

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2022.11.002

N 离子注入改善 2195 铝锂合金的耐磨和腐蚀性能

窦忠宇, 王 婷, 张荣宇, 张殿喜*

(安顺学院 电子与信息工程学院, 贵州安顺 561000)

摘要: 对经过 T6 热处理的 2195 铝锂合金试样进行了 N 离子注入工艺处理, 使用 X 射线衍射仪、显微硬度计、摩擦磨损试验机、电化学工作站等对离子注入前后的铝锂合金试样进行了测试与表征。结果表明: 在高剂量的 N 离子注入后有新相 AlN 的出现, 注入后的合金试样表面出现软化现象。摩擦实验表明, 注入前后摩擦系数没有明显变化, 但耐磨性能得到提高。N 离子注入后铝锂合金的腐蚀电位有所提高, 自腐蚀电流密度减小, 浸泡实验显示离子注入后试样腐蚀速率显著降低, 这是由于合金表面形成的 AlN 新相以及过饱和氮的扩散保护作用, 表明 N 离子注入是提高 2195 铝锂合金耐磨和耐蚀性能的有效手段。

关键词: 铝锂合金; 离子注入; 显微硬度; 摩擦磨损; 腐蚀性能

中图分类号: TG174

文献标识码: A

N Ion Implantation Improves the Wear and Corrosion Properties of 2195 Al-Li Alloy

DOU Zhongyu, WANG Ting, ZHANG Rongyu, ZHANG Dianxi*

(School of Electronic and Information Engineering, Anshun University, Anshun 561000, China)

Abstract: The N ion implantation process was carried out on the 2195 aluminum lithium alloy samples heat treated by T6, and the alloy samples before and after ion implantation were tested and characterized by X-ray diffractometer, microhardness tester, friction and wear testing machine and electrochemical workstation. The results show that a new phase AlN appears after high-dose N ion implantation, and the surface of the implanted sample appears softening. The friction experiment shows that the friction coefficient does not change before and after implantation, but the wear resistance is improved. After N ion implantation, the corrosion potential of Al-Li alloy increases, and the self-corrosion current density decreases. The immersion experiment shows that the corrosion rate of the sample after ion implantation is significantly decreased, due to the protective effect of the AlN new phase formed on the alloy surface and the diffusion of supersaturated nitrogen. Therefore, N ion implantation is an effective means to improve the wear and corrosion resistance of 2195 Al-Li alloy.

Keywords: aluminum lithium alloy; ion implantation; microhardness; friction and wear; corrosion performance

收稿日期: 2022-06-03

修回日期: 2022-06-26

作者简介: 窦忠宇(1987—), 男, 硕士研究生, 讲师, email: dzyvs2010@126.com

通信作者: 张殿喜, email: xiwa_315@163.com

基金项目: 2021 年研究生教育改革与质量提升(2021055); 贵州省大学生创新创业计划训练项目(202110667019); 安顺学院材料与航空重点学科

在减轻航空航天器质量的前提下,铝锂合金中每增加 1%(质量分数)的金属锂,密度降低约 3%,弹性模量却提高约 6%,产生明显的强化效果,因此铝锂合金是航空航天领域最具潜力的结构材料之一^[1-2]。作为第三代铝锂合金,2195 铝锂合金因其比强度高、韧性好、抗应力腐蚀性能优异而成为应用最广泛的铝锂合金之一,广泛用于飞机外挂箱、机翼和蒙皮等方面^[3]。2195 铝锂合金是典型的析出相硬化型合金,不同的热处理工艺可以改变其性能,于利军等^[4]研究了热处理工艺 T6I6 对 2195 铝锂合金组织和性能的影响,试样经 505 °C、40 min 盐浴固溶、水淬后,再进行 T6I6 和 T6 时效处理,T6I6 热处理工艺使 2195 合金相对 T6 工艺进一步提高了合金塑性及断裂韧性。

