

Andrzej Serek¹, Antoni Budniok²

Uniwersytet Śląski, Instytut Fizyki i Chemii Metali, ul. Bankowa 12, 40-007 Katowice

OBRÓBKA CIEPLNO-CHEMICZNA WARSTW KOMPOZYTOWYCH ZAWIERAJĄCYCH TYTAN

Elektroosadzanie warstw Ni+Ti oraz Ni-P+Ti przeprowadzono z kąpeli niklowej zawierającej 40 g Ti w 1 dm³ roztworu. Otrzymane warstwy poddano obróbce cieplno-chemicznej w temperaturze 1093 K w czasie 6+48 godzin. Otrzymane w ten sposób materiały kompozytowe poddano badaniu składu fazowego metodą dyfrakcji promieni rentgenowskich, analizie morfometrycznej, wykorzystując mikroskop stereoskopowy Nikon. Stwierdzono, że oba rodzaje warstw kompozytowych są podatne na obróbkę cieplno-chemiczną w atmosferze azotu, co prowadzi do otrzymania dwu nowych rodzajów warstw kompozytowych. Różnią się one ilością powstałego azotku tytanu. Jego ilość w warstwach jest zależna od początkowej zawartości tytanu. Ponadto w obu rodzajach warstw tworzą się związki międzymetaliczne typu Ni₃Ti oraz NiTi. W warstwach zawierających dodatkowo fosfor następuje także krystalizacja fosforów niklu Ni₅P₂ z amorficznej osnowy. Te przemiany fizykochemiczne są podstawą do podwyższenia wartości mikrotwardości powierzchniowej warstw w porównaniu do podłoża stalowego, jak i czystego niklu.

THERMO-CHEMICAL TREATMENT OF NICKEL COMPOSITE LAYERS CONTAINING TITANIUM

In order to improve of utilitarian properties of the nickel layers, the layers were co-deposited from baths containing solid metal particles of different oxides (TiO₂, Sc₂O₃, NiO), carbides, nitrides or PTFE. Incorporating into a metall matrix the component in powder form and its embedding into a matrix structure allows to obtain a new kind of composite material. Therefore, the present study was undertaken in order to obtain the galvanic composite layers containing embedded titanium grains into crystalline or amorphous matrix.

Electrodeposition of Ni+Ti and Ni-P+Ti composite was carried out in the nickel galvanic bath to which 40 g/dm³ of titanium powder was added. Electrodeposition process was carried out on a steel substrate (018 A11T). Thermo-chemical treatment of obtained composite layers was conducted at nitrogen atmosphere at a temperature of 1093 K for 6+48 hours. After treatment the structural analysis, the surface morphology, microhardness and the percentage volume fraction of selected TiN phase was investigated. The phase composition of the layers was studied by the X-ray diffraction method. It was ascertained that the thermal treatment of the Ni+Ti layers leads to production of a new kind of composite layers containing TiN, Ni₃Ti and NiTi phases (Fig. 1a), where the thermal treatment of the Ni-P+Ti layers produces layers containing TiN, Ni₅P₂, Ni₃Ti and NiTi phases in the nickel matrix (Fig. 1b). The quantity of those phases depends on time of the thermal treatment. The surface morphology after thermal treatment was investigated by Nikon stereoscopic microscope and Svistmet computer system. Obtained layers show the mat, rough metallic surface with places of gold colour (Fig. 2a, b). Depending on thermal treatment time at 1093 K the different surface morphology are produced. This indicates that chemical reaction in solid state in the layer took place. It allows to determine the percentage of volume fraction of selected TiN phase. It was proved that the composite layers Ni+Ti and Ni-P+Ti contain about 46 and 30% TiN respectively (Fig. 3). Additionally the micro-hardness of the obtained coatings was calculated. The micro-hardness of the Ni+Ti and Ni-P+Ti layers after thermal treatment is higher then the values before the thermal treatment. The highest micro-hardness are observed after 48 hours of nitridation. The micro-hardness of the Ni+Ti and Ni-P+Ti layers depends on time of thermal treatment (Fig. 4). Using the microscopic observation the thickness of the diffusion layers obtained after thermal treatment from cross-sections were evaluated (Figs 5, 7). The thickness of those diffusion layers increase non linearly with annealing time (Fig. 6). It means that in the layers the different chemical reaction and phase transformations occur. In conclusion it is stated that after thermo-chemical treatment obtaining of the Ni+Ti and Ni-P+Ti layers are possible in new kind of composite which contains TiN, Ni₃Ti and NiTi or additionally Ni₅P₂ phases embedded in the nickel matrix. These layers exhibit that their structure is based on a nickel matrix.

