

[文章编号] 1004- 0609(2002)04- 0648- 05

钛中间层对改性层结构及性能的影响^①

颜朝晖, 廖家轩, 夏立芳

(哈尔滨工业大学 材料科学与工程学院, 哈尔滨 150001)

[摘要] 用 XPS 和 GXR D 研究了铝合金等离子体基离子注入氮后再注入钛最后复合注入氮和钛改性层的成分深度分布及相结构, 用 XTEM 观察了改性层截面的组织结构, 用 AFM 观察了改性层的表面形貌, 在此基础上测量了改性层的纳米硬度, 进行了球-盘摩擦磨损试验。结果表明, 钛中间层使复合改性层的厚度有效增加, 主要由 α -Ti, TiN 及 TiO₂ 组成, 且 TiN 及 TiO₂ 弥散分布在 α -Ti 基材中, 使表面形貌有所改善, 使表面硬度及耐磨性明显提高。

[关键词] 等离子体基离子注入; 钛中间层; 结构及性能

[中图分类号] TG 142. 2

[文献标识码] A

为了提高铝合金的表面硬度及耐磨性, 我们在铝合金等离子体基离子注入氮的基础上进行了一系列的复合注入研究^[1~4], 发现在铝合金表层逐渐形成一层成分、结构及性能都渐变的梯度层结构, 能有效减小单一硬质层结构与铝合金之间结构和性能的差异, 从而使铝合金表面硬度及耐磨性得到显著提高。鉴于铝合金注氮后注钛能有效地增加改性层的厚度^[1], 最表层是部分 TiO₂ 及少量 TiN 弥散分布在 α -Ti 层上的结构; 而注氮后同时注入氮钛能在最表层形成一层含氮量较高的氮钛层, 但因氮对钛靶的溅射率比氩小, 则氮钛层的厚度比 α -Ti 层的薄^[2]。为此若在注氮钛之前先注入一层钛层, 既可有效增加改性层的厚度, 又可在表层形成一层含氮量较高的氮钛层, 而且后注入的氮还有部分注入、反冲注入或辐照增强扩散到注钛层, 这样势必可以大幅度提高铝合金的表面硬度及耐磨性。本文作者主要讨论钛中间层对铝合金注氮后注钛再注氮钛改性层结构及性能的影响。

1 实验

实验在哈尔滨工业大学研制的 DLZ-01 型等离子体基离子注入装置上进行, 真空室背底真空度为 1×10^{-4} Pa。实验用材为硬铝 LY12, 试样尺寸为 $d10 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$, 摩擦磨损试样尺寸为 $d40 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$, 注入前试样经机械抛光、超声波清洗及氩离子溅射等预处理^[1~4]。试样 S1 在注氮 180 min 的基

础上直接注入氮钛 180 min, 试样 S2 在注氮 180 min 的基础上注入 180 min 的钛后再注入氮钛 180 min。具体工艺过程在文献[3]中已有报道。

XPS 分析在 PHI5700ESCA 型分析系统上进行, AlK α 辐射源, 12.5 kV, 250 W, 分析室背底真空维持在 1×10^{-8} Pa。采用固定通过能模式, 先用纯银试样校准分析器功函, 在分析条件下 Ag3d/2 谱峰位于 368.25 eV。成分深度分布采用电压 3 kV、电流密度 $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 的氩离子剥蚀, 剥蚀面积为 $4 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ 。分析与剥蚀交替进行, 每次剥蚀 1 min, 在此条件下用 SiO₂ 标准样品校对的平均刻蚀速率约为 $1.5 \text{ nm}/\text{min}$ ^[5]。

小掠射角 X 射线衍射(GXR D)在 D/max- γ B 型衍射仪上进行, CuK α X 射线源, 管压 30 kV, 管流 80 mA, 阶梯扫描模式, 步长 0.02° , 掠射角 1° 。

