

空气等离子体基注入 Ti6Al4V 合金摩擦学性能研究*

冯兴国, 孙明仁, 马欣新, 唐光泽

(哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001)

摘 要: 采用空气等离子体基离子注入技术对 Ti6Al4V 合金进行了表面改性。注入负脉冲电压分别为 10 kV, 30 kV, 50 kV, 注入剂量为 0.6×10^{17} ions/cm²。用 X 射线光电子能谱仪对注入层元素分布进行了分析, 结果表明: 改性层的外层为 TiO₂, 外层与内层基体之间存在 Ti₂O₃、TiO、TiN; 采用球盘磨损试验机对注入层的摩擦学性能进行了研究。结果表明: 随着注入电压的增加, 摩擦因数减小, 耐磨性能提高。且以 50 kV 注空气最为显著, 摩擦因数较基体降低了 3 倍多, 磨损体积与比磨损率较基体均下降了 1 个数量级以上。注入层硬度比基材 Ti6Al4V 也有明显提高。

关键词: Ti6Al4V; 等离子体基注入; 摩擦学性能

中图分类号: TG 146.2; R318

文献标识码: A

文章编号: 1007-9289(2010)02-0050-06

Study on Tribological Performance of Ti6Al4V Alloy by Air Plasma Based Ion Implantation

FENG Xing-guo, SUN Ming-ren, MA Xin-xin, TANG Guang-ze

(School of Materials Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

Abstract: The surface modified layer on Ti6Al4V alloy by air plasma based ion implantation at pulsed voltages -10kV, -30kV, -50kV was studied by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The implantation is up to 0.6×10^{17} ions/cm² does. The results showed that: The oxide layer is predominantly TiO₂, which contains a small TiO, Ti₂O₃ and TiN between the outmost layer and metallic substrate. Tribological performance of ion implantation layer was investigated by a ball on disk sliding wear machine. The results indicated that the coefficient of friction is decreased and the wear resistance is increased with the increasing of voltage. The sample of air implantation at pulsed voltage -50kV is most remarkable, the friction coefficient is decreased 3 time as that of the original Ti6Al4V alloy, and the wear volume and wear rate is decreased over an order of magnitude. Compared to the substrate, the surface hardness of the treated sample also improved significantly.

Key words: Ti6Al4V; plasma based ion implantation; tribological properties

0 引 言

钛合金具有密度小、比强度高、耐蚀性能优异等优点, 被成功地应用于航空、航天、化工、海洋、汽车、生物医学、体育用品等领域。但钛合金的摩擦因数大、耐磨性较差, 这使它的应用受到一定的限制。对钛合金进行表面处理, 使其表面形成耐磨层, 是改善其摩擦学性能的重要途径^[1-6]。

离子注入用于解决膜基结合问题具有独特的优势, 注入元素与基体溶为一体, 不形成新的界面, 不存在膜脱落的问题: 能在原子级的范围内调整材料表面的成分与结构, 从而精确控制材料表面和界

面特性^[7-9]。在钛合金表面注 N、O 元素国内外已有大量的研究, 但对注空气的研究很少^[10]。又因在钛合金表面注 N₂、O₂ 对气体的纯度要求很高(要达到 99.99%), 而空气的主要成分是 N₂、O₂, 注空气只需其干燥即可, 因此注空气是一种比较经济的方法。鉴于此研究采用等离子体基注空气对钛合金摩擦学性能的影响。

1 试验部分

1.1 试样制备

选择退火态的 Ti6Al4V 钛合金作为试验基材, 其成分(质量分数)为: 6.7% Al, 4.21% V, 0.07% Si, 0.10% Fe, 0.03% C, 0.14% O, 0.015% N, 0.003% H,

