

Ag 和 Ta 离子双注入改善 Ti6Al4V 合金耐磨性能*

冷崇燕¹⁾ 周荣²⁾ 张旭³⁾ 卢德宏²⁾ 刘洪喜²⁾

1) 昆明理工大学材料与冶金工程学院, 昆明 650093

2) 昆明理工大学机电工程学院, 昆明 650093

3) 北京师范大学低能核物理研究所, 北京 100875

摘要 采用 Ag 和 Ta 离子双注入对医用 Ti6Al4V 合金进行表面改性, 即以 Ag 离子 $1.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 先注入, 以 Ta 离子 $1.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 后注入合金样品表面. 采用纳米力学探针研究离子注入前、后 Ti6Al4V 样品表面硬度随压入深度的变化, 利用多功能摩擦磨损试验机分析离子注入前、后样品的耐磨性, 利用 XRD 和 XPS 研究样品表面的物相组成和元素化合态. 结果表明, 离子注入后样品磨损量降低了 77%. 耐磨性能的明显改善归因于样品硬度增加, 磨损开始阶段保持低摩擦系数的时间较长和离子注入后合金固溶强化.

关键词 Ti6Al4V, 离子双注入, 固溶强化, 表面改性, 磨损性能

中图法分类号 TG146.2

文献标识码 A

文章编号 0412-1961(2009)06-0764-05

WEAR PERFORMANCE OF Ti6Al4V ALLOY MODIFIED BY Ag+Ta DUAL-ION IMPLANTATION

LENG Chongyan¹⁾, ZHOU Rong²⁾, ZHANG Xu³⁾, LU Dehong²⁾, LIU Hongxi²⁾

1) School of Materials and Metallurgical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093

2) School of Mechanical and Electrical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093

3) Institute of Low Energy Nuclear Physics, Beijing Normal University, Beijing 100875

Correspondent: LENG Chongyan, associate professor, Tel: (0871)5136755,

E-mail: lengchongyan22@yahoo.com.cn

Manuscript received 2008-11-07, in revised form 2009-03-05

ABSTRACT The wear performance of Ti6Al4V alloy for clinical usage was modified by dual-ion implantation technique. The samples were implanted firstly with silver ions at a dose of $1.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, then with tantalum ions at a dose of $1.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. Nanoindenter instrument was used to measure the variation of hardness with displacement into surface of sample, and multi-functional tribological tester was used to investigate the wear and tribological property. Phase constitution in the surface layer of Ti6Al4V alloy was characterized by glancing angle X-ray diffraction (GAXRD), the X-ray photoelectron spectroscopy was used to analyze the chemical states of elements in the surface layer of sample. The results show that the worn area of Ag+Ta dual-ion-implanted Ti6Al4V alloy is decreased by 77% compared with untreated alloy. The improvement of the wear property is related to the increase of hardness, long holding time of low friction coefficient and solid solution strengthening induced by Ag and Ta.

KEY WORDS Ti6Al4V, dual-ion implantation, solid solution strengthening, surface modification, wear performance

Ti6Al4V 合金具有比强度高、耐蚀性好、无磁性、良好的生物相容性等优良的综合性能, 成为人造骨骼的首选材料^[1,2]; 但 Ti6Al4V 合金关节材料耐磨损性能较差, 影响了 Ti6Al4V 合金作为人体内长期植入物的服役年限和使用效果^[3-5]. 几乎所有的表面改性技术都应用于医用钛合金的表面改性上, 以提高其耐磨损性能, 如电镀、交

流微弧氧化等^[6-11], 改性后的 Ti6Al4V 合金耐磨损性能得到了一定提高, 但效果并不佳, 其最突出的是膜基结合问题. 离子注入用于解决膜基结合问题具有其独特的优势: 注入元素与基体成为一体, 不存在膜脱落的问题. 采用 B, C, N, P 等非金属离子注入钛合金后, 在合金表面生成了硼化物、碳化物、氮化物等^[12-14], 提高了材料的硬度和耐磨性, 其中 N 离子注入对改善 Ti6Al4V 合金的耐磨性效果最好; 但最近的研究^[12-14]表明, N 离子注入后并未导致水溶液中 Ti 离子的溶解量降低. 另外, 与纯

* 收到初稿日期: 2008-11-07, 收到修改稿日期: 2009-03-05

作者简介: 冷崇燕, 女, 1972 年生, 副教授, 博士

Ti 比较, N 离子注入的 Ti 与软组织的反应中可以看出, N 离子注入后材料表面具有更多的炎性细胞, 改变了 Ti 良好的生物相容性. 与非金属离子注入 Ti6Al4V 合金表面改性研究^[12-14]相比, 采用金属离子注入和离子双注入改善钛合金耐磨性能的报道^[15]相对较少.

