

离子注入对钛合金表面摩擦磨损性能的研究进展

王鹏成¹, 潘永智¹, 李红霞², 刘彦杰¹, 金腾², 付秀丽¹

¹济南大学机械工程学院; ²山东华云机电科技有限公司

摘要: 离子注入通过高速轰击钛合金表面,能有效改善材料表面性能。本文综述了离子注入的特点及改性机理,介绍了注入离子的种类及注入参数对钛合金表面摩擦磨损性能的影响,并对离子注入的不足及发展趋势进行了分析。

关键词: 离子注入;改性机理;钛合金;摩擦磨损性能

中图分类号: TG135.6; TH117.1

文献标志码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1000-7008.2020.11.001

Research Progress of Tribological Properties on Titanium Alloy Surface by Ion Implantation

Wang Pengcheng, Pan Yongzhi, Li Hongxia, Liu Yanjie, Jin Teng, Fu Xiuli

Abstract: Ion implantation can effectively improve the surface properties of titanium alloys by bombarding them with high speed. In this paper, the characteristics and modification mechanism of ion implantation are summarized, and the effects of ion implantation types and injection parameters on the surface tribological properties of titanium alloy are introduced, and the shortcomings and development trend of ion implantation are analyzed in detail.

Keywords: ion implantation; modification mechanism; titanium alloy; tribological property

1 引言

钛合金具有比强度高、耐高温和耐腐蚀性等优点,被广泛应用于航空航天、船舶制造、能源化工和生物医学等领域^[1]。然而钛合金材料因其硬度低和耐磨性差等缺点常常引起粘着磨损和裂纹等失效形式(见图1和图2),且磨损失效通常发生在材料表面,极大地限制了钛合金材料的应用与发展^[2,3]。

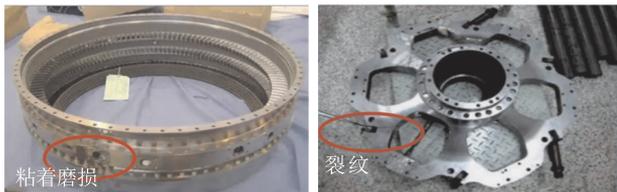


图1 发动机压气机匣表面损伤 图2 螺旋桨中央件表面损伤

为解决钛合金摩擦磨损性能的不足,国内外学者针对钛合金材料性能提高展开了广泛的研究,发现在材料表面形成新的改性层是改善钛合金表面性能的有效方式。常见的表面改性技术主要有合金化、电镀、涂层和激光表面处理及离子注入等^[4]。电镀技术能通过控制镀液成分和电流等参数精确的控制镀层的成分和厚度,但镀层与基体之间的结合力较差,极不稳定^[5]。虽然涂层技术因速度快和耗

材少等特点广受关注,但在较高载荷下易脱落,产生工件变形和环境污染等后果^[6]。相比于其它表面改性技术,离子注入技术能在不改变基体性能的基础上仅注入少量的元素,即可在材料表面获得高度的过饱和固溶体、亚稳相和非晶态等组织结构,进而有效改善材料表面的耐磨性、耐蚀性及抗氧化性等性能^[7]。并且通过离子注入改性后基体尺寸不会发生显著变化,无明显分层现象,且注入元素在基体材料表面具有良好的均匀性^[8]。

离子注入技术的优异性能使其成为一种独特的表面改性技术。研究不同参数对离子注入后表面摩擦磨损的微观形貌及摩擦系数变化等证实离子注入对改善材料表面耐磨性效果显著^[9]。本文分别从离子注入种类、注入剂量和注入能量等方面对钛合金表面摩擦磨损性能进行了综述,并在此基础上对离子注入的不足和发展趋势进行了总结并展望。

2 离子注入技术的特点及强化机理

离子注入技术将基体材料置于离子注入机的真空靶室中,通以几万到几十万伏电压,使离子获得很高的动能,从而高速撞击并注入到基体材料表面。在离子注入过程中,射入离子与基体材料表面的原子、电子等发生激烈碰撞,在材料表面发生原子级溅射及置换现象,由于离子的高速冲击,基体表层晶格出现大量损伤和缺陷,并在注入层引入新的化合物、