收稿日期: 2009-12-15; 修回日期: 2010-03-10

作者简介: 冯兴国(1983—), 男(汉), 甘肃武威人, 博士研究生。

余量为 Ti。将基材加工为 10 mm×10 mm×2 mm 的试样。试样依次用 400~2000#砂纸打磨并抛光，用丙酮、无水乙醇超声波清洗后干燥备用。

1.2 试验设备

试验在 DLZ-01 多功能大型等离子体基离子注入系统上进行，该系统由哈尔滨工业大学自行研制开发。系统包括：一个大型真空室、等离子体发生系统、高压脉冲发生系统、溅射清洗电源、磁空溅射或真空阴极弧靶及相关电源、真空系统和真空测量系统、气源和气体流量控制系统及冷却系统。注入气体为干燥空气，其成分（体积分数）为：氮气 78%，氧气 21%，稀有气体 0.94%，二氧化碳 0.03%，其它杂质 0.03%。离子注入工艺参数如表 1 所示。

表 1 等离子体基离子注入工艺参数
Table 1 Process parameters of PBII

注入气体	负脉冲偏压/kV	工作压强/Pa	处理时间/h
空气	10	0.1	2
空气	30	0.1	2
空气	50	0.1	2
氧气	50	0.1	2

采用 PHI5700 ESCA 系统对注入层进行 X 射线光电子能谱（XPS）分析，以纯 Ag 标准样品校准分析器功函数，Ag3d_{5/2} 峰位于 368.25 eV。测定表面及不同剥蚀时间的 Ti2p、O1s、N1s 谱峰时采用的通过能为 29.35 eV。所有分析过程中选 Al 靶（1486.6 eV）为辐射源，靶电压为 12.5 kV，靶功率均为 250 W。数据采集在配置 PC-ACCESS ESCA-V6.0ETM 软件的微机控制下自动进行。

采用美国 MTS 公司 Nano Indenter XP 型力学性能显微探针测量表面改性层的硬度随压入深度的变化。利用电磁致动，位移采用电容传感器测量。试验过程中采用连续刚度测量法（CSM）测量随压痕深度变化而连续变化的硬度和弹性模量。该方法的原理是将相对较高频率（如 45Hz）的小简谐力叠加在准静态的加载信号上，测量压头的简谐响应，简谐力控制着位移的波动，维持的典型值为 1~2 nm，从而实现接触刚度（S）的连续测量。把测得的接触刚度代入公式(1)即可求出连续变化的硬度。取 3 点平均硬度为最终硬度。

$$H = \frac{P}{A} \tag{1}$$

式中：H—硬度；P—实时载荷；A—投影面积。

摩擦磨损试验在 CJS111A 型球-盘式摩擦磨损试验机上进行，试验环境为常规试验室环境，干摩擦。磨损试验配副为 d=5 mm 的 GGr15 钢球，其硬度为 62 HRC，载荷 p=50 N，转速 n=50 r/min，磨痕轨道半径 r=3.5 mm。通过电感转动转为电信号，有随机软件采集数据，每 0.1 s 采集一次数据，取 10 次平均值，绘制出摩擦因数随滑动时间的变化曲线。磨损体积计算采用文献^[11]介绍的公式：

$$V_w = \frac{2\pi \cdot t \cdot r}{6b} (3t^2 + 4b^2) \tag{2}$$

式中：V_w为磨损体积，mm³；t为磨痕深度，mm；b为磨痕宽度，mm；r为磨痕轨道半径，mm；计算出总的磨损体积(V_w)。根据比磨损率公式 K = V_w / pS 计算出比磨损率；K 为比磨损率，mm³·N⁻¹·m⁻¹；p 为法向载荷，N；S 为滑动距离，m。

