

文章编号: 1004 - 0609(2004)09 - 1615 - 06

Ti6Al4V 合金等离子体基离子注氧层 XPS 研究^①

李金龙, 孙明仁, 马欣新

(哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001)

摘 要: 采用等离子体基离子注氧技术(O_2 -PBII)对 Ti6Al4V 合金进行了表面改性处理, 实验过程中改变注入离子能量的工艺参数, 负脉冲偏压分别为 10、20、30 kV, 离子注入过程中样品台通油冷却以实现低温注入; 用 XPS 对离子注氧层的深度、成分及化学结构进行了系统的分析。结果表明: 随着注入离子能量的增加, Ti6Al4V 合金表面改性层的深度明显增加, 改性层的外层由一定厚度的 TiO_2 组成, 外层与内层基体之间存在 Ti_2O_3 和 TiO ; Al 元素在改性层的外层以氧化物形式存在, 且该氧化物趋于表面生长; 在表面改性层的外层未发现 V 及其氧化物。

关键词: 等离子体基离子注入; XPS 分析; 化学态

中图分类号: TG 146.2; TG 178; R 318

文献标识码: A

XPS study of surface modified layer of Ti6Al4V alloy implanted with oxygen by plasma base ion implantation

LI Jin-long, SUN Ming-ren, MA Xin-xin

(School of Materials Science and Engineering,

Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: The modified layers by O_2 -PBII technology on Ti6Al4V alloy surface were studied using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The negative pulse voltage of 10, 20, 30 kV was applied to the sample, which was mounted on an oil cooled sample holder. The results show that the thickness of the oxide layer increases with increasing implanted ion energy. The oxide layer is predominantly TiO_2 , which contains a small amount of suboxides TiO and Ti_2O_3 between the outmost layer and metallic substrate. The XPS analysis confirms that Al_2O_3 is located mainly in the outer surface of the modified layers, in which vanadium and vanadium oxide are not detected.

Key words: plasma base ion implantation; X-ray photoelectron spectroscopy analysis; chemical state

众所周知, Ti6Al4V 合金因其具有优良的生物相容性、耐高温、耐腐蚀性能而广泛应用于航空航天及生物医学等领域, 但其耐磨性差, 而且作为生物医学材料, Al、V 元素存在潜在的细胞毒性问题^[1~4], 因此对其进行表面改性处理是十分必要的。目前, 对生物医学用 Ti6Al4V 合金进行的表面改性方法有: 为改善生物相容性用等离子喷涂、电泳沉积、溅射等, 在材料表面涂镀一层生物陶瓷涂层, 羟基磷灰石(HA)是首选涂层材料^[5]; 为提高耐磨

性在其表面溅射沉积类金刚石(DLC)膜和 TiN 膜^[6]; 通过微弧氧化和电泳沉积形成 HA/ TiO_2 的双层多功能膜^[7]。以上涂层技术可以提高材料的耐磨性, 改善其生物相容性, 但涂层与基体的结合力问题一直未能很好地解决。PBII 是最近十几年发展起来的一种表面改性技术, 是一种非视线加工技术, 可以处理形状较复杂的零件, 且离子注入改性层不存在界面结合力的问题^[8]。用 O_2 -PBII 技术对 Ti6Al4V 合金进行表面改性处理, 目前国内外报道主要集中在离子注入剂量、氧分压及离子注入温度

① 收稿日期: 2004-02-01; 修订日期: 2004-05-17

作者简介: 李金龙(1974-), 男, 博士研究生。

通讯作者: 李金龙, 博士研究生; 电话: 0451-86413935; E-mail: lijnlong11@yahoo.com.cn

对改性层成分、结构及生物相容性的影响^[9-11]，关于离子注入能量对改性层成分、结构的影响很少见报道。本文作者用 O₂-PBII 对 Ti6Al4V 合金进行表面改性处理，实验过程中改变离子注入能量，通过 XPS 系统地分析了离子注氧层的成分和化学结构。