WSTĘP

Współczesna elektrochemia coraz częściej wykorzystuje proces elektroosadzania do otrzymywania nowych materiałów o konkretnych właściwościach funkcjonalnych lub materiałów nadających się do otrzymania tych właściwości po prostych obróbkach cieplno-chemicznych. Wynika to z faktu, że elektrolityczne technologie otrzymywania materiałów kompozytowych posiadają wiele parametrów umożliwiających wywiera-

nie kontrolowanego wpływu na strukturę otrzymywanego

materiału, a przez to na jego właściwości.

W procesie elektrolitycznego osadzania warstw istnieje również możliwość wykorzystywania zdolności wbudowywania zdyspergowanych cząstek z zawieszonoj kąpeli galwanicznej w strukturę materiału osnowy [1, 2]. Celowość takiego postępowania jest zasadna w tych przypadkach, gdy w zasadniczy sposób zmienia ono właściwości otrzymanej warstwy. Stąd we współczesnej

¹ mgr, ² prof. dr hab.

literaturze można znaleźć wiele prac poświęconych otrzymywaniu w ten sposób materiałów kompozytowych poprzez wprowadzenie do galwanicznej kąpieli i następną wbudowanie do warstwy galwanicznej cząstek, takich jak: Al_2O_3 , TiO_2 , Si, PTFE, SiO_2 i inne [1-4]. Tą techniką można otrzymać również kompozyty zawierające metale, które nie da się elektrolitycznie wydzielić oddzielnie z wodnych roztworów ich soli (np.: Ti, Al, V, Mo, W) [5, 6]. Umieszczenie w kąpieli zawiesiny proszków tych metali o odpowiednim rozdrobnieniu i stężeniu umożliwia otrzymanie materiału kompozytowego na osnowie amorficznej lub krystalicznej. Zaletą takiego sposobu otrzymywania tych materiałów jest prawie jednorodne wymieszanie składnika kompozytu w molekularnie rozdrobnionej osnowie metalicznej. Stan taki uzyskuje się bez konieczności stosowania wysokich temperatur, długotrwałego mechanicznego mieszania lub innych procesów ujednorodniających. Wykonanie następnie obróbki cieplno-chemicznej takiego materiału prowadzi do reakcji w ciele stałym, w wyniku której powstają nowe fazy [9]. Przeprowadzone dotychczas badania wykazały możliwość elektrolitycznego otrzymywania warstw kompozytowych na osnowie niklu, zawierających tytan oraz fosfor. Warstwy kompozytowe Ni+Ti zawierają w swoim składzie do 26% tytanu, natomiast warstwy Ni-P+Ti zawierają w swoim składzie do 18% tytanu i około 16% fosforu. Grubość warstw Ni+Ti otrzymanych z kąpieli o zawartości 40 g/dm^3 Ti wynosi około $265 \mu\text{m}$. Natomiast grubość warstw Ni-P+Ti wynosi około $165 \mu\text{m}$ dla zawartości 40 g/dm^3 Ti w kąpieli. Takie warstwy ze względu na obecność tytanu wykazywać powinny podatność na proces azotowania, ukierunkowany na tworzenie azotków tytanu, a w warstwach zawierających dodatkowo fosfor w amorficznej osnowie niklowej proces azotowania powinien być poprzedzony krystalizacją fosforków niklu. Celem tej pracy jest otrzymanie nowych warstw kompozytowych na osnowie niklu, zawierających jako składniki kompozytu azotek tytanu oraz fosforyki niklu i fazy międzymetaliczne niklu z tytanem, powstałe po obróbce cieplno-chemicznej elektrolitycznych warstw kompozytowych Ni+Ti oraz Ni-P+Ti.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