经多年实验及临床应用^[16]证明, Ta 具有很好的生物相容性和优异的抗腐蚀性能, Ta 植入骨内与新生骨直接结合, 成为制作外科植入物的理想材料, 但价格较昂贵而不能广泛应用. Ag 具有广谱抗菌性能, 是人体组织内的微量元素之一^[17-19]. 离子双注入可以充分发挥各注入离子的改性优点, 与单离子注入相比, 可望取得更好的表面改性效果. 为此, 本工作研究 Ag 和 Ta 离子双注入对 Ti6Al4V 合金摩擦磨损性能的影响, 同时对 Ag 和 Ta 离子双注入 Ti6Al4V 合金耐磨性能的改性机制进行初步探讨.

1 实验方法

离子注入所用 Ti6Al4V 合金的化学成分 (质量分数, %) 为: Al 6, V 4, Fe 0.30, Si 0.15, C 0.10, N 0.05, H 0.015, O 0.20, Ti 余量. 试样尺寸为 10 mm×10 mm×2 mm. 依次采用 400 至 2000 号砂纸打磨试样后, 进行机械抛光. 用丙酮和无水乙醇超声波清洗后干燥备用. 采用金属蒸气真空弧离子源注入机进行离子双注入, 先注入剂量为 $1.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 的 Ag 离子, 注入加速电压为 30 kV, 束流密度为 $26.55 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 注入角度为 30° ; 后注入剂量为 $1.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 的 Ta 离子, 注入加速电压为 50 kV, 束流密度为 $9.55 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 注入角度为 45° . 离子注入时的真空度均为 $1.8 \times 10^{-3} \text{ Pa}$.

采用美国 MTS 公司的 Nano Indenter DCM 型纳米力学探针, 测试离子注入前、后样品表面硬度随压入深度的变化. 利用 UMT-2 型多功能摩擦磨损试验机进行摩擦磨损实验, 法向载荷为 1 N, 冲程为 3 mm, 频率为 1 Hz, 磨损实验时间为 420 s. 摩擦副为直径 4 mm 的 GCr15 钢球, 采用球-平面点接触往复直线运动形式进行磨损实验. 用英国 Taylor-Hobson 公司的 Talysurf 5p-120 型表面形貌仪测量离子注入前、后样品的磨损量.

采用荷兰 Panalytical 公司的 X'Pert PRO MPD 型 X 射线衍射仪 (XRD) 研究离子注入前、后的合金表面相组成. XRD 分析采用薄膜测试方式, 掠射角为 0.6° , 选取 Cu K_α 为 X 射线源, 管压 40 kV, 管流 40 mA, 测试步长为 0.05° . 利用美国 Thermo Escalab 250 型多功能电子能谱仪, 对离子注入前、后样品表面元素和化合态进行 X 射线光电子谱 (XPS) 分析, Al K_α (1486.6 eV) 为 X 射线源, 功率 150 W.