采用 FEI QUANTA 200 型扫描电子显微镜（SEM）分析磨痕形貌。

2 结果与讨论

2.1 注入层 XPS 分析

图 1 给出了 50 kV 注空气试样注入层 Ti2p 峰随剥蚀时间的变化。表面峰为 TiO₂ 的 Ti⁴⁺峰位，随着剥蚀时间增加 Ti2p 峰宽化且向低结合能方向移动，宽化峰分析显示，随着改性层加深，出现了 Ti₂O₃、TiO 和 TiN。Ti2p 峰在 455.0 eV、456.6 eV、458.4 eV 分别是 Ti²⁺、Ti³⁺、Ti⁴⁺的峰位，与 TiO、Ti₂O₃、TiO₂ 相对应^[12-13]。图 2、图 3 分别是 50 kV 注空气试样刻蚀 200 min 的 O1s、N1s 谱。O1s 峰在 530.4 eV、N1s 峰在 396.9 eV 处与 Ti 结合且 N1s 在 396.9 eV 处与 TiN 的 N1s 峰位相同，说明有 TiN 形成^[14]。由此可看出注空气不但形成钛的氧化物 TiO、Ti₂O₃、TiO₂ 且有 TiN 形成。50 kV 注空气试样氮、氧浓度分布曲线如图 4 所示。氧浓度表层最大，然后出现一个略倾斜的氧浓度平台，平台区域氧浓度接近 70 %。而氮浓度分布曲线与传统的类高斯分布相似。表面氮含量很少，随着溅射时间的增加，氮含量先增加而后又逐渐减少。

2.2 注入电压对 Ti6Al4V 合金纳米硬度的影响

荷能离子能量的变化主要通过注入电压的变化来实现，图 5 显示了不同注入电压下纳米硬度随

改性层深度方向的变化。Ti6Al4V 合金试样表面容易形成氧化物膜使材料表面硬度较低, 试验开始时表面硬度随压入深度的增加迅速增加, 而当压入深度超过 250 nm 后, 材料的硬度值基本上达到稳定, 又因氧化, 表面吸附等因素对最外层硬度值有影响, 所以取 5~250 nm 深度范围内硬度的平均值为该试样的硬度值^[15-16], 由图可以看出离子注入的试样较基体试样硬度均有明显提高, 且在 40~100 nm 范围内最为明显。

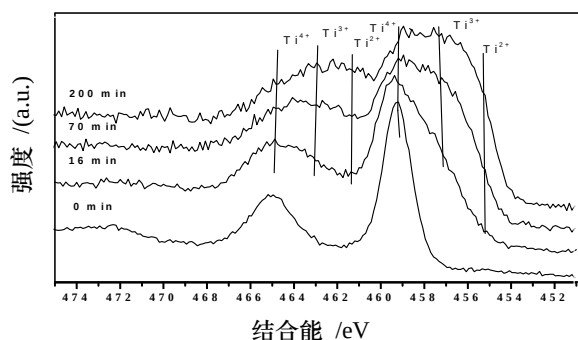


图 1 50 kV 注空气试样 Ti2p 谱随深度的变化

Fig.1 Transition of Ti2p spectra along sputtering time for sample implanted air at 50 kV