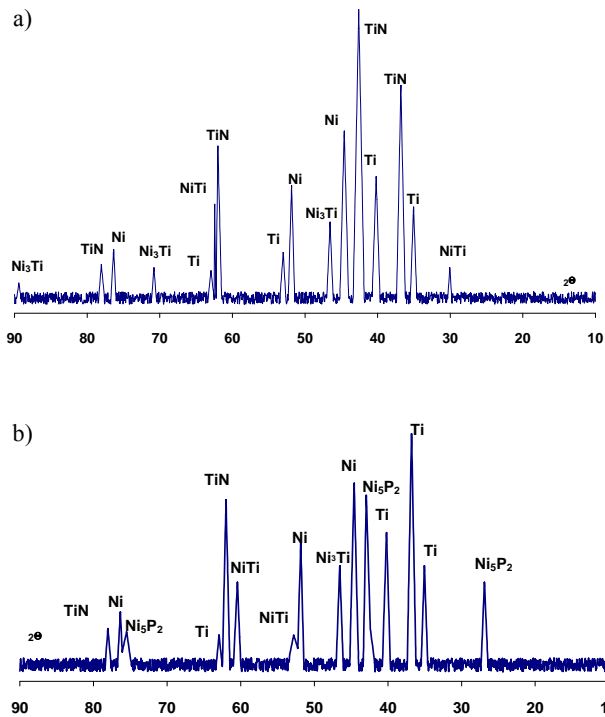
Warstwy kompozytowe Ni+Ti oraz Ni-P+Ti otrzymywano na podłożu stalowym (St3S) według procedury opisanej wcześniej [7]. Elektrolityczne warstwy kompozytowe Ni+Ti oraz Ni-P+Ti poddano azotowaniu w temperaturze 1093 K przez 6, 12, 18, 24 i 48 godzin. Azotowanie rozpoczynano od przepłukania pieca azotem przez 1 godzinę, następnie utrzymywano przepływ azotu w piecu od momentu rozpoczęcia grzania aż do

jego wystudzenia. Ze względu na charakterystyczne zabarwienie azotku tytanu jego zawartość w warstwie powierzchniowej oszacowano w oparciu o badania morfometryczne i wykorzystanie analizy obrazu komputerowego morfologii powierzchni azotowanych warstw. Po każdym czasie azotowania określano mikrotwardość powierzchni warstwy. Badania składu fazowego warstw przed i po azotowaniu przeprowadzono metodą dyfrakcji promieni rentgenowskich, stosując dyfraktometr Philips oraz promieniowanie lampy CuK_{α} . Rejestrację refleksów prowadzono w zakresie kątowym 2Θ $10\div 90^\circ$. Analizę ilościową składu chemicznego otrzymanych warstw elektrolitycznych wykonano za pomocą atomowej spektrometrii absorpcyjnej z wykorzystaniem spektrometru Perkin Elmer 603. Do badania morfologii powierzchni wykorzystano mikroskop stereoskopowy firmy Nikon. Grubości warstw otrzymanego azotku tytanu oszacowano na podstawie pomiaru pod mikroskopem świetlnym na wykonanych zglądach poprzecznych.