截面透射电镜分析试样的制备: 把试样的改性面仔细保护起来, 从背面减薄至 1mm 厚。将薄片试样切成小条, 把小条试样的改性面相对用银胶粘接起来, 切成小块, 用环氧树脂镶嵌在外径 $d3 \text{ mm}$ 内径 $d2.5 \text{ mm}$ 的铜管内, 然后将铜管机械减薄至 $50 \mu\text{m}$ 左右。然后使用 Gatan20 离子刻蚀设备进行离子双面减薄, 用液氮冷却。刻蚀过程选用下列常数: 电压 4.5kV, 电流 0.5mA, 氩离子初始入射角为 20° , 最终入射角为 7° 。最后在 Hitachi H-800 型透射电子显微镜下对截面的显微组织进行观察, 操作电压 200 kV, 相机长度为 800 mm。

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(59771059)

[收稿日期] 2001- 11- 05; [修订日期] 2001- 12- 26

[作者简介] 颜朝晖(1965-), 男, 博士研究生。

使用 Nanoscope IIIa-D3000 型原子力显微镜 (AFM) 观察改性试样的表面形貌。AFM 采用长宽针, NP-S 型针尖, 针尖高 180 μm , 针尖弹性常数 0.12 N/m。

用 Nano IndenterTM II 型的力学性能显微探针 (Mechanical Properties Microprobe), 分别测量距离表面 20, 50, 100 到 1 200 nm (100 nm 后相隔 100 nm) 深度的纳米硬度和弹性模量, 每个深度测量 5 个点, 每两点间距离 100 μm 。压头位移精度 0.04 nm, 载荷精度 7.6 μg , 位置精度 400 nm。

在大气中在自制的球盘试验机上进行干摩擦磨损试验, 摩擦副为 $d5\text{ mm}$ GCr15 钢球, 表面粗糙度 R_a 约为 0.025 μm , 硬度 HRC61。载荷取 1 N 和 5 N, 滑动速度为 0.06 m/s。试样经改性后其表面粗糙度 R_a 约为 0.025 μm , 摩擦试验数据由计算机采集, 改性层的寿命 (定义为耐磨寿命) 以其刚被磨坏时的滑动摩擦转数表示, 当摩擦系数由平缓突升到一稳定值时, 表明改性层已被磨坏^[3]。

2 实验结果

2.1 改性层成分分布及相结构

图 1 所示为改性试样 S1 和 S2 的 XPS 成分深度分布。由图 1(a) 可知, 注氮后在高钛靶溅射电流下同时注氮钛 180 min 试样 S1 的改性层与文献[1]高钛靶溅射电流下注钛的类似, 在界面上 (即钛氮氧铝过渡层) 钛以注入效应为主, 且沿注入方向其含量逐渐减少; 随后以沉积效应为主而在表面出现逐渐增厚的钛沉积层 (钛氮氧层)。但在沉积层里氮的含量很高, 在过渡层及注氮层里氮的含量也有所增加, 同时在整个改性层里都有一定量的氧。经小掠射角 X 射线衍射 (GXR) 测试结果表明^[2], 改性层由大量的 TiN 和 AlN、一定量的 TiO_2 和 Al_2O_3 及少量的 TiAl_3 和 $\alpha\text{-Ti}$ 组成。由图 1(b) 可知, 试样 S2 注氮后在高钛靶溅射电流下注钛 180 min, 最后注氮和钛 180 min, 其成分深度分布及相结构与 S1 的类似, 但多了明显的注钛层。该层里钛的含量很高, 但也含有一定量的氮和氧。GXR 及 XPS 峰位拟合表明^[4], 注钛层主要为大量的 $\alpha\text{-Ti}$ 及一定量的 TiN 和 TiO_2 组成。可见, 注氮钛之前先注入钛, 改性层的厚度不但显著增加, 而且具有更加均匀的梯度层结构。