1 实验

实验所用材料为商用 $\alpha + \beta$ 型 Ti6Al4V 合金，试样加工成 $d 30 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 圆盘，表面经过机械研磨、抛光至镜面。PBII 实验在自行研制的 DLZ-01 等离子体基离子注入装置上完成，真空室尺寸为 $700 \text{ mm} \times 700 \text{ mm} \times 1\,000 \text{ mm}$ ，氧气纯度为 99.999%。样品用丙酮介质超声波清洗后放入真空室，氧离子注入之前，试样表面经过 Ar⁺ 溅射清洗 10 min。试样编号和注入的工艺参数列于表 1。采用容式耦合射频辉光放电激发等离子体，样品台转动并通油冷却。

XPS 分析在 PHI5700 ESCA 分析系统上进行，分析器的功函数用纯银试样校准，Ag3d5/2 峰位于 368.25 eV。采用宽程扫描分析表面成分，通过能为 187.85 eV，步长为 0.800 eV，测定表面及不同剥蚀时间的 Ti2p、O1s、Al2p、V2p 谱峰时采用的通过能为 29.35 eV。深度成分分析采用 4 kV 氩离子枪剥蚀，剥蚀面积为 $4 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ ，电流密度约为 30 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ，剥蚀速度为 4 nm/min，分析与剥蚀交替进行。

2 结果与讨论

2.1 离子注氧层深度

Ti、O 2 种元素的 XPS 深度分析曲线如图 1 所示。未处理的 1 号样品表面自然氧化层厚度约为 20 nm，离子注入的 2、3、4 号样品改性层厚度分别约为 40、80、120 nm，可见，随着注入离子能量的增加，改性层的厚度明显增加。离子注氧层氧含量分

布曲线不同于传统的注入元素如 N 的类高斯分布^[12]，表层的氧含量最大，随着深度的增加出现一个略倾斜的氧含量平台，该平台的宽度随着注入离子能量的增加而增加，平台区域氧含量均约为 60% 70%。分析认为，样品表面高氧含量与离子注入后样品与空气接触吸附空气中的氧有关。平台区域的氧含量受限于 TiO₂ 的化学计量比，多余的氧原子被排挤出该区域^[10]。改性层深度的增加不仅可以提高材料的摩擦磨损性能，而且血液相容性也会得到改善^[13]。

2.2 离子注氧层 XPS 化学态分析

Ti2p 谱如图 2 所示，未处理的 1 号样品表面存在 TiO₂ 的 Ti⁴⁺ 峰位，Ti2p3/2 和 Ti2p1/2 峰位分别位于 459.12、464.83 eV。随着溅射时间的增加，Ti2p 峰向低结合能方向移动，溅射 1 min 后的价态的峰位已经接近纯钛的峰位。离子注入的 2、3、4 号样品表面 Ti 的峰位与未处理的 1 号样品比较，结合能低近 1 eV，溅射 1 min 后 3 个试样的 Ti 峰位与未处理的 1 号样品表面 Ti 峰位相同，为 TiO₂ 的 Ti⁴⁺ 峰位。分析认为，离子注入样品表面 Ti2p 的结合能与未注入样品比较偏低，可能与离子注入引起的材料表面辐照损伤及缺陷有关。随着溅射时间的增加，Ti2p 峰向低结合能方向移动，离子注入的 2、3、4 号样品开始出现混合峰的溅射时间不同，分别为溅射 3、4、6 min。这说明随着注入离子能量的增加，改性层中 Ti⁴⁺ 区域增大。混合峰的出现说明该区域存在 TiO 的 Ti²⁺ 和 Ti₂O₃ 的 Ti³⁺ 价态。