2 实验结果与讨论

2.1 离子注入前、后 Ti6Al4V 合金的硬度

纳米压入测试采用 Berkovich 三棱锥压针, 压针的

每一锥面与底面法线的夹角均为 65.3° . 实验最大载荷为 19 mN, 每种试样测三次后, 取其平均值为该样品的硬度随深度的变化值. 图 1 为离子注入前、后合金样品的纳米硬度随压入深度变化关系曲线. 压入深度小于 5 nm 时, Ti6Al4V 合金试样表面的吸附、氧化、粗糙度等都对 Ti6Al4V 合金硬度产生复杂的影响, 故实验开始时两种样品的表面硬度随压入深度的增加而迅速增加. 当压入深度小于 50 nm 时, 离子注入样品的硬度小于对比样品的硬度, 离子注入合金试样表面容易形成氧化物膜, 从而使材料表面硬度较低, 其硬度较低的原因也可能是离子注入的辐射损伤和热效应使合金材料表面发生了软化. 当压入深度大于 50 nm 后, 未注入试样表面硬度随压入深度的增加变化缓慢, 并基本达到稳定; 而离子注入样品的硬度随压入深度的增加仍然继续增加, 压入深度在 100 nm 时硬度达到峰值 5.7 GPa, 压入深度大于 100 nm 后注入样品硬度则随压入深度增加而降低, 当压入深度达到 210 nm 后, 离子注入合金试样的硬度基本达到稳定, 此时基体的影响逐渐变大, 且离子注入合金样品达到稳定时的硬度值大于未注入合金样品表面的稳定硬度值.

离子注入 Ti6Al4V 合金样品硬度提高, 使表面变形减少, 裂纹形成困难, 滑动时接触表面以下的最大剪切应力深度减少, 使磨损产生的碎片厚度减少, 从而达到减少磨损的目的.

2.2 Ag 和 Ta 离子双注入 Ti6Al4V 合金的摩擦系数

摩擦系数表征两个接触面间相对移动的物理黏附特性和擦划特性. 由摩擦理论可知, 摩擦力主要是黏着剪切阻力和犁沟阻力的总和. 图 2 示出离子注入改性前、后 Ti6Al4V 合金样品的摩擦系数变化. 结果表明: 先注入 Ag 离子、后注入 Ta 离子的合金样品与未注入合金试样相比, 在磨损开始阶段的摩擦系数降低了. 离子注入对合金试样有润滑、减磨作用. 摩擦开始时注入的 Ag 和 Ta 离子在 Ti6Al4V 晶格中成为位错运动的障碍, 阻碍了

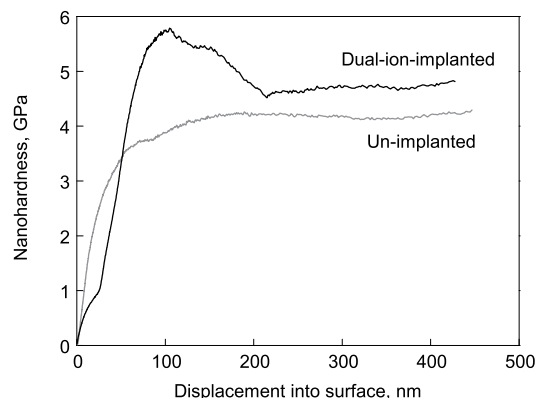


图 1 离子注入前、后 Ti6Al4V 试样的纳米硬度-深度曲线
Fig.1 Nanohardnesses of un-implanted and Ag+Ta dual-ion-implanted Ti6Al4V samples as a function of displacement into surface

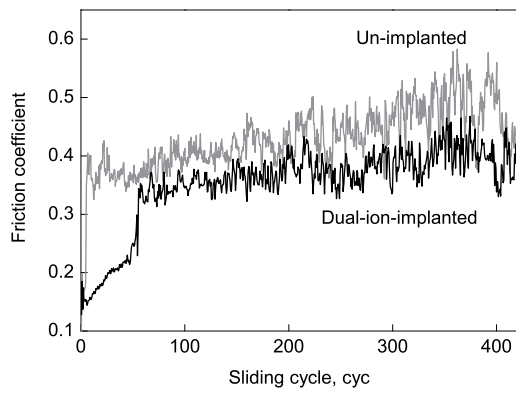


图 2 离子注入前、后 Ti6Al4V 试样与 GCr15 钢球对磨时的摩擦系数随磨损圈数变化关系曲线

Fig.2 Curves of friction coefficient vs sliding cycle for un-implanted and Ag+Ta dual-ion-implanted Ti6Al4V samples against GCr15 steel ball

塑性流动,减轻了黏着剪切阻力,从而降低摩擦系数,而在磨穿了注入强化层后,离子注入的减摩效果几乎消失,使摩擦系数上升到略低于合金基体的水平.

2.3 Ag 和 Ta 离子双注入 Ti6Al4V 合金表面抗磨损特性

样品表面的耐磨损特性由磨损量表征,由于样品的高质量磨损量与磨痕的宽度和深度之积成正比,故可以通过比较磨痕截面的大小来判断材料抗磨损特性.在每个试样的三个不同区域进行磨损实验,磨痕面积的平均值作为该样品的磨痕面积.

