

[文章编号] 1004-0609(2001)S2-0207-04

Ti-2Al-2.5Zr 合金 N⁺ 离子注入表面 XPS 和 XRD 分析^①

王治国¹, 祖小涛¹, 封向东¹, 牟云峰¹, 林理彬¹, 李燕伶², 黄新泉²

(1. 四川大学 物理系 辐射物理及技术教育部重点实验室, 成都 610064;
2. 中国核动力研究设计院 核燃料及材料国家重点实验室, 成都 610041)

[摘 要] Ti-2Al-2.5Zr 合金中注入能量为 75 keV 的 N⁺ 离子, 注入剂量为 $3 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ 和 $8 \times 10^{17}/\text{cm}^2$, 注入过程样品的温度低于 200 °C。N⁺ 离子在 Ti-2Al-2.5Zr 合金中的射程借助 TRIM 96 程序计算为 1 222 Å。注入后的样品用 X 射线衍射方法(XRD)以及光电子能谱方法(XPS)进行分析。XRD 衍射谱表明有新相生成, 经分析为 TiN 和 TiO₂, 但这些新相的峰非常微弱, 很难区分。XPS 宽程扫描谱表明注入后样品表面主要为 Ti, C, N 和 O。XPS 关于 Ti 2p 和 N 1s 窄程扫描谱表明 N⁺ 离子注入后在合金表面确实形成了 TiN 和 TiO₂。

[关键词] Ti-2Al-2.5Zr 合金; N⁺ 离子注入; XRD; XPS

[中图分类号] TG 174

[文献标识码] A

钛及钛合金具有高强度、低密度和很好的生物相容性, 且耐蚀性好, 因此在航空航天及生物领域得到广泛的应用。然而, 由于其表面性质, 尤其是耐磨性较差, 使得其广泛应用受到了限制。最近, 在钛合金表面生成一层 TiN, TiC, Ti(C, N), 类金刚石(DLC)或它们的合成物, 形成多层或功能梯度涂层, 以改善其表面性能, 引起了广泛的研究兴趣^[1~5]。

Yilbas 等人^[6]研究了 Ti-6Al-4V 合金表面经过激光处理和用 PVD 方法生长一层 TiN 涂层后的耐磨性和摩擦性质, 结果表明经过激光处理后增强了 TiN 涂层和基体间的附着力, 从而大大增强了合金的耐磨性。Hong 等人^[7]用渗氮的方法对钛合金表面进行处理^[7], 也增强了合金的耐磨性和耐蚀性, 但是结果强烈的依赖于氮化过程参数, 比如温度、反应时间、气压、气体流量等等。氮化处理一般在高温(1 000 °C左右)下处理 6~8 h, 这会导致基体材料力学性能的退化。

离子注入方法可以大大提高材料的硬度和耐磨性, 这种方法也适用于钛合金。它与其它表面改性方法相比具有很多优点: 1) 基体材料和涂层间的结合力强; 2) 可在低温下进行; 3) 注入离子的分布可以精确控制等。

Ti-2Al-2.5Zr 是一种低强、高塑、耐蚀、可焊的单相 α 钛合金, 主要以管材形式在航空、航船、核反应堆等领域充当热交换器中的管路系统。目前

对这种新合金的研究主要集中在一次和循环变形结构^[8], 单次和多次应力—应变特征^[9], 织构^[10], 以及合金的再结晶特性及动力学机制^[11], 对其在高温高压水蒸气中的腐蚀行为也有人进行了研究^[12, 13]; 而对 Ti-2Al-2.5Zr 进行 N⁺ 离子注入表面改性的研究还未见报道。本文作者对 N⁺ 离子注入后 Ti-2Al-2.5Zr 表面进行了 XPS 和 XRD 分析, 为其实际应用提供了理论依据。