OMÓWIENIE WYNIKÓW

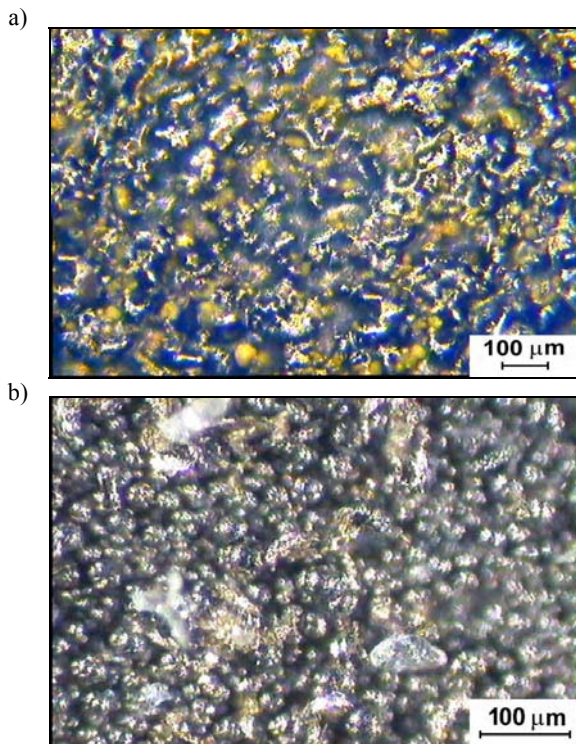
Jak wykazano w poprzednich badaniach, elektrolityczne warstwy kompozytowe Ni+Ti są mieszaniną krystalitów niklu i tytanu. Obok krystalitów niklu powstałych w procesie elektroosadzania występują krystality tytanu zabudowane w osnowie niklowej. Azotowanie takiej warstwy prowadzi do reakcji chemicznych w fazie stałej. Wynikiem zachodzenia tych reakcji jest powstanie nowych faz: TiN, związków międzymetalicznych Ni_3Ti , NiTi, obok faz Ni oraz Ti (rys. 1a). Ze względu na żółtą, charakterystyczną barwę azotku tytanu jego obecność jest łatwo zauważalna pod mikroskopem (rys. 2a). Pozwala to na oszacowanie jego ilości w funkcji czasu azotowania. Jego ilość w pierwszych 24 godzinach wzrasta liniowo z czasem azotowania do około 42%, a następnie przez dalsze 24 godziny szybkość jego tworzenia ulega zmniejszeniu i jego ilość stabilizuje się przy około 48% obj. w warstwie powierzchniowej (rys. 3a). Podobnie zmienia się powierzchniowa mikrotwardość warstw. Już po 6 godzinach azotowania mikrotwardość warstw jest większa od wartości określonej dla podłoża stalowego (około 160 MPa). W miarę dalszego azotowania warstw mikrotwardość wzrasta do około 760 MPa (rys. 4a). Grubość warstwy dyfuzyjnej jest funkcją czasu azotowania. Wykonane zglądy poprzeczne warstw azotowanych wyraźnie wskazują na łatwą możliwość określenia grubości warstwy dyfuzyjnej (rys. 5). Kwadrat grubości warstwy nie jest liniową funkcją czasu i nie pozwala na jednoznaczne określenie współczynnika dyfuzji (rys. 6a). Przyczyną tego faktu może być szereg równoległe zachodzących reakcji chemicznych w warstwie powierzchniowej podczas procesu azotowania.

Elektrolityczne warstwy kompozytowe Ni-P+Ti charakteryzują się występowaniem amorficznej osnowy i wbudowanymi do niej krystalitami tytanu (rys. 1b).



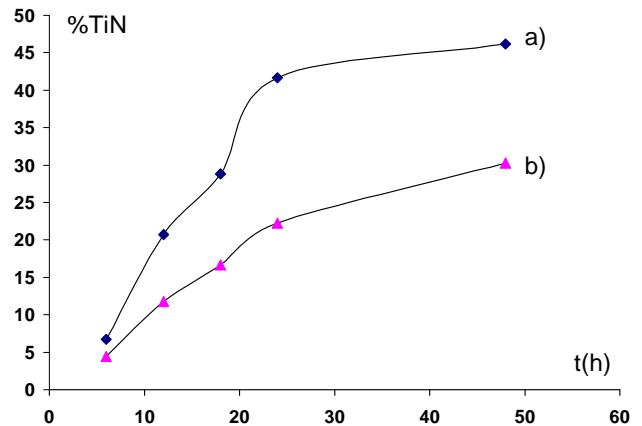
Rys. 1. Dyfraktogramy warstw kompozytowych po obróbce cieplno-chemicznej w atmosferze azotu 1093 K/48 h: a) Ni+Ti, b) Ni-P+Ti