2.2 改性层的组织结构

图 2 所示为试样 S2 改性层的横截面透射电镜像和对应的电子衍射像。由图 2(a) 可知, 在试样

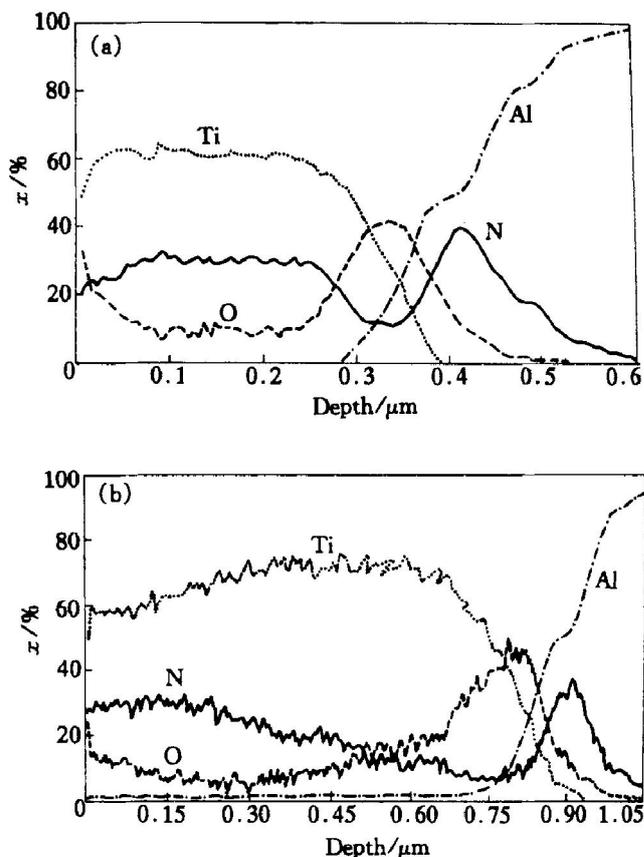


图 1 不同改性层的 XPS 成分深度分布

Fig. 1 XPS composition depth profiles in different modified layers

(a) —Sample S1; (b) —Sample S2

S2 注氮后先注钛 180 min, 再同时注入氮、钛 180 min 时, 改性层有明显的两层, A 区和 B 区。A 区为氮钛同时注入层, 其选区衍射花样为连续的多晶环, 如图 2(b) 所示, 对应的标定如表 1 所示。由图 2(b) 可见, 实测值与 TiN 不同晶面上的标准值最接近, 也与 TiO_2 及 $\alpha\text{-Ti}$ 部分晶面上的标准值接近, 结合有关 GXR 及 XPS 的分析结果可认为这些多晶环主要是由 TiN 颗粒的衍射产生的, 也有部分 TiO_2 及 $\alpha\text{-Ti}$ 参与了衍射。B 区为注钛层, 其选区衍射花样为非连续的多晶环, 如图 2(c) 所示, 对应的标定如表 2 所示。由图 2(c) 可见, 实测值与 TiN 及 $\alpha\text{-Ti}$ 大部分晶面上的标准值都接近, 也与 TiO_2 部分晶面上的标准值接近, 结合有关 GXR 及 XPS 的分析结果可认为这些多晶环主要是由 $\alpha\text{-Ti}$ 和 TiN 颗粒的衍射产生的, 也有部分 TiO_2 参与了衍射, 表明注钛层主要由致密的 $\alpha\text{-Ti}$ 上弥散分布着大量的 TiN 及部分 TiO_2 颗粒。

2.3 改性层的表面形貌

图 3 所示为用原子力显微镜 (AFM) 分析的试样 S1 和 S2 的表面形貌及粗糙度。由图 3(a) 所示的立体形貌可知, 注氮后注氮、钛 180 min, 试样表面