1 实验方法

实验所用的样品为 Ti-2Al-2.5Zr 钛合金, 切割成 20 mm × 20 mm × 2 mm 的试样。合金的成分见表 1。试样表面用水砂纸打磨, 先后经丙酮、酒精和去离子水清洗后在 K280 离子注入机上进行 N⁺ 离子注入, 先用 Ar⁺ (20 keV) 轰击 5 min, 以除去打磨形成的内应力, 然后进行离子注入。注入参数: 注入能量为 75 keV, 束流大小为 $16.3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, 本底真空度 6×10^{-4} Pa, 充气后为 1.6×10^{-3} Pa。注入时间为 45 min 和 120 min, 注入剂量分别为 $3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 和 $8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, 注入过程中样品的温度不超过 200 °C。用 TRIM 96 程序^[14]计算 N⁺ 离子在 Ti-2Al-2.5Zr 钛合金中的射程为 1 222 Å。最终 N⁺ 离子的分布如图 1 所示。

用 X'Pert pro 飞利浦 X 射线衍射仪分析样品表面注入层的物相组成。用 XSAM 800 型多功能电子

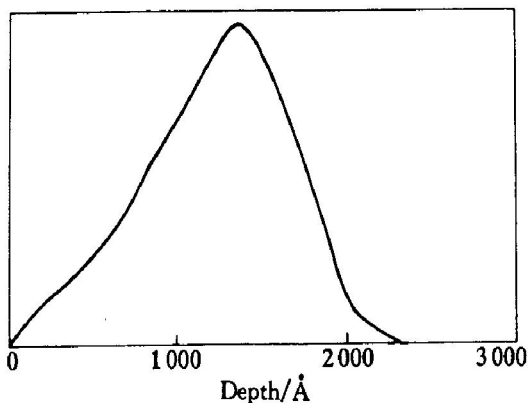
① [收稿日期] 2001-07-30; [修订日期] 2001-09-03

[作者简介] 王治国(1977-), 男, 硕士。

表1 Ti-2Al-2.5Zr合金的化学成分(质量分数, %)

Table 1 Chemical composition of Ti-2Al-2.5Zr alloy (mass fraction, %)

Al	Zr	Fe	Si	C	N	H	O	Ti
2.0	2.5	0.03	0.04	0.02	0.01	0.003	0.07	Bal.

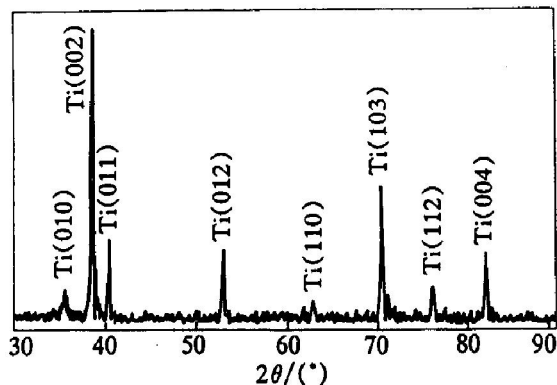
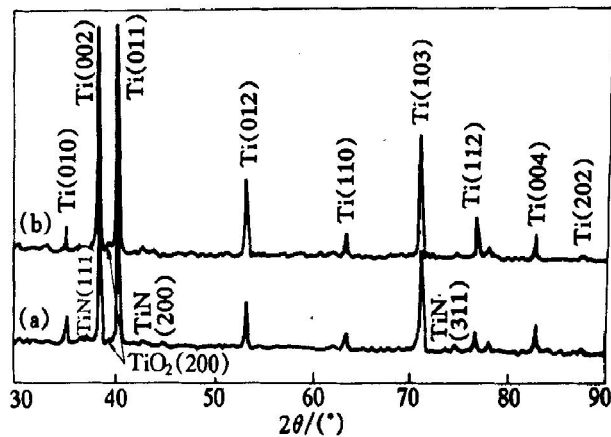
图1 75 keV N⁺离子注入Ti-2Al-2.5Zr合金后的分布Fig. 1 Distribution of N⁺ ion implanted into Ti-2Al-2.5Zr at energy of 75 keV

能谱仪进行表面化学元素分析,以MgK α 为激发源,功率为13 kV $\times$ 19 mA,结合能的测定以C1s (284.6 eV)进行标定,实验过程中真空度为 3×10^{-8} Pa。

2 结果及讨论

2.1 XRD 结果

图2和图3分别给出了Ti-2Al-2.5Zr离子注入前后的XRD测试结果。可见N⁺离子注入前的钛合金是一种单相 α 钛合金,且为hcp结构,没有出现 β 相,这与文献[8]的报道是一致的。N⁺离子注入