Fig. 1. X-ray diffraction pattern of composite layers after nitriding at a temperature of 1093 K for 48 hours: a) Ni+Ti, b) Ni-P+Ti



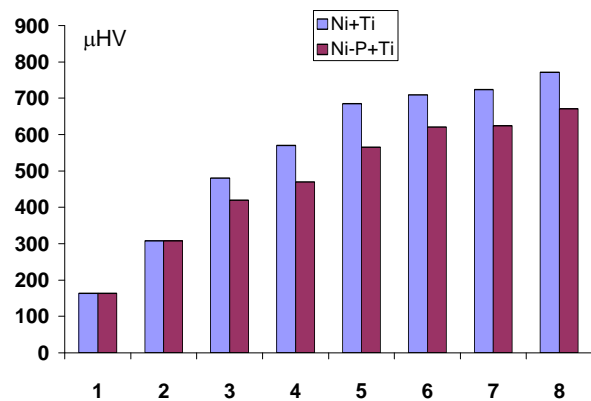
Rys. 2. Morfologia powierzchni warstw kompozytowych po obróbce cieplno-chemicznej w atmosferze azotu 1093 K/48 h: a) Ni+Ti, b) Ni-P+Ti

Fig. 2. Surface morphology of composite layers after nitriding at a temperature of 1093 K for 48 hours: a) Ni+Ti, b) Ni-P+Ti



Rys. 3. Zależność udziału % azotu tytanu na powierzchni od czasu azotowania: a - warstwy Ni+Ti, b - warstwy Ni-P+Ti

Fig. 3. The dependence of TiN percentage at the surface on the nitriding time for: a - Ni+Ti, b - Ni-P+Ti layers