合金相以及晶粒缺陷等,从而改善金属表面的摩擦、磨损性能。

离子注入能提高材料摩擦磨损性能,主要是因为离子注入过程中会在基体材料表层形成许多空位及间隙原子,表层晶格出现大量损伤及晶格畸变等现象,从而对位错的移动形成阻碍作用,使注入离子以固溶强化的形式提高金属表面强度^[10]。而离子的高速撞击同样具有机械作用,使金属表层的晶粒细化,晶界面积增加,位错密度也随之增大,从而在晶界方面提高了材料强度^[11]。注入离子能与金属表面的原子产生交互作用,从而改变注入层的组织结构及化学组成。当注入碳、氮、氧等非金属元素时,在注入层中析出碳化物、氮化物和氧化物等新的弥散相,而这些化合物比基体材料的硬度更高,且均匀弥散在基体材料中,起抗磨减磨作用,并以弥散强化的方式增强了材料表面的耐磨性。

离子注入技术灵活地将各种强化手段结合到材料表面改性中,从微观角度通过离子在材料表面的碰撞及溅射等现象,形成固溶强化及位错强化等方式对表层的结构和性能进行改变,从而改善材料表面性能或得到新的优异性能^[9]。

3 离子注入对钛合金摩擦磨损性能的影响

研究表明,摩擦磨损性能主要依赖于材料的表面物理特性(如硬度、强度、表面粗糙度等),物理性能越佳,其摩擦磨损性能越好。而离子注入能显著改善材料表层耐磨性,其改性机理一种是通过注入离子与基体之间形成的硬质相均匀弥散在材料表面,通过这些硬颗粒的不断积聚,强化了材料表面的硬度及耐磨性;另一种则是高能离子与材料表面晶格发生激烈的碰撞,引起晶格高度畸变,从位错的角度降低摩擦系数,提高材料表面的耐磨性。因此,通过控制离子注入的不同参数对材料摩擦磨损性能进行了研究。

3.1 离子注入种类

(1) 非金属元素离子注入

对非金属元素而言,金属以同一化合价在与非金属元素结合时,非金属元素结合力越强,半径越小,生成的金属化合物越稳定,从而均匀弥散分布在基体表面。当采用离子注入将这些非金属元素注入合金时,合金表层易形成间隙固溶体和间隙化合物,提高表面耐磨性。此外,离子注入还将在基体表面造成大量缺陷,并对表面进行缺陷强化。

针对非金属离子注入,杨慧^[12]将 C 离子注入到 Ti-6Al-4V 合金中,通过使用 MH-6 型显微硬度仪测得注入前后表面硬度分别为 3.91GPa 和 4.32GPa,发现材料表面硬度明显提高,摩擦系数在离子注入后从 0.36 变为 0.24。可知,钛合金的表面硬度越高,耐磨性随之增强。于乾乾等^[13]则通过钛合金表面注入 N 元素研究其表面摩擦磨损情况,表面耐磨性提高显著。实验结果如图 3 所示,其结论与杨慧等^[13]的实验结果基本吻合。为进一步研究非金属元素对合金表面耐磨性的影响,王艳等^[14]通过氮离子注入钛合金,并对注入后试样进行冲击磨损实验,发现注入基体中的 N 元素一部分以原子态、分子态或化合态形成间隙固溶体,起到固溶强化的作用;另一部分与基体中的 Ti 形成 TiN 金属化合物,提高了钛合金的表面硬度和弹性模量,减小了试样在冲击载荷作用下的变形,降低了裂纹成形的机会,从而提高钛合金的磨损能力。

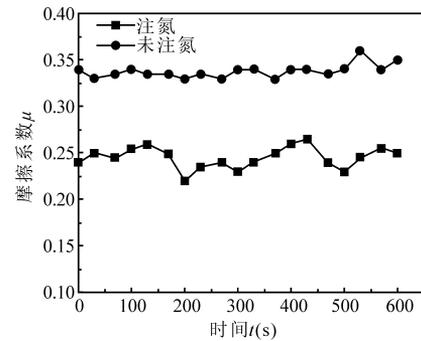


图3 Ti-6Al-4V合金注氮前后摩擦系数随时间的变化

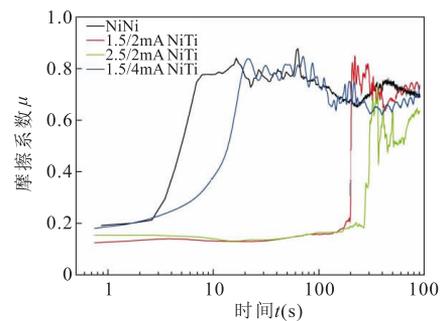


图4 摩擦系数随时间的变化规律

(2) 金属元素注入

金属离子束加速需要很高的能量,且金属元素离子半径大,加速后自身能量较大,对材料表面的撞击更剧烈。因此,金属离子注入材料表面会在材料表面晶粒产生空位、间隙原子等缺陷,从而以固溶强化、位错强化、替位原子与间隙原子对强化、细晶强化和溅射强化等强化机理提高材料表面的耐磨性^[15]。