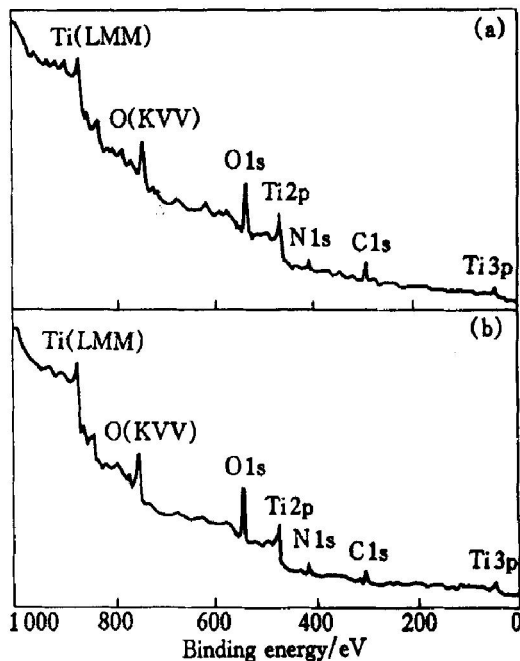
图2 N⁺离子注入前Ti-2Al-2.5Zr表面的XRD衍射谱Fig. 2 XRD pattern of Ti-2Al-2.5Zr before N⁺ ion implantation图3 N⁺离子注入后Ti-2Al-2.5Zr表面的XRD衍射谱Fig. 3 XRD patterns of Ti-2Al-2.5Zr after N⁺ ion implantation

(a) $-3 \times 10^{17} / \text{cm}^2$; (b) $-8 \times 10^{17} / \text{cm}^2$

后,有新峰出现,分别对应TiN和TiO₂相,说明N⁺离子注入后形成了新相TiN和TiO₂。

2.2 XPS 结果

N⁺离子注入后,Ti-2Al-2.5Zr样品表面的XPS宽程扫描结果(0~1000 eV)见图4。由图4可以看出,N⁺离子注入后两种样品的表面主要是Ti, O, N, C的信号。随着N⁺离子注入量的增加,氮的信号增强,并且氧的信号也随之增强。由此可以看出,材料表面N的含量与其注入量成正增长关系。

图4 N⁺离子注入后Ti-2Al-2.5Zr表面的XPS全谱图Fig. 4 XPS survey energy spectra of Ti-2Al-2.5Zr after N⁺ ion implantation

(a) $-3 \times 10^{17} / \text{cm}^2$; (b) $-8 \times 10^{17} / \text{cm}^2$

此外, 对每组样品表面的钛和氮元素进行了窄程扫描, 并用 KRATOA 公司的程序解谱, 结果见图 5 和图 6。可见 Ti2p_{3/2} 峰和 Ti2p_{1/2} 峰均可分解为 3 个峰, 对应着 TiO₂, Ti₂O₃, TiN 的 Ti2p_{3/2} 和

Ti2p_{1/2}, 且 Ti 氧化物对应峰的面积大于 TiN 峰所对应的面积。样品表面也不排除有 TiO (Ti2p_{3/2} 对应 455.0 eV) 的可能, 只是它的位置与 TiN 的 Ti2p_{3/2} (454.8 eV) 接近, 可能被覆盖了。而图 5 中 N1s XPS 谱图 N1s 对应于 TiN 的 N1s 峰的位置 (396.9 eV), 表明注入后的 N 以 TiN 的形式存在。结合图 3 说明 N⁺ 离子注入 TiNi 形状记忆合金后在表面形成了 TiN, 同时生成了 Ti 的氧化物。

4 结论

1) XRD 衍射谱表明有新相生成, 经分析为 TiN 和 TiO₂, 但这些新相的峰非常微弱, 很难区分。

2) XPS 宽程扫描谱表明注入后样品表面主要为 Ti, C, N 和 O 的信号。XPS 关于 Ti2p 和 N1s 窄程扫描谱表明 N⁺ 离子注入后在合金表面确实形成了 TiN 和 TiO₂。

[REFERENCES]