为了对改性层中 Ti 混合价态区域各价态的含量进行比较，对溅射 7 min 的 3 号样品进行拟合分析，拟合结果如图 3 所示。Ti 各价态的含量列于表 2。由于氩离子溅射存在负面效应，如优先溅射氧会引起 Ti 各价态之间的转移，按文献[14]的方法对拟合结果进行修正。修正后可见混合区 Ti⁴⁺ 是主

表 1 等离子体基离子注入工艺参数

Table 1 Process parameters of PBII

Sample No.	Negative pulse voltage/ kV	Pulse duration/ μm	Pulse frequency/ Hz	RF power/ W	Working pressure/ Pa	Treatment time/ h
1	—	—	—	—	—	—
2	10	30	100	400	0.1	2
3	20	30	100	400	0.1	2
4	30	30	100	400	0.1	2

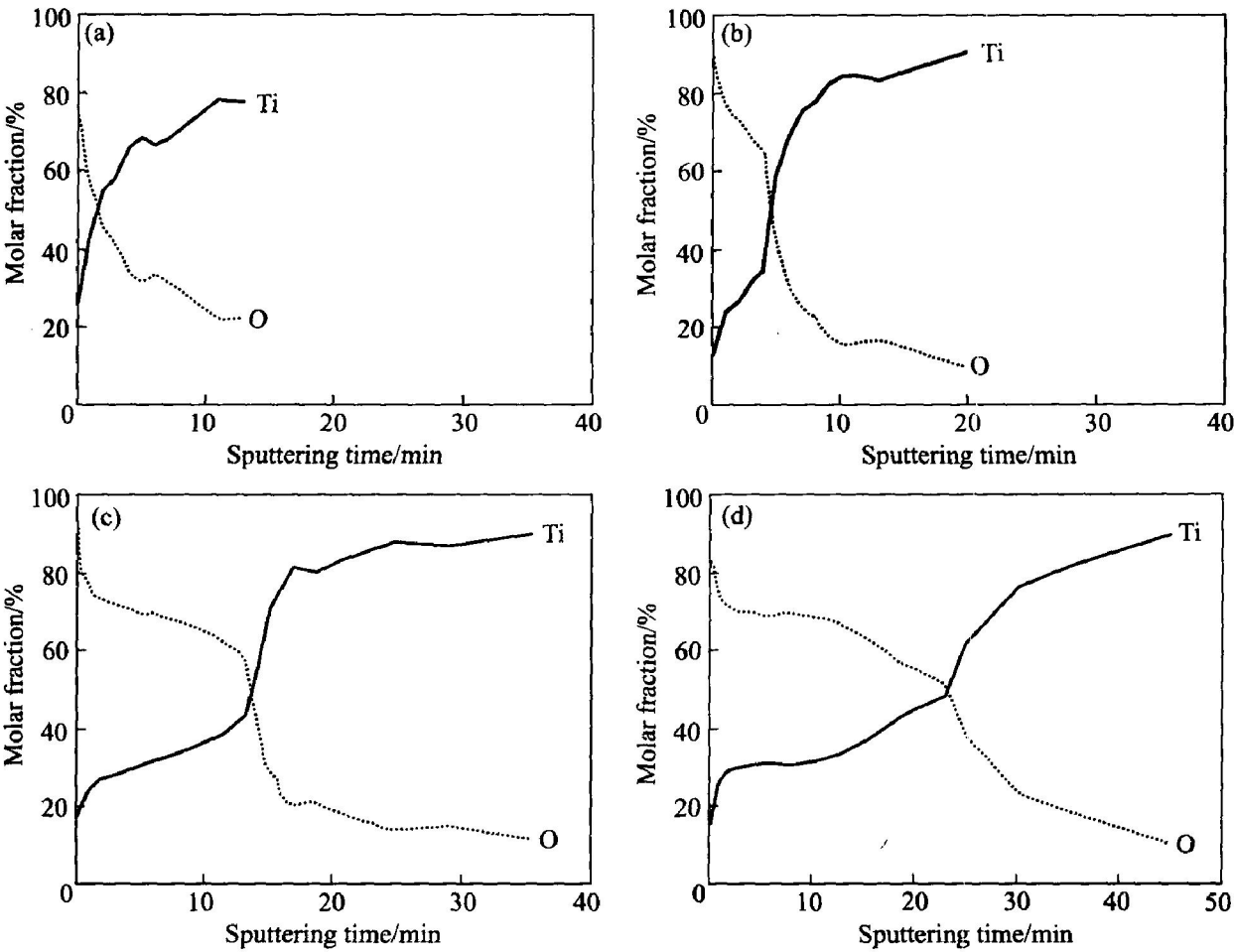


图 1 Ti、O 的 XPS 深度分布曲线

Fig. 1 XPS depth profiles of Ti and O of surface modified layers
(a) —Untreated; (b) —10 kV; (c) —20 kV; (d) —30 kV

表 2 Ti 各价态的含量

Table 2 Contents of different chemical state of Ti

Chemical state	Molar fraction/ %	Molar fraction (revised) / %
Ti ⁴⁺	25. 04	48. 72
Ti ³⁺	35. 42	32. 01
Ti ²⁺	39. 54	19. 27