目前铝锂合金的研究主要集中在时效成形技术、热处理工艺、焊接技术等方面,采用表面处理工艺提升铝锂合金综合性能的报道较少,Yang 等^[5]采用激光冲击强化(LSP)工艺对时效处理的 2195 铝锂合金试样进行表面处理,合金表面晶粒细化,并有一部分析出相溶解在表面,硬度最大值出现在顶部表面。苏运来等^[6]研究了喷丸强化工艺对铝锂合金疲劳性能影响,Al-Li-XX 合金表现出一定的各向异性,而 2XXX 合金则表现出较明显的各向同性,喷丸强化对两种铝锂合金试件疲劳性能有不同程度的提高,喷丸强化处理后两种材料试件的疲劳寿命分散性均不同程度的增大。Niu 等^[7]采用面铣削和抛光研磨工艺处理 2A97 铝锂合金,发现铣削后的表面具有更好的耐腐蚀性能,这得益于加工硬化现象。李茂林等^[8]采用机械研磨技术处理 1420 铝锂合金,表面出现了塑性变形层,晶粒得到细化。肖金涛等^[9]研究了工艺参数对 2195 铝锂合金阳极氧化膜的耐蚀性影响,当硫酸浓度为 180~200 g/L,温度为 14°C,氧化电压为 14V,氧化时间为 50 min 时,氧化膜具有最好的耐腐蚀性能。离子注入技术使离子与材料表面发生相互作用,导致材料表面的成分、结构和性能会发生变化,使得表面性能变得更好^[10-12]。Savaloni 等^[13]发现氮离子注入铝合金后可以通过降低腐蚀速率和增加疲劳循环次数来提高耐腐蚀性能。陈勇忠等^[14]将氮离子注入铝的表面,离子注入剂量增大到一定程度,铝的表面会有 AlN 出现,这将加强铝表面的耐腐蚀性。郭红伟等^[15]采用渗氮工艺提升了不锈钢基体的耐磨性能。离子注入技术是提

高合金表面性能的有效手段,本文对 2195-T6 铝锂合金使用离子注入技术进行处理,研究 N 离子注入前后铝锂合金试样表面组织与性能的变化,为铝锂合金表面处理工艺提供实验参考。

1 实验材料及方法

实验材料选用 2195 铝锂合金板材,经过 T6 热处理工艺,购自国内某公司,化学成分见表 1,使用线切割机加工成 15 mm×15 mm×5 mm 的尺寸,再用 1000 #和 2000 #水磨砂纸打磨后进行抛光处理,使用超声清洗 10 min 后冷风吹干。在西南核物理研究所研制的多功能离子注入与沉积设备上进行 N 离子注入实验,N 离子注入实验前先进行离子清洗 10 min,真空度为 1.5×10^{-3} Pa,注入能量为 30 keV,抑制电压 1 keV,注入剂量为 1×10^{18} ions·cm⁻²。

表 1 2195 铝锂合金化学成分

Tab. 1 Chemical composition of 2195 Al-Li alloy

成分	Cu	Li	Mg	Ag	Zr	Al
wt. %	4	1	0.4	0.4	0.12	余量

采用 X'Pert PRO 衍射仪进行 XRD 测试,检测角 20°~90°,扫描速度 10°/min,步长 0.013°/s;采用 HV-1000 维氏显微硬度计测试表面硬度数据,选取 5 个部位取其平均值,载荷 2.94 N,保载时间为 15 s;采用 UMT-2 型多功能摩擦磨损试验机进行铝锂合金表面摩擦实验,使用 Al₂O₃ 球进行干摩擦,摩擦方式为圆周运动,摩擦时间 20 min,载荷 10 N,摩擦速度 100 r/min,摩擦半径 12 mm,使用 PhaseShiftMicroXAM-3D 测量了磨痕的磨损体积用以表征磨损性能;使用上海辰华 CHI660E 电化学工作站进行了电化学测试,测试试样为工作电极,辅助电极为 Pb 电极,参比电极为饱和甘汞电极,电解液为 3.5% NaCl 水溶液;在 5%NaCl 水溶液进行浸泡实验,浸泡时间为 48 h,试验温度 25°C,使用失重法计算腐蚀速率^[16],采用电子天平对浸泡实验试样进行称重,精确到 0.1 mg,实验后用 SEM 观察去除腐蚀物后离子注入前后试样的表面形貌。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