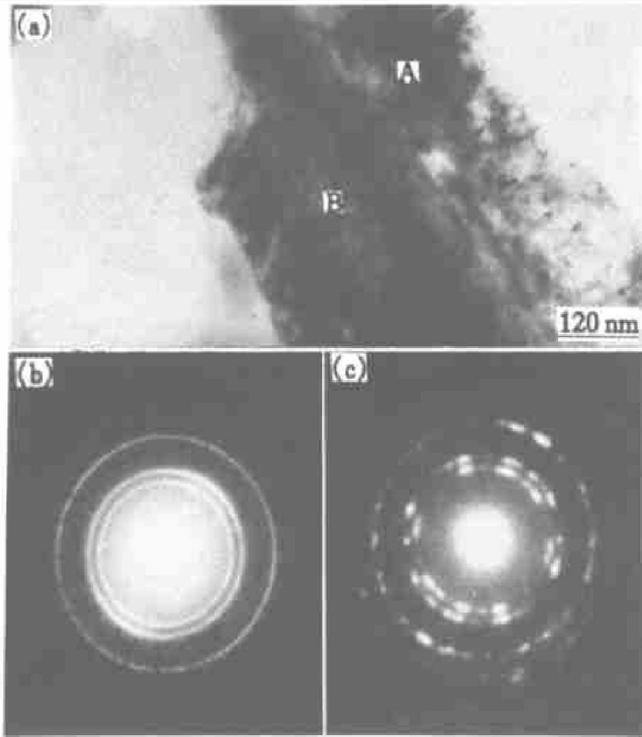


图 2 注氮后再注入钛最后同时注入氮、钛试样的横截面透射电镜像和对应的电子衍射像

Fig. 2 XTEM micrograph of sample implanted with nitrogen, then implanted with titanium, finally implanted with nitrogen and titanium

- (a) —XTEM image;
- (b) —SAD pattern of TiN for field A;
- (c) —SAD pattern of α -Ti for field B

细密均匀的小凸基底上分布着少量大小不一较大凸起、凹坑或凹槽，其平均粗糙度约为 33 nm，比抛光后未改性试样的平均粗糙度有所增加。可见，注氮后注氮钛，试样的表面形貌比抛光后未改性试样略变粗糙。而由图 3(b) 所示的立体形貌可知，注氮

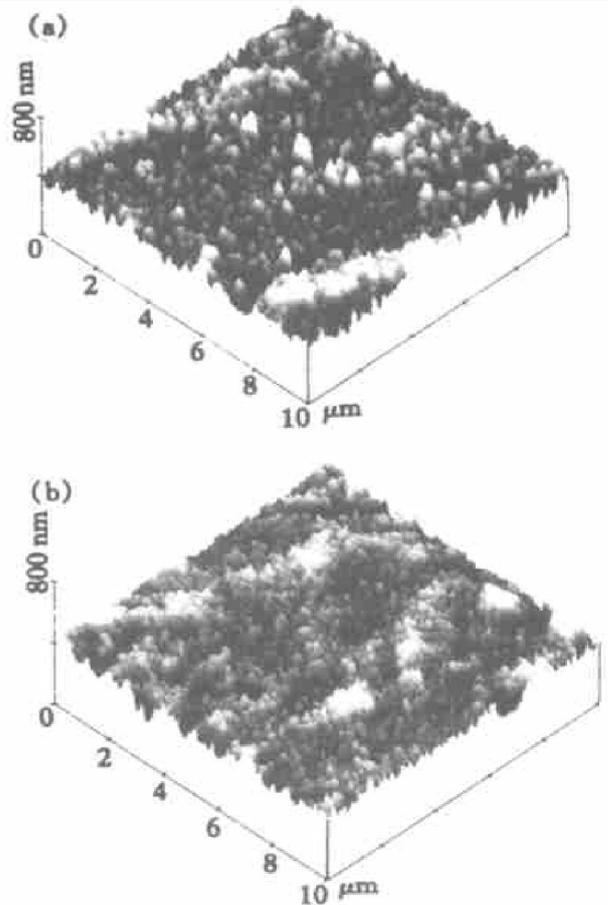


图 3 注氮后注钛最后注氮、钛试样表面 AFM 像

Fig. 3 AFM images of surface of samples S1 and S2

- (a) —Three-dimensional appearance of sample S1;
- (b) —Three-dimensional appearance of sample S2

后注钛再注氮钛，试样表面上分布的小凸起更加细密均匀，较大凹坑和凸起的大小和数量都明显减少，其平均粗糙度约为 25.96 nm，与抛光后未改性试样的平均粗糙度很接近。这说明注钛层有利于表面形貌的改善。其原因解释如下：注氮后注氮钛，由于氮的注入及溅射作用会产生大量的缺陷在表面形成密集的位错网络^[6]，注入的氮和钛会优先在密