针对金属离子注入,卫中山^[16]通过注入 La 和 Mo 离子研究钛合金表面摩擦磨损性能的变化,结果表明,离子注入可以在机体表层引入残余压应力,有利于抑制疲劳裂纹萌生,防止裂纹扩展,提高材料的抗磨损性^[17]。Yan Li 等^[18]则通过 Nb 离子注入钛合金中,同样得出离子注入对钛合金表面耐磨性增强的结论。其摩擦磨损实验得出的结果如图 4 所示,在表面形成了 Nb₂O₅/TiO₂ 氧化物。而 Nb 的氧化物是一种固体润滑剂,且 Nb 的存在抑制了氧化磨损,因此得出 Nb 离子的注入能够显著改善材料的摩擦磨损性能。

郑蕾等^[19]对钛合金表面注入 Zr 离子,在钛合金表面形成的 Zr 和 Ti 氧化物可充当润滑剂的效果,且离子的轰击作用能在材料表面起到固溶强化作用,使摩擦系数降低。随摩擦磨损时间的增长,表面改性层以磨屑形态逐渐消失,摩擦系数升高,并稳定在基体材料的数值范围,反映了离子注入表面改性层的深度较浅,在实际应用过程中易磨损消耗。

通过上述非金属离子与金属离子注入的研究发现,离子注入钛合金表面能产生大量移位原子,并在材料表层出现多空位及间隙原子,使注入层呈膨胀应力。且注入离子能在材料表面形成新的硬化相或合金相,通过固溶强化和弥散强化提高合金表面的硬度和耐磨性。

3.2 注入剂量

离子注入通过注入一定剂量的元素来改变合金表面性能,且能灵活控制注入剂量。Zhengyang Li 等^[20]研究了不同注入剂量对钛合金表面耐磨性影响,其实验结果如图 5 所示,随 N 离子注入剂量的增加,合金表面磨损情况降低显著。高能氮离子注入破坏了钛合金表面原子的排列,并析出了新的合金相 TiN,在材料表面形成间隙固溶强化和弥散强化,增强了材料表面耐磨性。Xiaohu Chen 等^[21]研究了注入 Nb 离子剂量对合金表面耐磨性的影响,实验结果表明,当 Nb 离子注入剂量为 5×10^{16} ions/cm² 时,磨损量最少,如图 6 所示。材料耐磨性不随金属离子注入剂量的增加而无限增强,随注入剂量的增加材料表面逐渐达到平衡状态,过高的注入剂量会对表面产生溅射效应,破坏材料表面形貌。验证了材料的摩擦磨损性能不但与注入剂量有关,还受硬度和表面粗糙度的影响。