图 1 为氮离子注入前后 2195 铝锂合金的 X 射线衍射图谱,从图 1 可知,2195 铝锂合金表面主要以 Al

基体相为主, Al相的衍射峰 2θ 分别出现在 38.45° 、 44.73° 、 65.13° 、 78.17° 、 82.35° 等处。同时发现N离子注入后铝锂合金表面出现了AlN新相, 而AlN相的 2θ 值依次为 44.77° 、 65.23° 、 78.12° , 这与高剂量N离子注入铝合金的结果是一致的^[17], 铝锂合金中Li元素含量较少且以化合物状态存在, 2195铝锂合金的相结构最强衍射峰始终为晶面(200)和(220), 但是衍射强度增大, 这说明2195铝锂合金的择优取向并未发生变化。

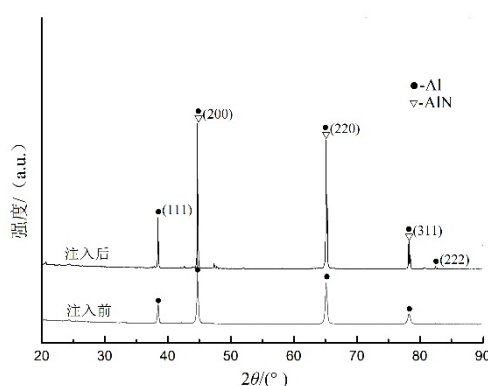


图1 离子注入前后试样的XRD图谱

Fig. 1 XRD patterns of samples before and after ion implantation

2.2 显微硬度

图2为N离子注入前后铝锂合金试样5次测量的显微硬度, 未处理试样的硬度在154 HV左右, 经过离子注入后的试样表层硬度显著降低, 说明表层出现了软化现象。有报道^[18]对铝锂合金进行喷丸强化处理, 结果发现铝锂合金的硬度降低但伸长率得到提高, 软化现象是由于离子注入过程中热效应和塑性变形同时作用产生的动态再结晶, 导致位错密度减小, 在表面处理中的纤维织构转化也使的合金变形更加容易, 结果导致材料表面改性层软化。

2.3 摩擦磨损性能

图3为2195铝锂合金N离子植入前后的摩擦系数。由图3可知铝锂合金试样在离子注入前后的平均摩擦系数大小都约为0.43, 说明离子注入后摩擦系数并未发生明显变化。通过离子注入层的软化现象和AlN相的产

生来说明摩擦系数的原因, 磨损行为可以用颗粒混合的薄软层模型来解释^[19-20], 摩擦系数 μ 可以描述为表面剪切强度(S)与硬度(P)的比值, 在表面覆

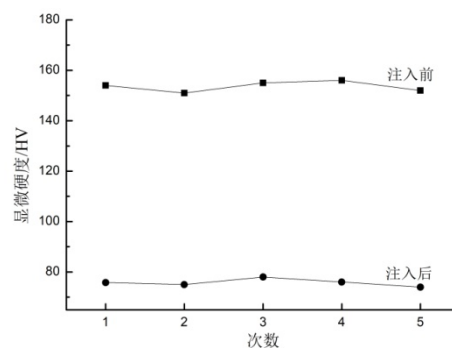


图2 铝锂合金离子注入前后铝锂合金试样的显微硬度

Fig. 2 Microhardness of Al-Li alloy samples before and after ion implantation of Al-Li alloy