图 3 为 Ag+Ta 离子双注入前、后的 Ti6Al4V 合金试样磨痕横截面轮廓图.合金样品的磨痕轮廓线均不是光滑的曲线,而是呈凸凹不平的磨痕轮廓,磨痕突起的一侧是由无法擦去的材料塑性迁移引起的.在磨损过程中黏结点扩展时,由于受到界面剪切阻力的影响,塑性变形区沿着磨损表面运动,其方向与阻力方向相反.因此,使黏结点前沿的金属堆积.离子注入前、后合金试样的磨痕面积分别为 1826.5 和 420.5 μm^2 ,两者相比可以看出,离子注入后的磨痕面积减少了 77%,说明离子注入后合金样品的抗磨损性能得到了明显提高.

用 TRIM 程序对 Ta 离子注入 Ti6Al4V 合金进行模拟计算的结果表明, Ta 离子注入加速电压为 50 kV 时, Ta 离子在合金表面的最大注入深度约为 56.3 nm, Ag 离子注入加速电压为 30 kV 时, Ag 离子在合金表面的最大注入深度约为 49.2 nm;而对 Ag+Ta 离子双注入 Ti6Al4V 合金磨损试样,磨痕深度已经达到了 4.2 μm ,远远超过离子注入改性层的深度,离子双注入对 Ti6Al4V 合金表面改性具有“长程效应”^[20],离子双注入合金具有持久的耐磨性是离子双注入改性层和离子双注入影响层共同作用的结果.

2.4 Ag 和 Ta 离子双注入 Ti6Al4V 合金表面物相分析

离子注入层的物相直接影响着 Ti6Al4V 合金的力学

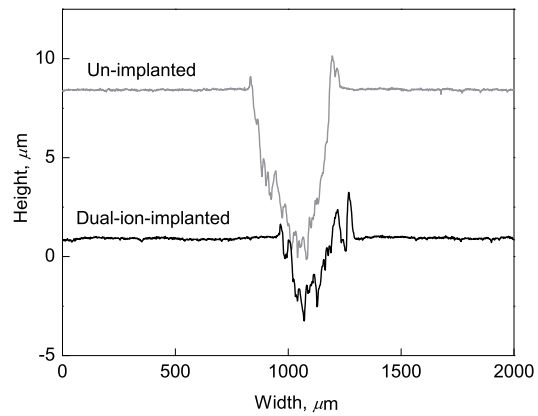


图 3 离子注入前、后 Ti6Al4V 试样磨痕横截面轮廓图

Fig.3 Cross-section profiles of wear traces on the un-implanted and Ag+Ta dual-ion-implanted Ti6Al4V samples

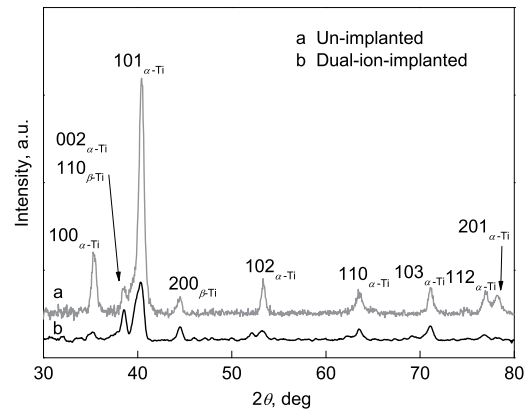


图 4 离子注入前、后 Ti6Al4V 试样的 GAXRD 谱

Fig.4 GAXRD spectra of un-implanted (a) and Ag+Ta dual-ion-implanted (b) Ti6Al4V samples

性能,为了更加深入了解离子双注入对 Ti6Al4V 合金耐磨性的改性机制,采用 XRD 对离子双注入合金表面的物相进行分析,但 XRD 具有较大穿透深度能力,而不具有表面敏感性.小角度掠射 X 射线衍射 (GAXRD) 克服了这种困难,以很低的入射角度 (0.6°) 进行 XRD 分析,可以较大程度地得到离子注入层的相组成信息.