3.3 注入能量

离子注入技术通过较高能量为注入离子提供动能,从而轰击材料表面完成离子注入的效果,能量大

小则通过电压实现调节,通过控制注入能量来改善材料性能。

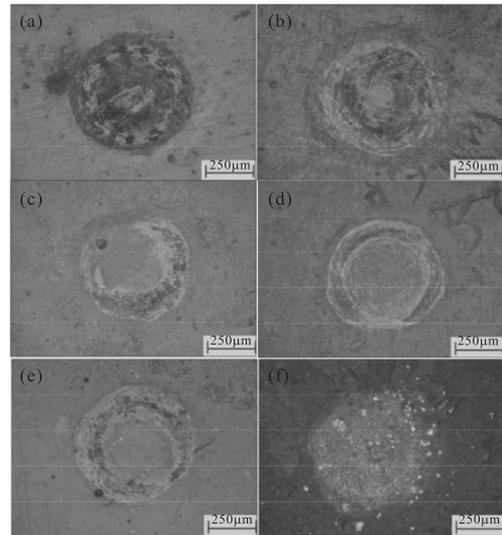


图 5 Ti-6Al-4V 形貌及离子注入后磨损痕迹

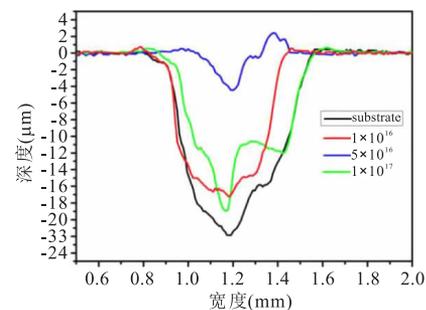


图 6 钛基体植入样品的磨痕表面轮廓

表 1 不同能量对离子注入的影响

| 能量 (keV) | 深度 (nm) | 摩擦系数 |
|----------|---------|------|
| 30 | 37.1 | 0.62 |
| 45 | 54.4 | 0.43 |
| 60 | 70.3 | 0.38 |
| 75 | 84.4 | 0.55 |

针对注入能量对材料性能的影响,金森等^[22]研究了 N 离子注入能量对合金表面性能的影响,实验结果如表 1 所示,能量大小对材料摩擦系数和深度影响显著,摩擦系数与注入能量并非单调线性关系,当注入能量为 60keV 时,摩擦系数最小;在能量达到 75keV 时,由于离子注入的溅射效应使表面原子絮乱,引起材料微观表面出现多孔现象,从侧面验证了金属材料表面摩擦磨损性能与材料表面粗糙度密切相关。随着 N 离子注入能量越大,注入深度越深,这是因为提高注入能量使材料表面晶粒细化程度逐渐增强,在晶体间形成高体积比的晶面,为离子注入提供了通道^[23]。冯兴国等^[24]研究了注入剂量不变的情况下控制注入电压对钛合金表面摩擦磨损

性能的影响,其磨损结果见表2。随着注入电压的增强,摩擦系数减小,耐磨性能提高,且在50kV时,耐磨性能最显著,此时摩擦系数较注入前降低3倍多,且磨损体积和磨损率均降低了一个数量级。

表2 基体 Ti-6Al-4V 与离子注入的磨损结果

| 能量 (keV) | 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 ($\text{mm}^3/(\text{N}\cdot\text{m})$) |
|----------|---------------|---------------|------------------------------|--|
| 0 | 0.307 | 0.003629 | 1.6335×10^{-2} | 2.0766×10^{-3} |
| 10 | 0.249 | 0.003131 | 1.1431×10^{-2} | 1.4572×10^{-3} |
| 30 | 0.162 | 0.001476 | 3.5058×10^{-3} | 4.3906×10^{-4} |
| 50 | 0.282 | 0.000260 | 1.0749×10^{-3} | 1.2675×10^{-4} |

4 离子注入技术的发展趋势

离子注入能在材料表层形成新的合金相或饱和固溶体,以提高材料表面的摩擦磨损性能。不同离子对金属材料的注入效果较单一,且改性层的深度不足是制约离子注入的重要障碍,通过多元素注入以及复合注入等方式获取更高性能的表面改性层,改善材料表层的摩擦磨损性能。

4.1 多元注入

单元素注入在材料表面的改性中取得了良好的效果,为在材料表面获取多种强化方式并存的改性方式,部分学者提出了多元离子注入获得综合表面性能的思路。冷崇燕等^[25]通过先注入Ag离子、后注入Ta离子的方式将双金属离子注入钛合金表面,离子注入后磨损面积减少了77%,抗磨损性能明显提高,得出Ag和Ta离子在钛合金表面晶格中成为位错的运动障碍,使塑性流动受阻,粘着剪切阻力减少,从而降低摩擦系数。而Bin Deng等^[26]在钛合金表面注入Nb和C离子,结果表明,随着离子注入剂量的增加,摩擦系数及磨损率显著降低,且双离子注入效果明显要好于单离子注入,见图7。通过XPS分析可知,Nb离子注入后在材料表面和亚层上形成的氮氧化物在磨损过程中起润滑作用,导致摩擦系数下降,从而改善TiN涂层的磨损性能。同时在注入层中发现了碳质层,在摩擦接触过程中,起到固体润滑剂的作用,进一步改善了表面的耐磨性能。

综上所述,多离子注入不仅可以在材料表面形成新的化合物或合金相,同时还能形成饱和固溶体来提高表面的耐磨性,为此,多离子注入不仅仅是离子种类的叠加,更显著增强了材料性能。同时多元素注入也为材料表面性能改善提供了新的思路。