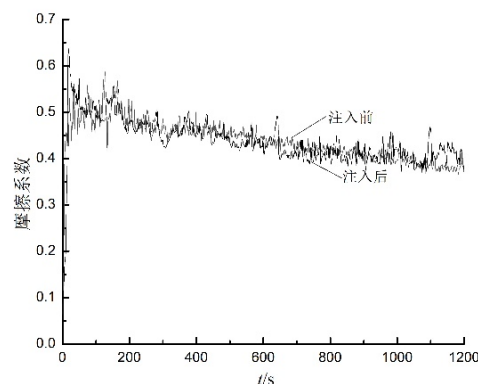


图3 铝锂合金离子注入前后摩擦系数

Fig. 3 Friction coefficient of Al-Li alloy samples before and after ion implantation

盖一层软材料, 接触处的剪切强度为 S_s , 软化层的摩擦系数 $\mu = S_s/P$, 在硬度大幅降低时剪切强度也随之变化, 因此摩擦系数 μ 在高剂量N离子植入下未发生改变。图4为离子注入前后合金试样的磨痕三维形貌, 从图4中可以看到, 铝锂合金进行离子注入后相比较于未处理试样的磨痕深度变浅, 磨损体积也从 $2.07 \times 10^7 \mu\text{m}^3$ 降低到 $1.84 \times 10^7 \mu\text{m}^3$, 磨损量有所减少。

图5为合金试样离子注入前后的磨痕形貌, 从图5中可知, 未处理合金试样表面犁沟较深, 同时还有片状磨屑, 说明试样在摩擦过程中发生了严重的磨粒和粘着磨损, 表面脱落的Al在摩擦过程中充当磨粒产生了明显的犁沟。离子注入试样表面犁沟较浅, 表明磨粒磨损的状况得到改善, 同时粘着磨损情况减少, 这是由于摩擦过程中过饱和氮的扩散能力

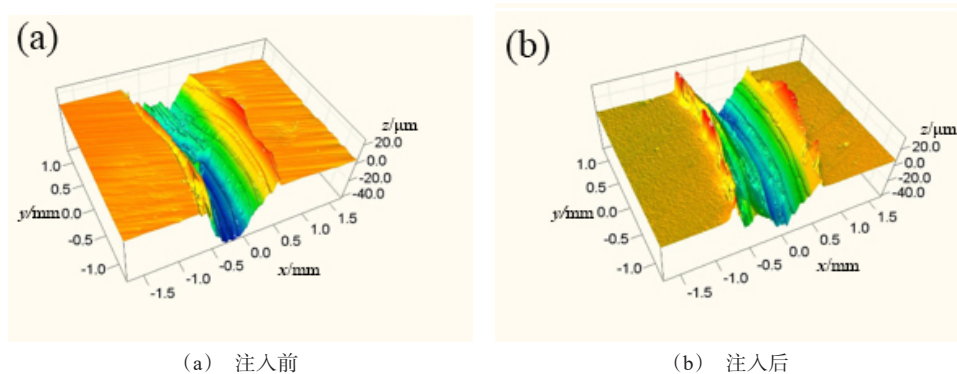


图 4 铝锂合金离子注入前后试样磨损形貌

Fig. 4 Wear morphology of the Al-Li alloy samples before and after ion implantation