离子注入前、后试样的 GAXRD 谱如图 4 所示.可以看出,注入前、后的样品均由 hcp 结构的 α -Ti 相和少量 bcc 结构的 β -Ti 相组成;但离子注入使衍射峰宽化和强度降低,表明注入离子后形成了 Ti(Ta, Ag) 固溶体,导致点阵畸变;离子注入样品表面没有探测到 Ag, Ta 及其化合物,这与其含量太少有关.

2.5 Ag 和 Ta 离子双注入 Ti6Al4V 合金表面元素化合态

为了进一步了解离子注入样品的表面物相组成,利用 XPS 分析合金表面元素化合态.图 5 为离子注入前、后 Ti6Al4V 样品的 XPS.为了避免表面污染对测试的影响,对未注入合金表面用 Ar 离子溅射 1 min.结果显示,

未注入的 Ti6Al4V 合金表面存在的元素有 Ti, Al, V, O 和 C, 其中 Al 和 V 的信号较弱, 这与这两种元素的含量较少有关, O 的存在是由于 Ti6Al4V 合金表面氧化而引起, Ar 的出现是表面经 Ar 离子溅射后的残留所致. 离子注入样品表面含有 Ti, Ta, Ag, C 和 O, 而 Al 和 V 的信号较弱未能测到, 其中 O 的存在有两方面的原因: (1) 双注入过程中, 真空靶室内的残留 O 反冲注入; (2) 合金表

面氧化而引入的 O.

分别对离子注入前、后 Ti6Al4V 合金表面的 C1s, O1s, Ti2p, Ag3d 和 Ta4f 进行高分辨率 XPS 分析 (见图 6), 数据分析时对可能存在重叠的 O1s, Ti2p 峰进行分峰拟合处理. C1s 谱 (图 6a 和 b) 表明, 未注入合金表面 284.7 eV 峰是沾污 C; 离子注入合金样品表面低结合能端的峰来源于 TiC 中的 C1s, 是 Ti 和离子束溅射辅

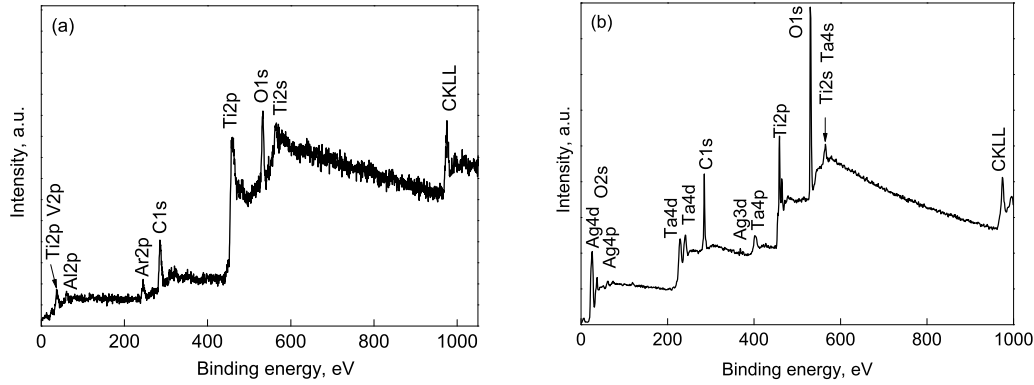


图 5 离子注入前、后 Ti6Al4V 试样的 XPS
Fig.5 XPS of un-implanted (a) and Ag+Ta dual-ion-implanted (b) Ti6Al4V samples