- [1] Zhang S, Wu W T, Wang M C, et al. In-situ synthesis and wear performance of TiC particle reinforced composite coating on alloy Ti6Al4V [J]. Surface and Coatings Technology, 2001, 138: 95– 100.
- [2] Ji H B, Xia J F, Ma X X, et al. Comparison of surface properties of Ti-6Al-4V coated with titanium nitride, TiN+ TiC+ Ti(C, N)/DLC, TiN/DLC and TiC/DLC films by plasma-based ion implantation [J]. Acta Metallurgica Sinica(English letters), 2000, 13 (4): 967– 973.
- [3] Guemmaz M, Mosser A, Grob J J, et al. Composition and structure of titanium carbonitride thin film synthesized by ion implantation [J]. Surface and Coatings Technology, 1996, 80: 53– 56.
- [4] XIA Lirfang, JI Hong-bing, SUN Ming-ren Sun, et al. Structure and frictional characteristics of Ti-6Al-4V plasma-based ion implanted with nitrogen then acetylene [J]. Wear, 1999, 225– 229: 835– 842.
- [5] Yatsuzuka M, Miki S, Morita R, et al. Enhanced corrosion resistance of TiN prepared by plasma-based ion implantation [J]. Vacuum, 2000, 59: 330– 337.
- [6] Yilbas B S, Shuja S Z. Laser treatment and PVD TiN coating of Ti-6Al-4V alloy [J]. Surf Coat Technol, 2000, 130: 152– 157.
- [7] HONG Jia, XIA Zhihua, Study on processing of titanium