4.2 离子注入复合工艺

研究发现,材料表面纳米化和表面形成的高体积分数的晶界能为原子扩散提供理想的通道,对提

高材料表面原子的扩散浓度和深度有显著影响^[27],而离子注入正是通过高能离子在微观层面的角度射入合金材料中。因此,材料表面纳米化必然会对离子注入产生一定的影响。

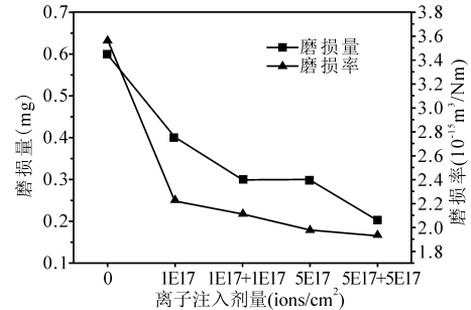


图7 Nb和Nb+C离子注入TiN涂层不同剂量磨损轨迹的磨损和磨损率

针对材料表面纳米化对离子注入的影响程度,叶惠琼^[28]研究发现旋转滚压金属表面能够使表面晶粒纳米化,表面附近区域的晶界体积分数显著增大,在随后的离子注入中,材料表面注入层N元素分布更均匀。孙佩玲^[29]通过喷丸与离子注入复合改性层的研究发现,喷丸产生的高密度缺陷能够进一步增强氮离子的扩散速度,使氮离子密度增加,复合改性层变厚,摩擦系数减少,磨损宽度相对于基体减少51%,耐磨性显著性提高。魏燕等^[30]在表面喷丸与Fe离子协同注入钛合金的作用下,在表面观察到增强相 Fe_2Ti ,随着注入能量和剂量的增加,改性层中残余应力和纳米硬度相发生显著变化,残余应力最高从-453MPa增至-741MPa,增幅达163.6%;最高纳米硬度从4.8GPa增至10.63GPa,增幅达121.5%,可知,复合离子注入对材料表面改性效果显著。

综上所述,离子注入复合工艺的研究已取得了较好的研究成果,但对复合注入方式和工艺优化等研究还相对较少,例如超声滚压对钛合金表面纳米化效果比喷丸、滚压等传统强化工艺表面纳米化效果更显著,将离子注入与超声滚压工艺复合产生迭代强化效应,该复合工艺更具发展潜力。

5 结语

本文以离子注入钛合金为主要研究对象,基于离子注入特点及强化机理分析了离子注入参数对钛合金表面的摩擦磨损性能的影响。

(1)通过摩擦磨损实验,得出了离子注入能有效提高钛合金表面的摩擦磨损性能,但注入层深度较浅,随着时间的增长,改性层会以磨屑形态消失;

(2)离子注入钛合金表面能形成新的化合物或合金相,减小材料表面的摩擦系数,有效提高多元注入,但对材料表面改性层结构和性能影响规律的研究还不明确;