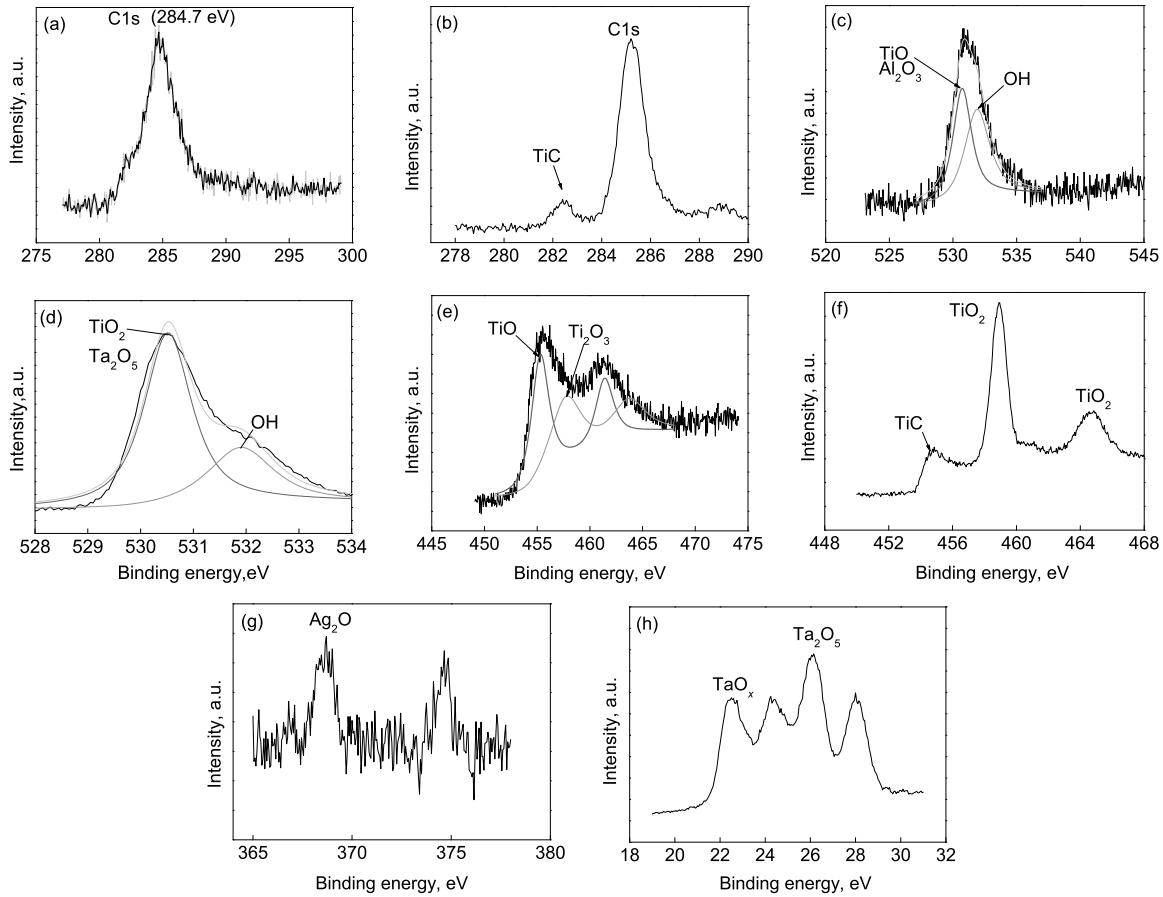


图 6 Ti6Al4V 试样表面 C1s, O1s, Ti2p, Ag3d 和 Ta4f 高分辨率 XPS

Fig.6 High resolution XPS of C1s, O1s, Ti2p, Ag3d and Ta4f of un-implanted and Ag+Ta dual-ion-implanted Ti6Al4V samples

- (a) C1s of un-implanted (b) C1s of dual-ion-implanted (c) O1s of un-implanted
- (d) O1s of dual-ion-implanted (e) Ti2p of un-implanted (f) Ti2p of dual-ion-implanted
- (g) Ag3d of dual-ion-implanted (h) Ta4f of dual-ion-implanted

助作用下分解的样品表面吸附 C 或基体中所含 C 发生反应生成, 285.2 eV 处的峰来源于油污 C. Ti6Al4V 合金表面 530.8 eV 处的 O1s 谱对应于 TiO 或 Al₂O₃ 中的 O1s (图 6c), 531.7 eV 处的 O1s 峰表明样品表面吸附有 OH (图 6c). 离子注入合金样品表面 O1s 谱中位于 530.4 eV 的峰来源于 TiO₂ 或 Ta₂O₅ 中的 O1s, 531.91 eV 的峰属于表面吸附的 OH 中的 O1s (图 6d). Ti6Al4V 合金样品表面的 Ti2p 谱 (图 6e) 显示, Ti 以两种不同价态的形式存在: 位于 455.1 和 461.3 eV 的峰对应于 TiO 中的 Ti2p_{3/2} (455.1 eV) 和 Ti 2p_{1/2}, 其轨道劈裂能为 6.2 eV; 而 457.8 eV 的峰属于 Ti₂O₃. 离子注入合金样品表面的 Ti 为 Ti⁴⁺ 和 TiC, 其中低结合能处的峰对应于 TiC, 另外两峰分别位于 458.8 和 464.8 eV 处, 对应于 TiO₂ 中的 Ti2p_{3/2} 和 Ti2p_{1/2}, 离子注入使合金表面 Ti 的氧化更完全. Ag3d 谱 (图 6g) 显示, 合金样品表面的 Ag 以 Ag₂O 形式存在, 且双注入样品表面的 Ag3d 峰较弱, 表明样品表面 Ag₂O 含量较低. 高分辨扫描 Ta4f 谱 (图 6h) 表明: 离子双注入样品表面的 Ta 以 +5 价的 Ta₂O₅ 和其它价态 Ta 的氧化物 TaO_x 存在.