表 1 图 2 A 区选区电子衍射花样的物相标定

Table 1 Phase identification for SAD patterns of field A in Fig. 2(Å)

Measured value	2.51	2.13	1.52	1.30	1.22	1.08	0.961	0.873
Standard value of TiN	2.45(111)	2.12(200)	1.50(220)	1.28(311)	1.23(222)	1.06(400)	0.949(420)	0.866(422)
Standard value of α -Ti	2.56(010)	2.24(100)	1.48(110)	1.28(200)				
Standard value of TiO ₂	2.47(002)	2.28(200)	1.49(113)	1.27(321)		1.09(313)		

表 2 图 2 B 区选区电子衍射花样的物相标定

Table 2 Phase identification for SAD patterns of field B in Fig. 2(Å)

Measured value	2.48	2.20	1.50	1.24	1.09	0.957	0.885
Standard value of TiN	2.45(111)	2.12(200)	1.50(220)	1.23(222)	1.06(400)	0.949(420)	0.866(422)
Standard value of α -Ti	2.56(010)	2.24(100)	1.48(110)	1.25(112)	1.07(014)	0.946(211)	0.863(204)
Standard value of TiO ₂	2.47(002)	2.17(102)	1.49(113)	1.27(321)	1.09(313)		

集的位错网络处竞相反应、成核、长大, 甚至产生偏析, 结果出现了较大的凸起, 表面变粗糙。而在高钛靶溅射电流下注钛, 在表面相对的沉积效应大于注入效应和溅射效应而引起的辐照损伤有所减弱, 且沉积的钛层逐渐覆盖或圆润注氮时产生的凹坑或凸起, 使注钛层表面变得细密、平整、光滑。在此基础上同时注入氮钛, 由于很难找到有利于氮钛优先成核生长的场所, 因而试样表面上分布的小凸起细密均匀, 表面形貌有所改善。

2.4 改性试样的纳米硬度

图 4 所示为用力学性能显微探针测量的试样 S1 和 S2 在不同深度处的纳米硬度结果。可见, 在 100 nm 处都有一最大值, 分别为 12.11 GPa 和 12.66 GPa, 这与改性层最表层富含 TiN 直接有关。随后随着探针压入深度的增加, 纳米硬度逐渐降低, 且试样 S1 的降低的速度较快, 而试样 S2 降低得比较缓慢。如试样 S1 在 600 nm 处的值为 3.17 GPa, 试样 S2 为 8.56 GPa, 直到 1 100 nm 处试样 S2 的值还为 4.25 GPa。这种硬度的分布与改性层的成分分布是一致的, 注氮后注氮钛, 由于改性层的厚度较薄, 受基材的影响较大, 且改性层的梯度结构过渡较大, 则硬度较小且变化较快。而注氮后注钛再注氮钛, 改性层厚度显著增加, 受基材的影响较小, 改性层的梯度结构过渡缓慢, 则硬度较高且变化缓慢。

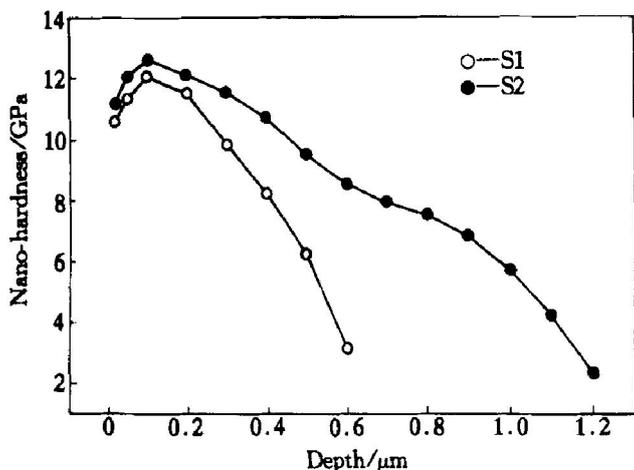


图 4 试样 S1 和 S2 在改性层不同深度处的纳米硬度
Fig. 4 Nano-hardness of samples S1 and S2 at different penetrating depths