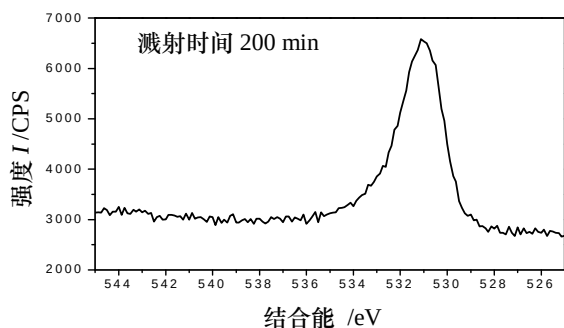


图 2 50kV 注空气样品溅射 200 min 的 O1s 谱

Fig.2 O1s spectra of air implanted at 50 kV and 200 min sputtering

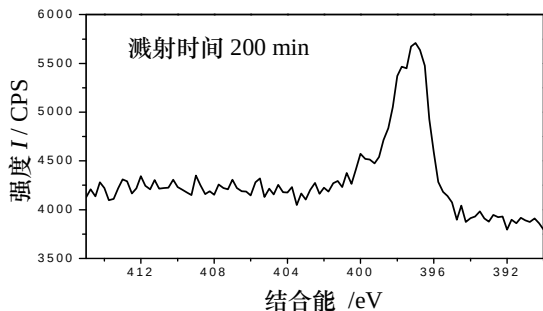


图 3 50 kV 注空气样品溅射 200 min 的 N1s 谱

Fig.3 N1s spectra of air implanted at 50 kV and 200 min sputtering

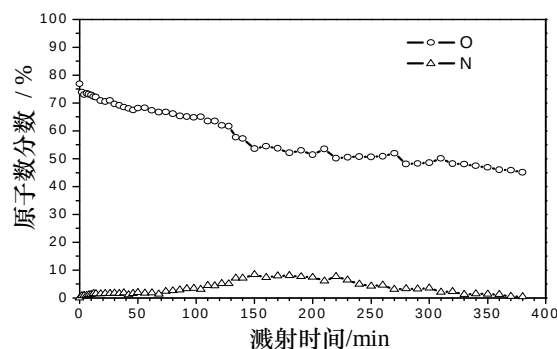


图 4 50 kV 注空气样品 XPS 浓度分布

Fig.4 XPS elemental profiles of air implanted at 50 kV

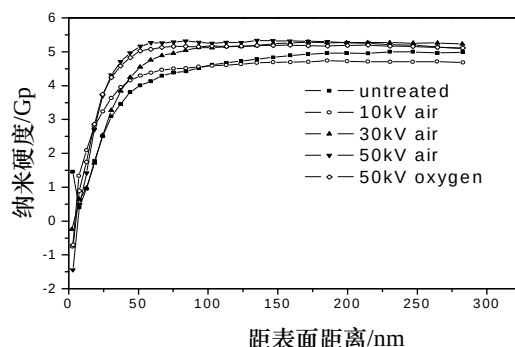


图 5 纳米硬度随深度的变化

Fig.5 Nanohardness as a function of the distance from surface

2.3 摩擦因数

摩擦因数是衡量材料摩擦性能的重要指标之一。在相同条件下, 对于相同的摩擦副, 摩擦因数越小, 耐磨性越好; 反之, 耐磨性越差。图 6 为离子注入前后试样摩擦因数与滑动时间的曲线。离子注入试样的摩擦因数比未处理试样摩擦因数低, 未处理试样的平均摩擦因数为 0.60, 10 kV 注空气试样平均摩擦因数为 0.55。30 kV 注空气试样摩擦因数曲线经过一段低摩擦因数 (0.25 左右) 阶段后随着滑动时间增加急剧上升至 0.6 左右, 说明此时注入层已被磨破。同样 50 kV 注空气、50 kV 注氧气都经历了一段低摩擦因数阶段后摩擦因数急剧上升。50 kV 注空气低摩擦因数阶段最长, 30 kV 注空气低摩擦因数阶段比 50 kV 注空气短, 但较 50 kV 注氧气长, 是由于 Ti 与 N 元素形成的化合物较与 O 元素形成的化合物硬。可见, 离子注入空气、氧气对材料起到一定的减摩作用。

2.4 磨损量

图 7 是不同偏压离子注入样品磨痕剖面图, 从

磨痕的剖面图可以看出，未处理样品磨痕很深，存在很高的金属挤压堆积形成的凸起，呈现粘着磨损形态。10 kV 注空气、50 kV 注氧气样品也有明显的金属挤压堆积形成的凸起，50 kV 注空气因为表面改性层很深，因此金属挤压堆积形成的凸起较小，粘着磨损减轻。30 kV 注空气样品表面改性层相对 10 kV 注空气、50 kV 注氧气深，因而金属挤压堆积形成的凸起相对不是很明显。注空气试样，随着注入电压的升高，磨痕轨迹变浅，变窄，说明磨损量减少，耐磨性能增加。

根据文献[10]计算摩擦磨损过程中的磨损体积和比磨损率，结果见表 2。注入后材料的磨损体积均减小了，而 50 kV 注空气试样下降最大，较基体 Ti6Al4V 下降了 1 个数量级以上，30 kV 注空气试样比 50 kV 注氧气试样下降大，50 kV 注氧气试样又比 10 kV 注空气试样下降大。注入后比磨损率也降低了，同磨损体积变化趋势相一致，50 kV 注空气试样降低最大，较基体下降了 1 个数量级以上，其次为 30 kV 注空气试样、50 kV 注氧气试样、10 kV 注空气试样。由此可见，注入后材料的摩擦磨损性能得到了很大的提高。