3 结论

(1) Ag+Ta 离子双注入明显改善了 Ti6Al4V 合金的耐磨性, 其磨损量较未注入合金样品降低 77%.

(2) Ag+Ta 离子双注入后, 使 Ti6Al4V 合金硬度提高、磨损开始阶段的摩擦系数降低和固溶强化, 从而改善了合金的耐磨性.

参考文献

- [1] Gurappa I. *Mater Charact*, 2003; 51: 131
- [2] Rack H J, Qazi J I. *Mater Sci Eng*, 2006; C26: 1269
- [3] Jia Q W, Sun J Y. *Jiangsu Med J*, 2002; 28: 619
(贾庆卫, 孙俊英. 江苏医药杂志, 2002; 28: 619)
- [4] Wang H Z, Xu W, Dong Q R. *Suzhou Univ J Med Sci*, 2005; 25: 519
(王洪震, 徐 炜, 董启榕. 苏州大学学报 (医学版), 2005; 25: 519)
- [5] Shi W, Dong H, Bell T. *Mater Sci Eng*, 2000; A291: 27
- [6] Dong H, Bell T. *Wear*, 2000; 238: 131
- [7] Fu Y Q, Loh N L, Batchelor A W, Liu D X, Zhu X D, He J W, Xu K W. *Surf Coat Technol*, 1998; 1061: 193
- [8] Liu X Y, Chu P K, Ding C X. *Mater Sci Eng*, 2004; R47-49: 121
- [9] Goldberg J R, Gilbert J L. *Biomaterials*, 2004; 25: 851
- [10] Huang P, Han Y, Xu K. *Rare Met Mater Eng*, 2002; 31: 308
(黄 平, 憨 勇, 徐可为. 稀有金属材料与工程, 2002; 31: 308)
- [11] Li X Y, Fan A L, Tang B, Pan J D, Liu D X, Huang H, Xu Z. *Tribology*, 2003; 23: 108
(李秀燕, 范爱兰, 唐 宾, 潘俊德, 刘道新, 黄 鹤, 徐 重. 摩擦学学报, 2003; 23: 108)
- [12] Ueda M, Silva M M, Otani C, Reuther H, Yatsuzuka M, Lepienski C M, Berni L A. *Surf Coat Technol*, 2003; 169-170: 408
- [13] Itoh Y, Itoh A, Azuma H, Hioki T. *Surf Coat Technol*, 1999; 111: 172
- [14] Han S, Kim H, Lee Y, Lee J, Kim S G. *Surf Coat Technol*, 1996; 82: 270
- [15] Liu Y Z, Zu X T, Wang L, Qiu S Y. *Vacuum*, 2008; 83: 444
- [16] Cai Y R. *Rare Met Lett*, 2005; 24(9): 40
(蔡玉荣. 稀有金属快报, 2005; 24(9): 40)
- [17] Montali A. *Injury*, 2006; 37: S81
- [18] Ning Y T, Zhao H Z. *Silver*. Changsha: Zhongnan University Press, 2005: 180
(宁远涛, 赵怀志. 银. 长沙: 中南大学出版社, 2005: 180)
- [19] Tang H Q, Liu T, Liu X, Gu H Q, Zhao J. *Nucl Instrum Methods*, 2007; 255B: 304
- [20] Sharkeev Y P, Perry A J, Fortuna S V. *Surf Coat Technol*, 1998; 108-109: 419