2.5 改性试样的摩擦学性能

图 5 所示为试样 S1 和 S2 与钢球在不同载荷下进行干滑动摩擦试验结果。由图 5(a) 知, 在 1 N 载荷下, 试样 S1 和 S2 的摩擦因数都在 0.1 左右, 且经历了一个摩擦转数(本文中定义为耐磨寿命)

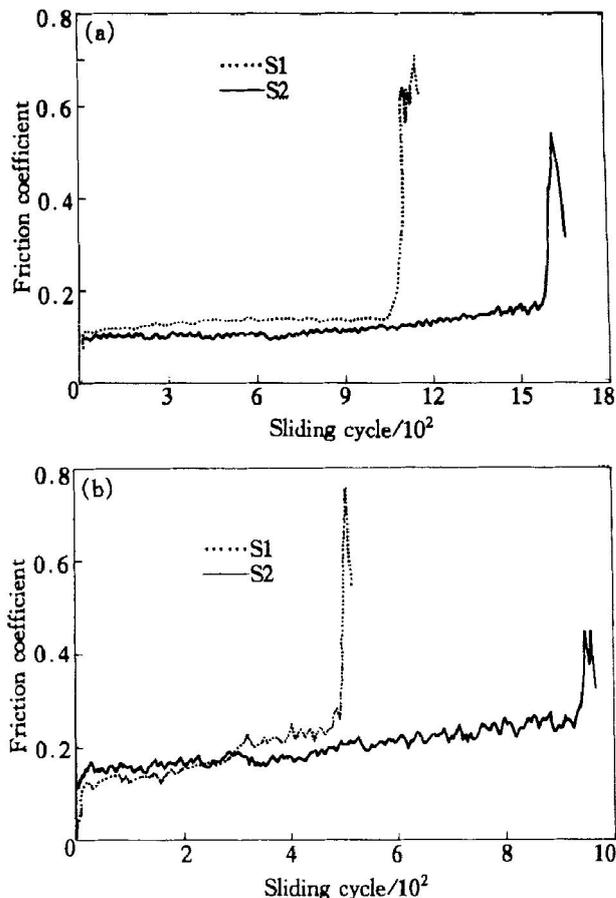


图 5 试样 S1 和 S2 在不同载荷下滑动摩擦磨损时摩擦因数与滑动周期的关系

Fig. 5 Friction coefficient of samples S1 and S2 as a function of sliding cycle under different loads
(a) -1 N; (b) -2 N

为 1 000 转以上的稳定平台后改性层才被磨穿进入铝-钢磨损, 和未改性试样相比(摩擦因数为 0.5 左右, 摩擦转数为 120 转^[3]), 试样 S1 和 S2 的摩擦因数都显著减小, 耐磨寿命都显著增加, 这说明在低载荷下主要与改性层表层富含的 TiN 的高硬度、低摩擦因数及耐磨减摩等作用密切相关。同时, 试样 S2 比 S1 的摩擦因数有所减小及耐磨寿命有所增加, 这与注钛层使改性层的厚度明显增加从而使硬度明显增加等有关。由图 5(b) 可知, 随载荷的增加, 试样 S2 和 S1 的摩擦因数都有所增加, 而耐磨寿命都有所减少, 但试样 S1 的变化更明显, 这说明试样 S2 的承载能力比试样 S1 明显增加。这与注钛层使改性层的结构梯度的均匀性有所增加从而使接触应力得到有效的缓冲和释放有关^[7, 8]。

由以上分析可知, 注氮钛之前注入一层钛, 由于后注入的氮部分注入、反冲注入或扩散到注钛层里, 且单独注氮时的注氮层中的氮及氧也会反向扩散到注钛层里, 从而使注钛层里含有一定量的 TiN

和 TiO₂, 这样不但使整个改性层的厚度有效增加, 而且使其梯度结构的均匀化有所提高, 而最终使表面硬度及摩擦学性能显著增加。但根据注入、反冲注入及扩散的特点^[9, 10], 可推断注钛层的厚度并不是与结构梯度及性能呈线性关系, 应具有一个适当的厚度, 而对应最佳的表面硬度及摩擦学性能。