2.5 磨痕形貌

图 8 是型号为 FEI QUANTA 200 扫描电子显微镜下观察到的不同偏压离子注入样品与 GGr15 干摩擦 5 m 后的磨痕形貌。未注入样品的磨痕存在严重的犁沟，属于典型的磨粒磨损。离子注入后的样品随着注入电压增大，磨道宽度减小，也是耐磨性能提高的一个佐证。10 kV 注空气样品磨痕存在明显的犁沟，并有轻微粘着现象，磨损为磨粒磨损和轻微粘着磨损特性，随着注入电压的增大，犁沟和塑性变形减轻。磨粒磨损是由硬颗粒对摩擦表面进行微观切削导致摩擦表面产生犁沟和塑性变形。未

注入样品表面硬度较低，因此易于产生犁沟。随着注入电压的增大，表面改性层增厚，表面硬度提高，磨损减轻。10 kV 注空气样品由于表面层比较薄，氧化物层更易于剥落，因此磨粒磨损更严重。30 kV、50 kV 注空气，50 kV 注氧气表面改性层较 10kV 厚，磨粒磨损轻。50 kV 注空气，50 kV 注氧气磨痕宽度较 10 kV 注空气，30 kV 注空气窄。与上面磨损量计算数据变化趋势一致。

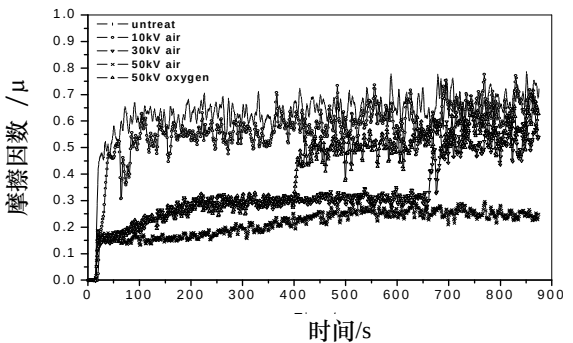


图 6 离子注入试样和基材试样摩擦因数随滑动时间的变化关系曲线

Fig.6 Coefficient of friction to slide time curves of samples implanted and substrated Ti6Al4V