要的价态。

Ti³⁺、Ti²⁺ 作为杂质能级使二氧化钛表现为 n 型半导体, 大量的杂质能级提高了二氧化钛的费米能级, 减少了二氧化钛的功函数, 从而可以阻止纤维蛋白原中电荷的转移, 提高了材料的凝血时间, 因此大量的 Ti³⁺、Ti²⁺ 有利于材料生物相容性的改善^[15]。

Al2p 谱如图 4 所示, 未处理的 1 号样品表面, Al 的 2p 峰位为 74. 95 eV, 是 Al₂O₃ 中 Al 的价态, 溅射 1 min 后出现氧化铝与纯铝的混合峰, 溅射 2 min 后表现为纯铝的峰位。离子注入 3 号样品表面, Al

的 2p 峰位, 为 74. 03 eV, 与未处理 1 号样品比较, 峰位向低结合能方向移动了 0. 92 eV, 这也与离子注入引起的材料表面辐照损伤及缺陷有关, 溅射 1 min 后峰位向高结合能方向移动为 74. 73 eV, 是 Al₂O₃ 中 Al 的价态。Al₂O₃ 层的厚度约为 40 nm。对离子注入 2、3、4 号样品分析发现, 随着注入离子能量的增加, 改性层中氧化铝区域增大。由图 4(b) 还可发现, 氧化铝的 Al2p 峰的面积由表面向里逐渐减少, 溅射 11 min 后峰的形状变窄, 这说明 Al 的氧化物趋于表面生长。这与文献[16] 报道的用 XPS 分析电化学氧化形成 Ti6Al4V 合金表面钝化膜中 Al 的形态和分布相一致。铝氧化物有利于材料表面耐磨性能的提高, 同时 Al 以氧化物形式存在可降低其潜在的细胞毒性问题。

图 5 所示为 1、3 号样品 V2p 谱。由图可见, 1 号样品表面和 3 号样品表面至溅射 3 min 的区域在 513517 eV 结合能之间没有峰出现, V2p 的结合能: V 为 512 eV; VO 为 513. 5 eV; V₂O₃ 为 515