3 结论

1) 注氮钛之前注钛, 复合改性层的厚度显著增加, 梯度结构的均匀性有所增加。

2) 中间钛层里钛的含量很高, 但也含有一定量的氮和氧, 主要由大量的 α -Ti 及一定量的 TiN 和 TiO₂ 组成, TiN 和 TiO₂ 弥散分布在 α -Ti 层上。

3) 注氮钛之前注钛, 改性层的表面形貌有所改善, 试样的表面硬度及摩擦学性能显著提高。

[REFERENCES]

- [1] 廖家轩, 夏立芳. 铝合金等离子体基离子注入氮/钛层结构研究 [J]. 中国有色金属学报, 2001, 11(3): 449-453.
LIAO Jiā-xuan, XIA Lì-fang. Structure of aluminum alloy LY12 implanted with N/Ti by PBII [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2001, 11(3): 449-453.
- [2] 廖家轩, 夏立芳. 铝合金等离子体基离子注入形成 AlN/TiN 层结构研究 [J]. 真空科学与技术, 2001, 21(5): 386-390.
LIAO Jiā-xuan, XIA Lì-fang. Vac Sci Technol, 2001, 21(5): 386-390.
- [3] 廖家轩, 夏立芳. 氮及钛等离子体基离子注入铝合金表面改性层的摩擦磨损性能研究 [J]. 摩擦学学报,

2001, 21(1): 10-14.

LIAO Jiā-xuan, XIA Lì-fang. Friction and wear behavior of the modified layer of aluminum alloy implanted with nitrogen and titanium by plasma source ion implantation [J]. Tribology, 2001, 21(1): 10-14.

- [4] 廖家轩, 夏立芳, 孙跃, 等. 铝合金表面氮钛等离子体基离子注入改性层 XPS 研究 [J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(1): 25-30.
LIAO Jiā-xuan, XIA Lì-fang, SUN Yue, et al. XPS study of modified layer of aluminum alloy implanted with nitrogen and titanium by plasma based [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(1): 25-30.
- [5] Moulder J F, Stickle W F, Sobol P E, et al. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy [M]. Minnesota: Physical Electronics, 1992. 230-231.
- [6] XIA Lì-fang, WANG Rì-zhi, MA Xì-xin, et al. Structure and wear behavior of nitrogen implanted aluminum alloys [J]. J Vac Sci Technol, 1994, B12(2): 931-934.
- [7] Miyoshi K, Pohlchuck B, Street K W, et al. Sliding wear and fretting wear of diamond-like carbon-based functionally graded nanocomposite coatings [J]. Wear, 1999, 225/229: 65-73.
- [8] Voevodin A A, Capano M A, Plaube S J, et al. Design of a Ti/TiC/DLC functionally gradient coating based on studies of structural transitions in TiC thin films [J]. Thin Solid Films, 1997, 298: 107-115.
- [9] Lucas S, Terwagne G, Piette M, et al. Study of nitrogen distributions implanted at high temperature into aluminum [J]. Nucl Instrum Meth, 1991, B59-60: 925-929.
- [10] Conrad J R, Radtke J L, Dodd R A, et al. Plasma source ion-implantation technique for surface modification of materials [J]. J Appl Phys, 1987, 62(11): 4591-4596.

Effects of titanium layer on structure and properties of modified layer produced by plasma based ion implantation

YAN Zhao-hui, LIAO Jiā-xuan, XIA Lì-fang

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

[Abstract] The structure of the aluminum alloy LY12 implanted with N, then with Ti, finally with N and Ti by plasma based ion implantation (PBII) was characterized using XPS, GXR D and XTEM. XPS shows that titanium layer makes the thickness of the modified layer lengthen effectively. GXR D shows that titanium layer consists of α -Ti, TiN and TiO₂, with TiN and TiO₂ dispersing in α -Ti substrate. Titanium layer also makes the surface appearance of the modified sample smoother than that of the sample without titanium layer. On the other hand, titanium layer makes the micro-hardness and tribological properties improve greatly.

[Key words] plasma based ion implantation; titanium; structure and properties

(编辑 何学锋)