得到加强,过饱和固溶氮向表面和试样深层扩散,使得分布展宽,表面存在大量弥散的AlN颗粒不易粘着^[21-22]。离子注入试样相比较于未处理试样,其磨

损量降低,且磨痕表面较为平整光滑,说明N离子注入可以提升铝锂合金的耐磨性能。

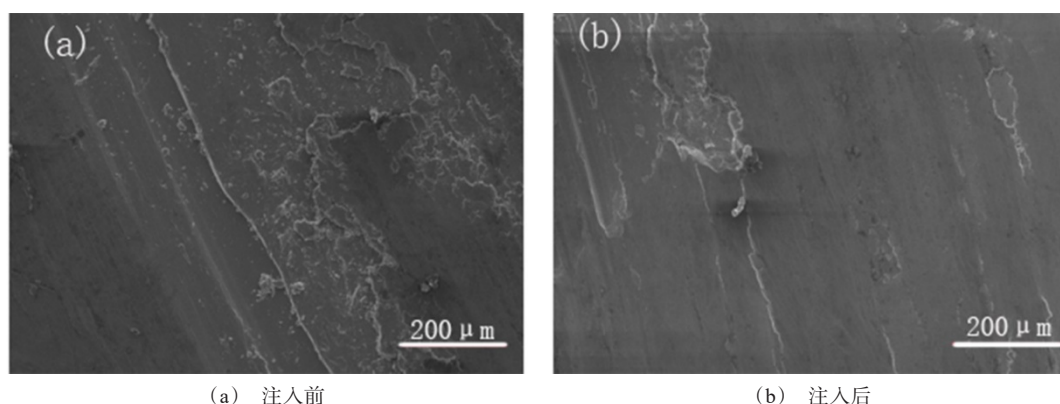


图 5 铝锂合金试样离子注入前后的磨痕形貌

Fig. 5 Morphology of wear scratch of the Al-Li alloy samples before and after ion implantation

2.4 腐蚀性能

2195 铝锂合金原样和离子注入试样的极化曲线如图 6 所示,使用 Tafel 外推法和失重法得到的腐蚀信息见表 2。从图 6 中可以发现两者曲线较为相似,但在 N 离子注入后,合金的阳极极化曲线向钝化方向迁移,腐蚀电位增加,腐蚀电流减小,浸泡实验所得的腐蚀速率表明注入后腐蚀速率大幅降低,说

明 N 离子注入能有效改善铝锂合金表面的耐蚀性能。这种行为可以归因于注入样品层中氮化铝的形成和表面所含的天然氧化物层,这两层保护材料提升了合金的耐蚀性能^[23]。此外,有研究指出在高剂量 N 离子注入下,铝合金表面晶界尺寸增大,晶界数减少,表面粗糙度减小,这些变化都有利于增强试样的腐蚀行为^[13]。

表 2 N 离子注入前后试样的腐蚀数据

Tab. 2 Corrosion data of samples before and after N ion implantation

样品	自腐蚀电位/V	腐蚀电流密度/(A·cm ⁻²)	腐蚀速率/(g·m ⁻² ·h ⁻¹)
注入前	-0.92	-3.55×10 ⁻⁶	0.379
注入后	-0.71	-2.13×10 ⁻⁷	0.203

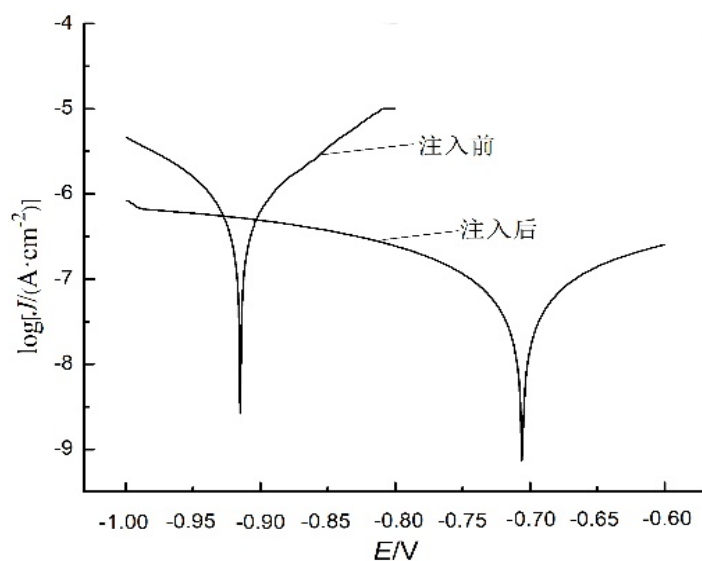
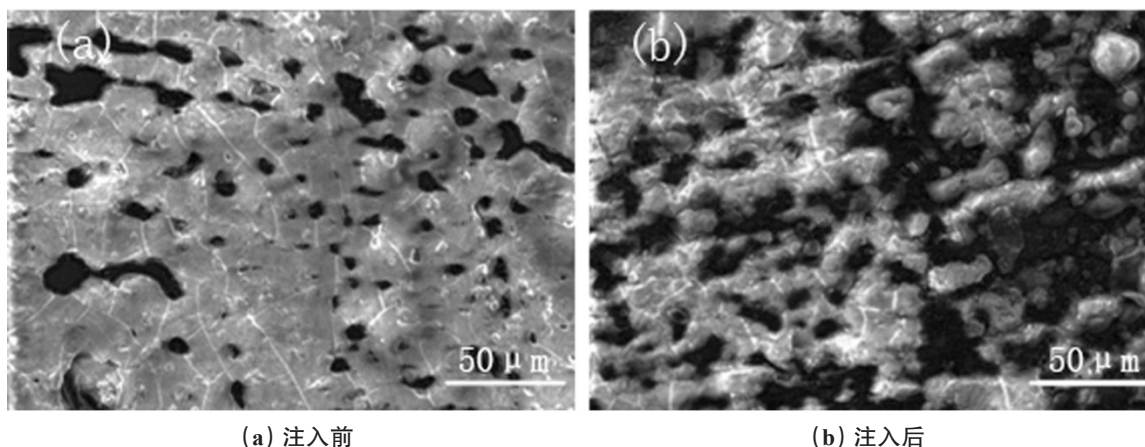


