 nm 深度处该峰消失,与此 相一致的是,元素沿深度的浓度分布图中,60 nm 处氧元素的浓度几乎为零。



图 6 试样 4 不同深度 O1s 芯能级谱

Fig. 6 O1s core spectra of different depth for sample 4

2.3.3 钛元素的能谱分析图 7 为各试样表面 0 nm 处 Ti2p 芯能级谱

分峰结果。结合能为 458 eV 和 464 eV 处有峰, 对应的物质是 TiO<sub>2</sub>。随注 Cr 剂量的增加,峰位



Fig. 7 Ti2p core spectra of the each sample

458 eV 处的 TiO<sub>2</sub> 峰,强度先增加后降低。这说明,在表面富氧层,离子注入的过程中会形成 TiO<sub>2</sub>,促进钛与氧的反应,但注铬剂量的增加,会 抑制 0 nm 表面 TiO<sub>2</sub> 的生成。 2.3.4 铬元素的能谱分析 图 8 为试样 4 的不同深度 Cr2p 芯能级谱分 峰结果。由图可知:表面 0 nm 处主要生成  $Cr_2O_3$ ,还有少量铬与碳的化合物,经查应该是  $Cr_2C_3$ ,到 30 nm 的深度,主要生成了铬与碳的化 合物  $Cr_2C_3$ ,还有少量的  $Cr_2O_3$ 。



图 8 试样 4 的不同深度 Cr2p 芯能级谱 Fig. 8 Cr2p core spectra of different depth for sample 4

2.3.5 碳元素的能谱分析

图 9 是试样 4 的 3 个深度的 C1s 芯能级谱。 在 0 nm 处,碳主要以 C-H-O 化合物方式存在, 这与 O1s 芯能级谱的分析结果一致。另外,在 282.5 eV 处,存在一个小的 Cr-C 峰,表明一部分 C和 Cr 形成了化合物。在 30 nm 深度处,由于 Cr 元素浓度的明显增多,铬碳化合物峰值也大大增 强,这与铬元素的能谱分峰图相对应。





#### 2.3.6 镍元素的能谱分析

试样 4 不同深度 Ni2p 芯能级谱如图 10 所示。可以看到,表面 Ni2p 芯能级谱峰强度很低, 这说明该元素在表面所占比例较低,这与表面富碳、富氧现象有关。另外,超过 60 nm 深度后, Ni2p 芯能级谱基本重合,表明 Ni 含量趋于恒定,



图 10 试样 4 的不同深 Ni2p 芯能级谱

Fig. 10 Ni2p core spectra of different depth for sample 4

从其特征峰对应的物相来看,Ni 元素主要以单质 的方式存在,并没有与氧或者碳形成化合物,这 与在 O1s 以及 C1s 芯能级谱中没发现与 Ni 的化 合物一致。

因此,从上述各元素 XPS 能谱结果可知:表面 0 nm 处主要生成 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 TiO<sub>2</sub>,到 30 nm 的深度处主要生成了铬与碳的化合物 Cr<sub>2</sub>C<sub>3</sub>,还有少量的 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。Ni 元素主要以单质的方式存在,并没有与氧或者碳形成化合物。在表面富氧层,一定浓度 Cr 离子的注入会促进 TiO<sub>2</sub> 的生成,但随着注铬剂量的增加,Ti 与 O 的结合会受到抑制,从而降低表面 TiO<sub>2</sub> 的浓度。

### 3 结 论

(1) Cr 离子注入处理能够降低 NiTi 合金表

面粗糙度,随着离子注入浓度的增加,合金表面 粗糙度变小。

(2) 注入 Cr 离子沿深度呈正态分布,不同注 入浓度试样中 Cr 离子浓度最高位置均为距表面 30 nm 深度处,但最高浓度随着注入浓度的增大 而增大。

(3) 经过 Cr 离子注入处理的镍钛合金表面 形成了近 60 nm 厚的注入膜层,主要成分为三氧 化二铬和铬碳化合物,并且随 Cr 注入剂量的增 加,三氧化二铬和铬碳化合物的含量增加。

# 参考文献

- [1] 华英杰,王崇太,孟长功,等.表面氧化及离子注氮对 Ni-Ti 形状记忆合金耐腐蚀性能的影响 [J].功能材料,2003,34(6):654.
- [2] 赵兴科. 中子辐照火花 NiTi 合金注磷层的显微组织与生物医学性能 [D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2002.
- [3] Poon R W Y, Yeung K W K, Liu X Y, et al. Carbon plasma immersion ion implantation of nick - titanium shape memory alloys [J]. Biomaterials, 2005, 26(15): 2265-72.
- [4] Meisner L L , Lotkov A I, Matveeva V A, et al. Effect of silicon, titanium, and zirconium ion implantation on NiTi biocompatibility [J]. Advances in Materials Science and Engineering, 2012, 2012: 1-16.
- [5] Zhao T, Li Y, Zhao X, et al. Ni ion release, osteoblastmaterial interactions, and hemocompatibility of hafnium-

implanted NiTi alloy [J]. Journal of Biomedical Materials Research, 2012, 100(3): 646-659.

- [6] Xu R Z, Wu G S, Yang X B, et al. Controllable degradation of biomedical magnesium by chromium and oxygen dual ion implantation [J]. Materials Letter, 2011, 65 (14): 2171-3.
- [7] 孟春蕾.离子注入 AZ31 镁合金的抗腐蚀和力学性能研究[D].昆明:昆明理工大学,2010.
- [8] 王紫琴. Ag、Cu 离子注入医用金属材料表面改性研究[M]. 天津:天津大学, 2006.
- [9] 袁振宇,徐东,刘毓舒,等. 溅射态原位加热 NiTi 形状记 忆合金薄膜的结构性能研究 [J]. 稀有金属材料与工程, 2006,35(11):1800-2.
- [10] 王世兴,熊碧军,田修波,等. C+Cr离子注入对硬质合金的表面改性[J]. 材料热处理技术,2011,40(4):122-125.
- [11] Oda O, Hanekamp L J, Bootsma G A. An AES and LEED study of carbon and oxygen sorption on copper surfaces [J]. Applications of Surface Science, 1981, 7(3): 206-214.
- [12] Liu F B, Fu G H, Cui Y, et al. Tribological properties and surface structures of ion implanted 9Cr18Mo stainless steels [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 2013, 307(7); 412-418.

 作者地址:北京市石景山区晋元庄路5号
 100144

 北方工业大学机电工程学院
 Tel: (010) 8880 3005

 E-mail: shuiqingm@126.com

(责任编辑:黄艳斐)

#### •本刊讯•

# 祝贺徐滨士院士及其课题组获国家自然科学二等奖

在 2014 年 1 月 10 日举行的"2013 年度国家科技奖励大会"上,本刊编委会主任委员徐滨士院士及 其课题组完成的科研项目"面向再制造的表面工程技术基础"荣获国家自然科学二等奖。该项目深刻 总结提炼了近 30 年来表面工程技术基础领域取得的原创性突破,在国内率先提出了表面工程的概念, 发展了表面工程基础理论,深刻揭示了表面工程技术基础,并构建了具有国际先进水平的表面工程学 科,使中国成为世界上第二个开展表面工程基础研究的国家。该项目在表面工程基础研究领域取得了 显著成果,主要学术观点和学术成果获得国内外同行的广泛认可。共发表 SCI 检索论文 121 篇、EI 检 索论文 138 篇,出版学术著作 16 部。项目组成员有:徐滨士,王海斗,张显程,董世运和梁秀兵。

(再制造技术重点实验室供稿)