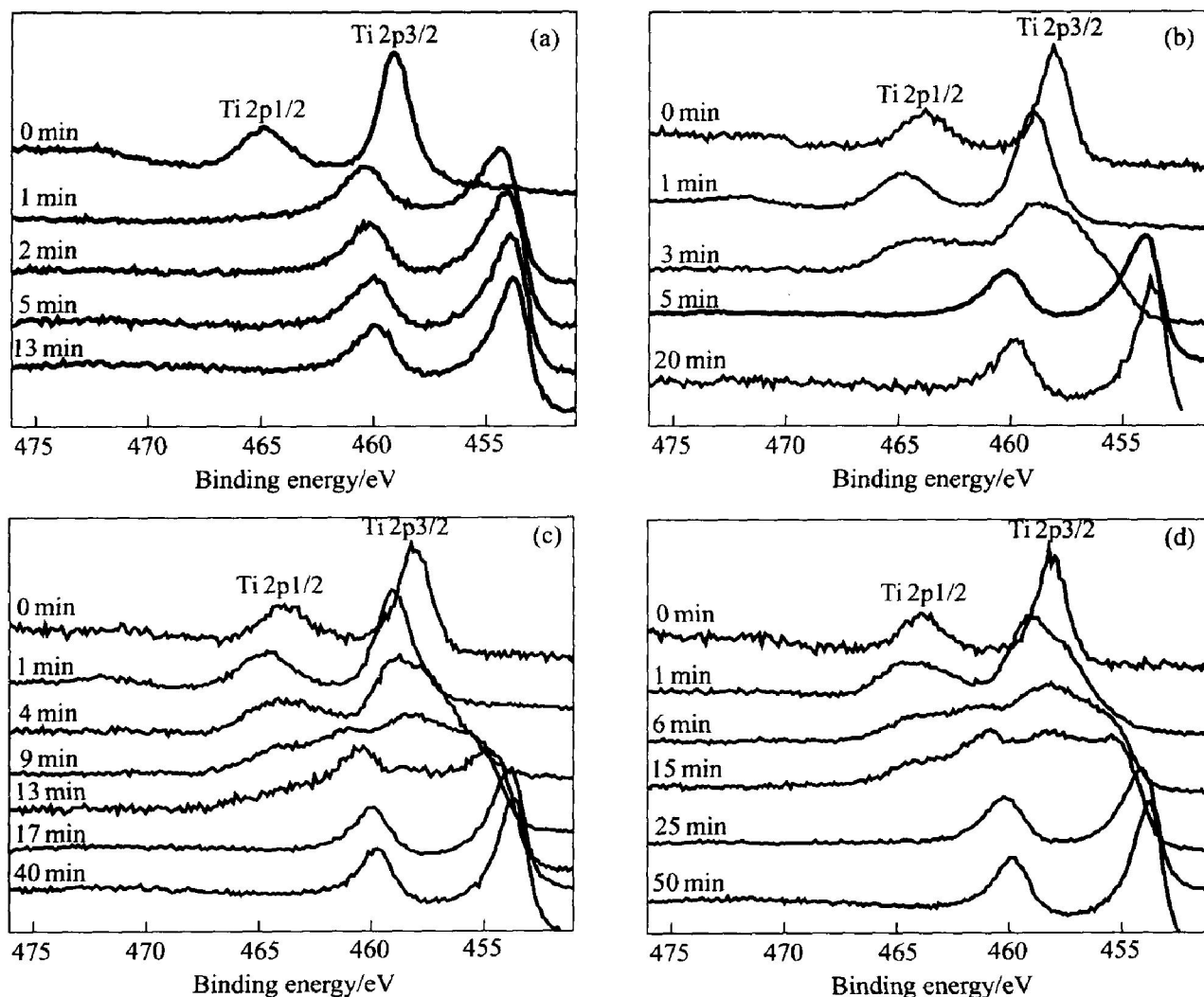


图 2 不同剥蚀时间改性层中 Ti2p 谱峰的变化

Fig. 2 Ti2p spectra transition of surface modified layers for different sputtering time
(a) —Untreated; (b) —10 kV; (c) —20 kV; (d) —30 kV