图6 铝锂合金离子注入前后试样的极化曲线

Fig. 6 Polarization curves of Al-Li alloy samples before and after ion implantation



(a) 注入前

(b) 注入后

图7 铝锂合金试样离子注入前后的腐蚀形貌

Fig. 7 Corrosion morphologies of Al-Li alloy samples before and after ion implantation

图7为铝锂合金试样离子植入前后在5%NaCl溶液腐蚀后的SEM图,从图中可以看到未处理试样的表面腐蚀行为较为严重,晶间腐蚀明显可见,由于点腐蚀使得铝锂合金表面形成一些细微的裂纹和孔洞,N离子注入注入后的试样表面较为完整没有明显的点腐蚀现象,只出现了轻微的腐蚀,表面腐蚀性能的提升是由于氮离子注入后所形成的AlN以及过饱和氮的扩散能够对表面起到保护作用,腐蚀形貌观察佐证了电化学的测试结果,说明N离子注入可

以有效提高2195铝锂合金的耐蚀性能。

3 结语

本文对经T6热处理后的2195铝锂合金试样进行N离子注入处理,发现N离子注入后铝锂合金表面有新相AlN的出现,离子注入后的试样表面出现软化现象,这是由于注入过程中动态再结晶和织构转化造成的。N离子注入前后试样的摩擦系数没有变化,但离子注入试样的耐磨性能得到提高,摩擦过

程中磨粒磨损和粘着磨损程度大幅减轻。N 离子注入后铝锂合金的腐蚀电位提高,腐蚀电流减小,在 5%NaCl 溶液浸泡后试样的腐蚀速率相较于未处理试样明显降低,腐蚀后表面形貌较为完整,点蚀现象明显改善,说明 N 离子注入是提高 2195 铝锂合金的耐磨和耐蚀性能的有效手段。