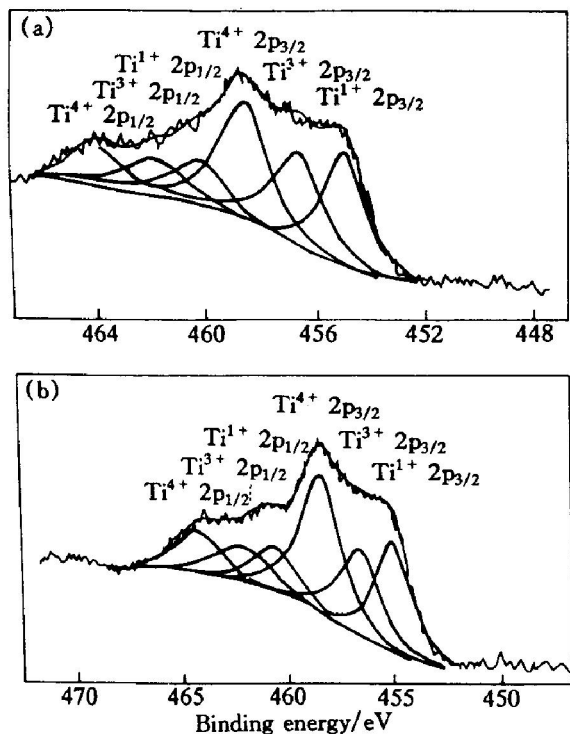


图 5 N⁺ 离子注入后 Ti-2Al-2.5Zr 表面的 Ti2pXPS 谱图

Fig. 5 Ti2p XPS energy spectra of Ti-2Al-2.5Zr after N⁺ ion implantation

(a) $-3 \times 10^{17} / \text{cm}^2$; (b) $-8 \times 10^{17} / \text{cm}^2$

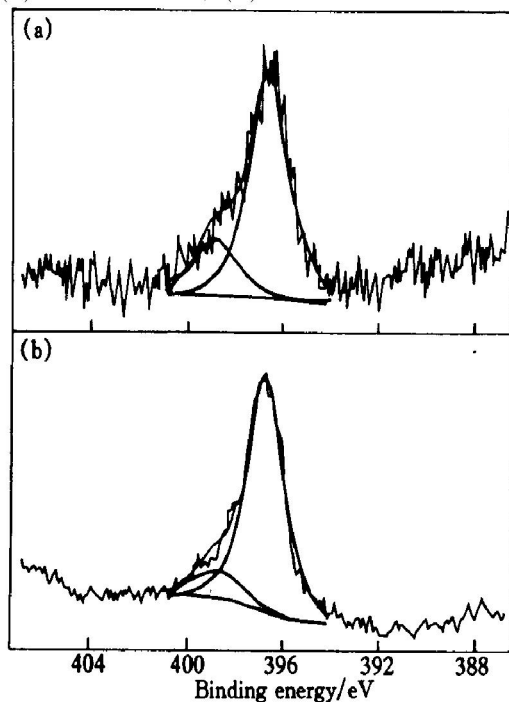


图 6 N⁺ 离子注入后 Ti-2Al-2.5Zr 表面的 N1s XPS 谱图

Fig. 6 N1s XPS energy spectra of Ti-2Al-2.5Zr after N⁺ ion implantation

(a) $-3 \times 10^{17} / \text{cm}^2$; (b) $-8 \times 10^{17} / \text{cm}^2$

- um surface nitrogenization [J]. Chinese Journal of Rare Metals, 1998, 22: 295– 299.
- [8] YU Zhen-*tao*, ZHOU Lian, GU Ha-*chen*. In-situ SEM observation of monotonic and cyclic deformed structure in Ti-2Al-2.5Zr alloy [J]. J Mater Sci Technol, 2001, 17: 37– 38.
- [9] YU Zhen-*tao*, ZHOU Lian, DENG Ju, et al. Investigation on monotonic and cyclic stress-strain characteristics of Ti-2Al-2.5Zr alloy [J]. Materials Science and Engineering, 2000, A208: 192– 198.
- [10] YU Zhen-*tao*, ZHOU Lian, DENG Ju, et al. Recrystallization characteristic and dynamics mechanism of Ti-2Al-2.5Zr alloy [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2000, 29: 86– 89.
- [11] YU Zhen-*tao*, ZHOU Lian, DENG Ju, et al. Investigation on the texture of Ti-2Al-2.5Zr alloy tube and bar [J]. Rare Metal Materials and Engineering, 1999, 28: 340– 343.
- [12] LIN Yang, YU Zhen-*tao*, JU Deng. Quick-homogeneous corrosion of Ti-2Al-2.5Zr alloy in high-temperature and high-pressure water steam [J]. J Mater Sci Technol, 2001, 17: 43– 44.
- [13] ZU Xiao-*tao*, WANG Zhi-*guo*, FENG Xiang-*dong*, et al. The effect of pre-oxidation on the oxidation behaviour of Ti-alloy at 300 °C in an alkaline steam [J]. Surface and Coatings Technology, 2001, 140: 161– 165.
- [14] Ziegler J E, Biersack J P, Littmark U. The Stopping and Range of Ions in Solids [M]. Pergamon Press, 1985.

XPS and XRD investigation on N⁺ ion implantation into Ti-2Al-2.5Zr alloy

WANG Zhi-*guo*¹, ZU Xiao-*tao*¹, FENG Xiang-*dong*¹, MU Yun-*feng*¹,
LIN Li-*bin*¹, LI Yan-*ling*², HUANG Xin-*quan*²

(1. Department of Physics, Key Laboratory for Radiation Physics and Technology of
Ministry of Education, Sichuan University, Chengdu 610064, P. R. China;

2. National Key Laboratory for Nuclear Fuel and Material,
Nuclear Power Research and Designing Institute of China, Chengdu 610041, P. R. China)

[Abstract] Ti-2Al-2.5Zr alloys were implanted with 75 keV N⁺ ions at temperature lower than 200 °C with implanting dosage of $3 \times 10^{17}/\text{cm}^2$ and $8 \times 10^{17}/\text{cm}^2$. The projected range was about 1 222 Å calculated by TRIM 96 program. The implanted samples were analyzed using X-ray diffractometer (XRD) and X-ray photoelectron spectrometer (XPS). The X-ray diffraction patterns show that the peaks correspond to new phases, TiN and TiO₂ after N⁺ ion implantation. But the peaks for the phases are small and difficult to distinguish. XPS surveys show there are Ti, C, N and O. High-resolution XPS collections of the Ti2p and N1s binding energy show that TiN and TiO₂ are formed after N⁺ ion implantation.

[Key words] Ti-2Al-2.5Zr alloy; N⁺ ion implantation; XPS; XRD

(编辑 杨 兵)