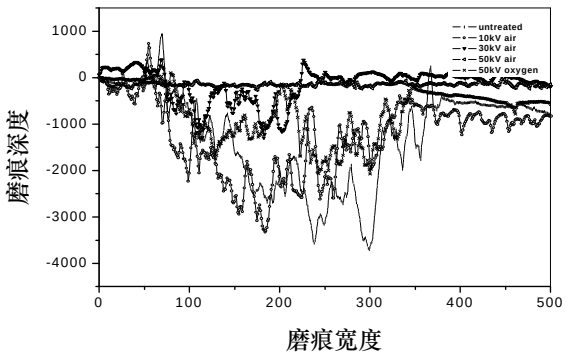
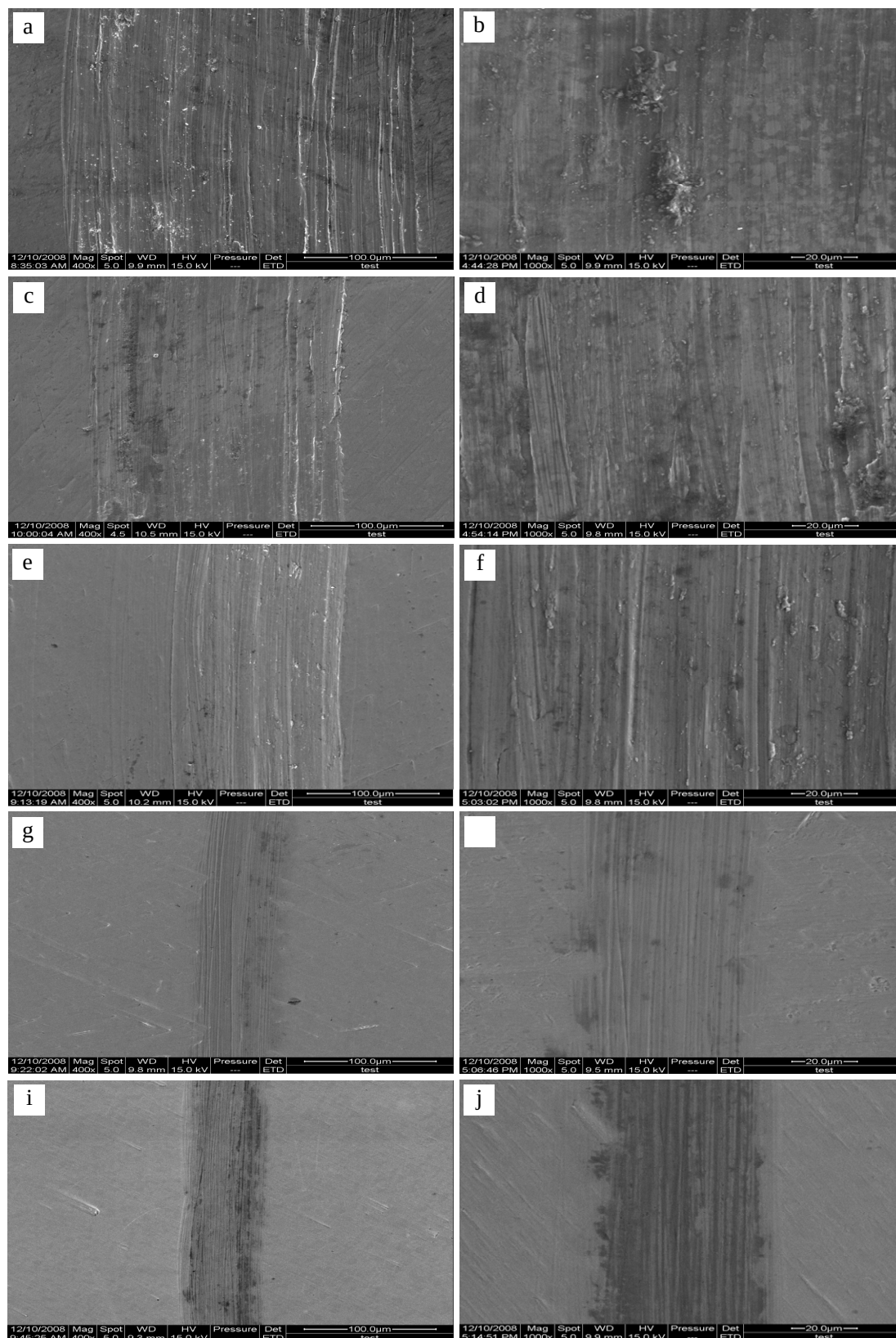


图 7 离子注入试样与基材试样的磨痕剖面图
Fig.7 Surface profile of wear track of samples implanted Ti6Al4V and Ti6Al4V substrate

表 2 基体 Ti6Al4V 与离子注入试样的磨损结果

Table 2 Wear result of implanted Ti6Al4V and Ti6Al4V substrate

试样	磨痕宽度 b / mm	磨痕深度 t / mm	磨损体积 V_w / mm^3	比磨损率 $K / \text{mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$
未处理	0.307	3.629×10^{-3}	1.634×10^{-2}	2.077×10^{-3}
10 kV 注空气	0.249	3.131×10^{-3}	1.143×10^{-2}	1.457×10^{-3}
30 kV 注空气	0.162	1.476×10^{-3}	3.506×10^{-3}	4.391×10^{-4}
50 kV 注空气	0.282	0.260×10^{-3}	1.075×10^{-3}	1.268×10^{-4}
50 kV 注氧气	0.205	2.048×10^{-3}	6.156×10^{-3}	7.689×10^{-4}



(a) (b)未处理 (c) (d) 10 kV 注空气 (e) (f) 30 kV 注空气 (g) (h) 50 kV 注空气 (i) (j) 50 kV 注氧气

图 8 滑动 5 m 后基材 Ti6Al4V 和离子注入试样的磨痕形貌 (左栏 400×, 右栏 1000×)