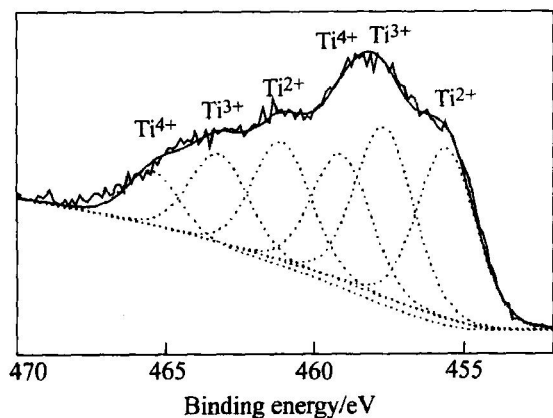


图 3 Ti2p 谱的拟合分析

Fig. 3 Curve-fitting analysis of Ti2p spectra

eV; VO_2 为 515 eV; $\text{VO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ 混合为 515.4515.9 eV; V_2O_5 为 516.4517.0 eV^[16], 这说明 XPS 未检测到 V

及其氧化物在表面改性层的外层存在。对离子注入 2、3、4 号样品分析发现, 随着注入离子能量的增加, 该区域增大。XPS 分析显示, 注氧层外层存在 Al 元素富集现象, 但未检测到 V 元素的存在, 这与文献[16~19]中的报道结果相似。文献[19]认为, 改性层外层 V 元素贫化, 其含量低于 XPS 仪器检测限。文献[16]分析认为, 改性层最表层主要是 Al_2O_3 , 内层主要是 TiO_2 , 这与这 2 种氧化物不同的吉布斯自由能和活化能有关。综上分析, 注氧层外层 Al 元素富集, V 元素贫化可能是由于 Al 和 Ti 元素活性强, 在氧离子注入过程中 2 种元素优先与氧结合, 从而引起 Al、Ti 元素的外扩散。在表层 V2p 谱中, 520 eV 附近出现了 O1s 伴峰, 这与 XPS 分析中所用的 X 光源为 AlK_α 非单色源有关(图 5)。改性层外层 V 元素的贫化有利于改善其潜在的细胞毒性问题。

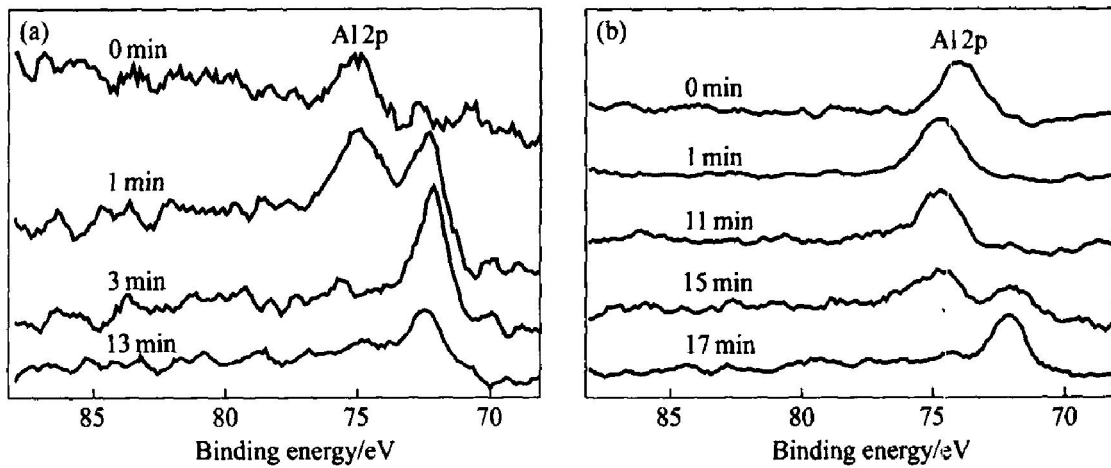


图 4 不同剥蚀时间改性层中 Al2p 谱峰的变化

Fig. 4 Al2p spectra transition of surface modified layers for different sputtering time