(3)离子注入复合工艺对材料表面摩擦磨损性能已取得有效的成果,但是对复合工艺的组合及理论研究还不完善。

参考文献

- [1]何锋,张利军,任淑平,等.钛合金在航天工业中的应用及其材料价格差异化原因分析[J].世界有色金属,2018(17):1-4,6.
- [2]赵晖,王宝婷,杜春燕,等.TC4钛合金表面改性技术研究进展[J].沈阳理工大学学报,2017,36(2):74-77.
- [3]许罗鹏,王清远.DZ125合金超高周疲劳微裂纹萌生机制[J].工程科学与技术,2018,50(6):249-254.
- [4]林锐,刘朝辉,王飞,等.镁合金表面改性技术现状研究[J].表面技术,2016,45(4):124-131.
- [5]姚天宇,海燕杨,周素洪,等.镁合金表面电沉积铝工艺的研究进展[J].材料导报,2019,33(3):101-109.
- [6]李崇桂,王斌,潘斌,等.钛合金表面改性技术研究进展[J].热加工工艺,2015,44(16):22-25.
- [7]袁联雄,唐德文,邹树梁,等.离子注入304不锈钢表面耐蚀性的研究[J].热加工工艺,2017,46(8):170-174.
- [8]冯凯.离子注入提高不锈钢耐腐蚀和表面导电性能的研究[D].上海:上海交通大学,2012.
- [9]冯军,金凡亚,童洪辉,等.N离子注入对TiN薄膜的组织及性能的影响[J].真空科学与技术学报,2015,35(6):714-718.
- [10]谢斌,赵怀红,蒋伟.离子注入在模具表面改性处理技术中的应用[J].机械工程师,2016(6):111-113.
- [11]高英俊,卢成健,黄礼琳,等.晶界位错运动与位错反应过程的晶体相场模拟[J].金属学报,2014,50(1):110-120.
- [12]杨慧.碳离子注入Ti-6Al-4V和TAMZ合金的耐蚀及耐磨行为研究[D].大连:大连海事大学,2012.
- [13]于乾乾,梁成浩,黄礼宝,等.Ti-6Al-4V合金氮离子注入后在Tyrode's体液中的耐蚀耐磨性能[J].材料保护,2014,47(6):66-68.
- [14]王艳,周仲荣.氮离子注入与氮化提高Ti6Al4V合金冲击磨损性能的研究[J].中国机械工程,2010,21(10):1214-1217.
- [15]陈善华,强天俊.离子注入材料表面摩擦磨损性能的研究进展[J].热加工工艺,2011,40(10):155-159.
- [16]卫中山.MEVVA离子注入钛合金抗疲劳制造的基础研究[D].南京:南京航空航天大学,2003.
- [17]张光胜,章宗城,李鸿.GCr15钢和40Cr钢N+注入后表面残余应力研究初探[J].安徽机电学院学报,1996(1):22-27.
- [18]Yan Li, Fei Zhang, Tingting Zhao. Enhanced wear resistance of NiTi alloy by surface modification with Nb ion implantation[J]. Rare Metals, 2014, 33(3): 244-248.
- [19]郑蕾,杨策,李岩,等.Zr离子注入对NiTi形状记忆合金表面硬度和耐磨性影响[J].北京科技大学学报,2013,35(4):496-502.
- [20]Zhengyang Li, Zhenbing Cai, Yanping Wu. Effect of nitrogen ion implantation dose on torsional fretting wear behavior of titanium and its alloy[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2017, 27(2): 324-335.
- [21]Xiaohu Chen, Pingze Zhang, Dongbo Wei. Structures and properties of Ti-5Al-5Mo-5V-1Cr-1Fe after Nb implantation [J]. Surface & Coatings Technology, 2019, 358: 676-687.
- [22]金森,邹树梁,任宇宏,等.注入能量对304不锈钢离子注N表面改性层组织与性能的影响[J].材料保护,2017,50(5):18-22,41.
- [23]袁联雄,唐德文,邹树梁,等.N/Ti/Al离子注入304不锈钢的耐磨性[J].表面技术,2015,44(9):43-49,55.
- [24]冯兴国,孙明仁,马欣新,等.空气等离子体基注入Ti-6Al-4V合金摩擦学性能研究[J].中国表面工程,2010,23(2):50-55.
- [25]冷崇燕,周荣,张旭,等.Ag和Ta离子双注入改善Ti-6Al-4V合金耐磨性能[J].金属学报,2009,45(6):764-768.
- [26]Bin Deng, Ye Tao, Zhijie Hu. The microstructure, mechanical and tribological properties of TiN coatings after Nb and C ion implantation [J]. Applied Surface Science, 2013, 284:405-411.
- [27]游凯,宋丹,程兆俊,等.金属材料表面纳米化研究现状[J].热加工工艺,2016,45(4):15-18,23.
- [28]叶惠琼.7A04表面纳米化及其对离子注入的影响[D].南京:南京理工大学,2006.
- [29]孙佩玲.M50钢喷丸与等离子体离子注入复合改性层组织结构及性能[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2015.
- [30]魏燕,王伟,张雁南,等.表面喷丸与Fe~+注入协同增强Ti13Nb13Zr合金的生物摩擦学性能[J].稀有金属,2020,44(1):48-55.

第一作者:王鹏成,硕士研究生,济南大学机械工程学院,250022 济南市

First Author: Wang Pengcheng, Postgraduate, School of Mechanical Engineering, University of Jinan, Jinan 250022, China

通信作者:付秀丽,教授,济南大学机械工程学院,250022 济南市

Corresponding Author: Fu Xiuli, Professor, School of Mechanical Engineering, University of Jinan, Jinan 250022, China