Fig.8 Wear scar of Ti6Al4V and implanted Ti6Al4V after 5 m sliding distance

3 结 论

(1) 空气等离子体基注入 Ti6Al4V 合金, 改性层的外层为 TiO_2 , 外层与内层基体之间存在 Ti_2O_3 、 TiO 、 TiN 。

(2) 空气、氧等离子体基注入 Ti6Al4V 合金后试样纳米硬度较基体有明显提高。

(3) 经过空气等离子体基注入, 氧等离子体基注入处理的试样摩擦因数与磨损率均降低。50 kV 注空气试样摩擦因数降低最大, 从未处理时的 0.6 降至 0.2 以下, 且磨损率最小, 较基体降低了 1 个数量级以上。30 kV 注空气和 50 kV 注氧的试样摩擦因数也显著降至 0.25 左右, 30 kV 注空气比 50 kV 注氧磨损率小, 耐磨性好。

(4) 空气等离子体基注入 Ti6Al4V 合金试样耐磨性能提高主要是注入层中形成了钛的氧化物与氮化物, 这些物质改善了钛合金耐磨性能且具有减摩效果。

参考文献:

- [1] Wilson A D, Leyland A, Matthews A. A comparative study of the influence of plasma treatments, PVD coatings and ion implantation on the tribological performance of Ti6Al4V [J]. Surface & Coatings Technology, 1999 (114): 70-80.
- [2] Liu D X, Tang B. Improvement of the fretting fatigue and fretting wear of Ti6Al4V by duplex surface modification [J]. Surface & Coatings Technology, 1999 (116): 234-238.
- [3] Liu Fengling, Li Jingui, Feng Zixiu. Evolution of surface technologies for titanium alloys [J]. Corrosion & Protection, 2001, 22(2): 54-57.
- [4] Wierzchon T, Fleesar A. Properties of surface layers on titanium alloy produced by thermohemical treatment under glow discharge condition [J]. Surface & Coatings Technology, 1997(96): 205-209.
- [5] 徐 重. 离子表面冶金技术的现代与发展 [J]. 中国工程科学, 2002, 4 (2): 36-41.
- [6] Fini M, Nicoli A N, Torricelli P, et al. A new austenitic stainless steel with negligible nickel content: an in vitro and in vivo comparative investigation [J]. Biomaterials, 2003, 24(27): 4929-4939.
- [7] Loinaz A, Rinner M, Alonso F, et al. Effects of plasma immersion implantation of oxygen on mechanical properties and microstructure of Ti 6Al4V [J]. Surface & Coatings Technology, 1998 (262): 103-104.
- [8] Pamela H, Chantal M, Gert M, et al. Biological performance of uncoated and octacalcium phosphate coated Ti6Al4V [J]. Biomaterials, 2005 (35): 23-26.
- [9] Gokul S, Lakshmi D, et al. Tribological behaviour of plasma nitrided Ti-5Al-2Nb-1 Ta alloy against UHMWPE [J]. Tribology International, 2004 (37): 627-631.
- [10] Tóth, Mohai M, Ujvári, Bell T, et al. Surface chemical and nanomechanical aspects of air PIII-treated Ti and Ti-alloy [J]. Surface & Coatings Technology, 2004 (186): 248-254.
- [11] 何奖爱, 王玉玮. 材料磨损与耐磨材料 [M]. 沈阳: 东北大学出版社, 2001, 1-296.
- [12] Sullivan J L, Saied S O, Bertóti I. Effect of ion neutral sputtering on single crystal TiO_2 [J]. Vacuum, 1991, 42 (18): 1203-1028.
- [13] Bertóti I, Mohai M, Sullivan J L, et al. Surface characterisation of plasma-nitrided titanium: an XPS study [J]. Appl Surf Sci, 1995 (84): 357-362.
- [14] Bertóti I, Mohai M, Sullivan J L, et al. Effect of ion bombardment on Cr-Si-O layer: an X-ray photoelectron spectroscopic study [J]. Surf Interface Anal, 1994 (21): 467-475.
- [15] Zhang Taihua. Micron/nano mechanical test technique and application [M]. Beijing: China Machine Press, 2005, 128-135.
- [16] Wang Mingguang, Zhou Zhimin, Zhang Caipei. Nano indentation study of polycrystal Nb [J]. Acta Metall Sin, 2005, 41(7): 703-707.

作者地址: 哈尔滨工业大学 10 号楼 302 室 150001

Tel: 137 6689 2914; (0451) 8684 9615 (孙明仁)

E-mail: hitsmr1962@126.com