(a) —Untreated; (b) —20 kV

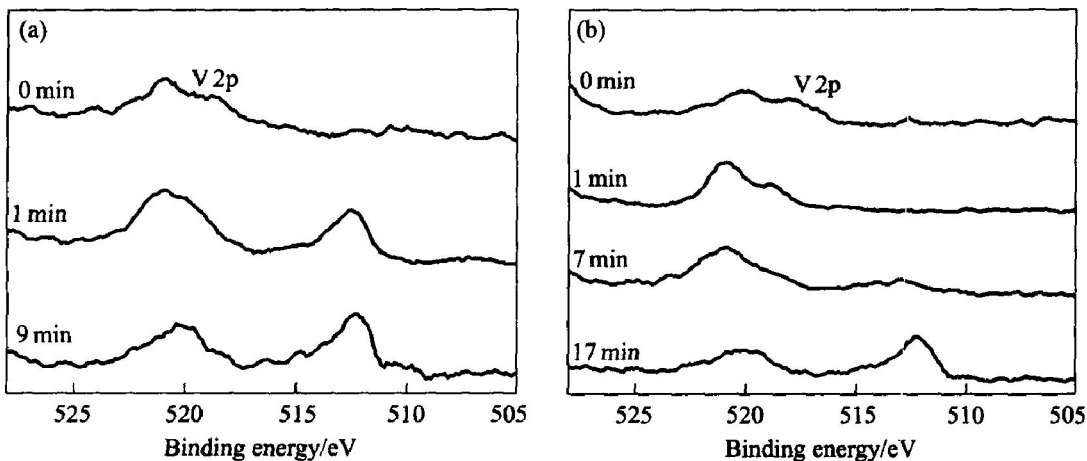


图 5 不同剥蚀时间改性层中 V2p 谱峰的变化

Fig. 5 V2p spectra transition of surface modified layers for different sputtering time

(a) —Untreated; (b) —20 kV

3 结论

1) 随着注入离子能量的增加, 表面改性层的深度增加。注入氧含量的分布曲线不同于传统注入元素的类高斯分布, 表层的氧含量最大, 随着深度的增加出现一个略倾斜的氧含量平台。

2) 表面改性层的外层由一定厚度的 TiO_2 组成, 随着注入离子能量的增加, 该区域厚度增加, 在外层与内层基体之间存在 Ti_2O_3 和 TiO 。

3) Al 元素在改性层的外层以 Al_2O_3 的形式存在, 而且该氧化物趋于表面生长, 改性层外层未发现 V 及其氧化物。

REFERENCES

- [1] 罗国珍, 周 廉, 邓 炬. 中国钛的研究与发展[J]. 稀有金属材料与工程, 1997, 26(5): 1-6.
LUO Guo zhen, ZHOU Lian, DEN Ju. R & D of titanium in China[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 1997, 26(5): 1-6.
- [2] 于思荣. 生物医学钛合金的研究现状及发展趋势[J]. 材料科学与工程, 2000, 18(2): 131-135.
YU Si rong. The research present status and tendency of biomedical titanium alloys[J]. Materials Science & Engineering, 2000, 18(2): 131-135.
- [3] 储成林, 朱景川, 尹钟大, 等. 医用钛合金及其表面改性[J]. 材料科学与工艺, 1998, 6(2): 40-44.
CHU Cheng lin, ZHU Jing chuan, YIN Zhong da, et al. Titanium alloys for medical applications and surface modification[J]. Material Science & Technology, 1998, 6(2): 40-44.
- [4] 王昌祥, 郑昌琼, 冉均国. 关节置换材料及摩擦磨损[J]. 生物医学工程学杂志, 1997, 14(1): 64-67.