参考文献

- [1] 尹登峰, 郑子樵. 铝锂合金的研究开发的历史现状[J]. 材料导报, 2003, 17(2): 19-23.
- [2] 冯朝辉, 于娟, 郝敏, 等. 铝锂合金研究进展及发展趋势[J]. 航空材料学报, 2020, 40(1): 1-11.
- [3] Gupta R K, Nayan N, Nagasireesha G, et al. Development and characterization of Al - Li alloys[J]. Materials Science & Engineering A, 2006, 420: 1-2.
- [4] 于利军, 郑子樵, 李世晨, 等. 热处理工艺 T6I6 对 2195 合金组织和性能的影响[J]. 材料热处理学报, 2006(5): 79-83, 134.
- [5] Yang Y, Kai Z, Li G. Surface gradient microstructural characteristics and evolution mechanism of 2195 aluminum lithium alloy induced by laser shock peening[J]. Optics & Laser Technology, 2019, 109: 1-7.
- [6] 苏运来, 常文魁, 陈先民, 等. 喷丸强化对 Al-Li-XX 和 2XXX 铝锂合金疲劳性能的影响[J]. 科学技术与工程, 2020, 20(29): 12191-12195.
- [7] Niu J T, Liu Z Q, Wang G J. Comparative study on electrochemical behavior of Al-Li alloy 2A97 machined surfaces in sodium chloride solution[J]. IEEE Access, 2019, 7: 134198-134205.
- [8] 李茂林, 宇文惠鑫. 表面机械研磨 1420 铝锂合金的微观组织研究[J]. 热加工工艺, 2014, 43(4): 147-149.
- [9] 肖金涛, 陈妍, 邢明秀, 等. 工艺参数对 2195 铝锂合金阳极氧化膜的耐蚀性影响[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2019, 39(5): 431-438.
- [10] 王浩洋, 李伟力, 马春利, 等. 离子注 N 对 6061 铝合金表层晶粒取向的影响[J]. 材料科学与工艺, 2002(4): 424-426.
- [11] 陈龙, 陈文刚, 谢永, 等. 硅材料表面减摩抗磨改性研究现状与展望[J]. 材料保护, 2021, 54(8): 120-126.
- [12] 窦忠宇, 张愉, 赵锦耀, 等. N 离子注入能量对 TiC 涂层的微观结构和耐磨性能的影响[J]. 材料保护, 2021, 54(11): 124-128.
- [13] Savaloni H, Karami R, Bahari H S, et al. Influence of N⁺ implantation on structure, morphology, and corrosion behavior of Al in NaCl solution[J]. Chinese Physics B, 2020, 29(5): 591-600.
- [14] 陈勇忠, 武胜, 沈丽如. 氮离子注入铝的结构研究[J]. 核技术, 2003, 26(4): 295-298.
- [15] 郭红伟, 杨春方, 崔志广, 等. 低/高温对 304 不锈钢 SUS304L 不锈钢离子氮层结构与耐磨性能的影响[J]. 材料保护, 2021, 54(7): 74-78.
- [16] 刘蒙恩, 盛光敏, 尹丽晶. 高能喷丸对 AZ31 镁合金耐蚀性及硬度的影响[J]. 功能材料, 2012, 43(19): 2702-2704, 2709.
- [17] Fateme A H. Influence of N ion implantation at different temperatures on nanostructural modifications and characteristics of Al alloy surface[J]. Philosophical Magazine, 2016, 96(13): 1305-1317.
- [18] Tao X F, Gao Y K, Kang J M, et al. Softening effects induced by shot peening for an aluminum lithium alloy[J]. Metallurgical and Materials Transactions, 2020, 51(1): 410-418.
- [19] Ludema K. Mechanical wear prediction and prevention[J]. Wear, 1995, 184(2): 215-216.
- [20] Purushotham K P, Ward L P, Brack N, et al. Tribological studies of Zr-implanted PVD TiN coatings deposited on stainless steel substrates[J]. Wear, 2003, 254(7): 589-596.
- [21] 刘洪喜, 王浪平, 王小峰, 等. LY12CZ 铝合金表面等离子浸没离子注入氮层的摩擦磨损性能研究[J]. 摩擦学报, 2006(5): 417-421.
- [22] 汤宝寅, 张更伟, 王小峰, 等. 氮、氧及金属离子注入铝合金表面改性层摩擦磨损性能研究[J]. 摩擦学学报, 2003(4): 287-291.
- [23] Abreu C M, Cristóba M J, Figueroa R, et al. Evolution of corrosion behavior for AA7075 aluminum alloy implanted with nitrogen[J]. Nuclear Instrument and Methods in Physics Research B, 2019, 442: 1-12.