- WANG Chang-xiang, ZHENG Chang-qiong, RAN Jurr-guo. Materials for joint replacement and friction and wear[J]. J Biomed Eng, 1997, 14(1): 64-67.
- [5] 戴正宏, 王玉林, 何宝明. 外科植入物用钛合金的表面改性[J]. 稀有金属, 2003, 27(4): 491-494.
- DAI Zheng-hong, WANG Yu-lin, HE Bao-ming. Surface modification of titanium alloys for surgical implants[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2003, 27(4): 491-494.
- [6] Janno N J, Dillon R O, Abbas A, et al. Deposition of diamond like carbon on a titanium biomedical alloy[J]. Thin Solid Film, 1995, 27: 275-278.
- [7] Nie X, Leyland A, Matthews A. Deposition of layered bioceramic hydroxyapatite coatings of micro arc oxidation and electrophoresis[J]. Surface and Coatings Technology, 2000, 125: 407-414.
- [8] 夏立芳. 材料等离子体基离子注入表面改性[J]. 材料热处理学报, 2001, 22(1): 42-45.
- XIA Li-fang. Surface modification of materials by plasma based ion implantation[J]. Transactions of Materials and Heat Treatment, 2001, 22(1): 42-45.
- [9] Leng Y X, Huang N, Yang P, et al. Influence of oxygen pressure on the properties and biocompatibility of titanium oxide fabricated by metal plasma ion implantation and deposition[J]. Thin Solid Films, 2002, 420-421: 408-413.
- [10] Rinnera M, Gerlachb J, Ensinger W. Formation of titanium oxide films on titanium and Ti6Al4V by O⁻plasma immersion ion implantation[J]. Surface and Coatings Technology, 2000, 132: 111-116.
- [11] Loinaz A, Rinne M, Alonso F, et al. Effects of plasma immersion ion implantation of oxygen on mechanical properties and microstructure of Ti6Al4V[J]. Surface and Coatings Technology, 1998, 103-104: 262-267.
- [12] 季红兵, 夏立芳, 马欣欣, 等. Ti6Al4V 合金氮离子注入层成分、组织结构及摩擦学性能[J]. 金属热处理, 2000(2): 7-11.
- JI Hong-bing, XIA Li-feng, MA Xir-xin, et al. Composition, structure and tribological properties of layers ion implanted with nitrogen on Ti6Al4V alloy[J]. Metal Heat treatment, 2000(2): 7-11.
- [13] Sonoda T, Kato M. Formation of Ti/O compositional gradient film on Ti6Al4V alloy by reactive DC sputtering[J]. Surface Science, 1998, 402-404: 241-244.
- [14] ZHANG Feng, Jin S, MAO Ying-jun, et al. Surface characterization of titanium oxide films synthesized by ion beam enhanced deposition[J]. Thin Solid films, 1997, 310: 29-33.
- [15] 张峰, 黄楠, 郑志宏, 等. 氧化钛薄膜的血液相容性研究[J]. 功能材料与器件学报, 1997, 3(1): 47-54.
- ZHANG Feng, HUANG Nan, ZHENG Zhi-hong, et al. Blood compatibility of titanium oxide films synthesized by ion beam enhanced deposition[J]. Journal of Functional Materials and Devices, 1997, 3(1): 47-54.
- [16] Milosev I, Metikos-Hukovic M, Strehblow H H. Passive film on orthopaedic TiAlV alloy formed in physiological solution investigated by X-ray photoelectron spectroscopy[J]. Biomaterials, 2000, 21: 2103-2113.
- [17] Ask M, Lausmaa, Kasemo B. Preparation and surface spectroscopic characterization of oxide films on Ti6Al4V[J]. Appl Surf Sci, 1988, 89(35): 283-301.
- [18] Sundararajan T, Kamachi M U, Mair K G M, et al. Surface characterization of electrochemically formed passive film on nitrogen implanted Ti6Al4V alloy[J]. Mater Trans JIM, 1998, 39: 756-761.
- [19] Maesuli P A, Bloch P R, Geret V, et al. Biological and Biomechanical Performance of Biomaterials[M]. Amsterdam: Elsevier, 1986. 57.

(编辑 李向群)