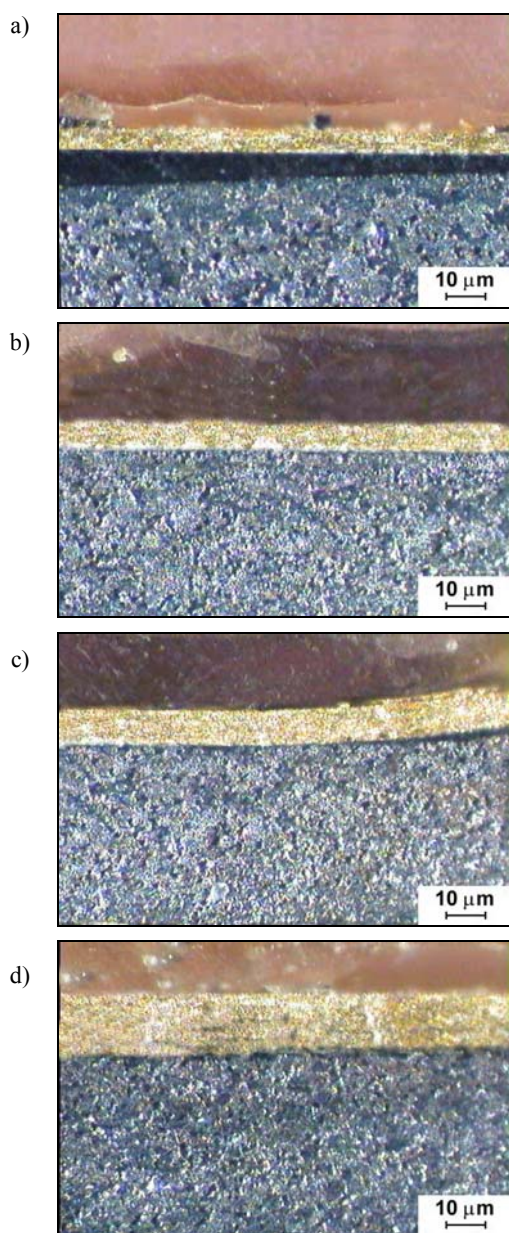


Rys. 4. Mikrotwardości warstw poddanych obróbce cieplnochemicznej w atmosferze azotu w zależności od rodzaju materiału i czasu obróbki: 1) podłoże stalowe, 2) nikiel elektrolityczny, 3) warstwy kompozytowe przed obróbką cieplną, 4) warstwy kompozytowe azotowane przez 6 h, 5) 12 h, 6) 18 h, 7) 24 h, 8) 48 h

Fig. 4. Microhardness of nitrided layers in dependence on kind of materials and the time of nitriding: 1) steel substrate, 2) electrolytic nickel, 3) composite layers, 4) Ni+Ti layers nitrided for 6 h, 5) 12 h, 6) 18 h, 7) 24 h, 8) 48 h

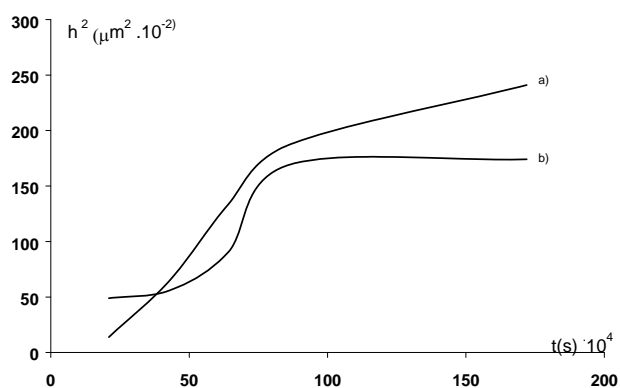
Analiza chemiczna warstw wykazała, że zawierają one około 18% tytanu, około 66% niklu i około 16% fosforu. Obróbka cieplno-chemiczna w atmosferze azotu powoduje krystalizację amorficznej osnowy i prowadzi do utworzenia wielu nowych faz: TiN, Ni₃Ti, NiTi, Ni₅P₂ obok pozostałych krystalitów Ni oraz Ti (rys. 1b). Ze względu na żółtą charakterystyczną barwę azotku tytanu jego obecność jest łatwo zauważalna pod mikroskopem (rys. 2b). Pozwala to na oszacowanie jego ilości w funkcji czasu azotowania. Jego ilość w pierwszych 24 godzinach wzrasta liniowo z czasem azotowania do około 22%, a następnie przez dalsze 24 godziny szybkość jego tworzenia ulega zmniejszeniu i jego ilość stabilizuje się przy około 30% obj. w warstwie powierzchniowej (rys. 3b). Podobnie zmienia się powierzchniowa mikrotwardość warstw. Już po 6 godzi-

nach azotowania mikrotwardość warstw jest większa od wartości określonej dla podłoża stalowego (około 160 MPa) oraz określonej dla warstwy Ni-P (około 320 MPa). W miarę dalszego azotowania warstw mikrotwardość wzrasta do około 650 MPa (rys. 4b). Grubość warstwy dyfuzyjnej jest funkcją czasu azotowania. Wykonane zglądy poprzeczne warstw azotowanych wyraźnie wskazują na łatwą możliwość określenia grubości warstwy dyfuzyjnej (rys. 7). Kwadrat grubości warstwy nie jest liniową funkcją czasu i nie pozwala na jednoznaczne określenie współczynnika dyfuzji (rys. 6b). Przyczyną tego faktu może być szereg przemian fazowych i równoległe zachodzących reakcji chemicznych w warstwie powierzchniowej podczas procesu azotowania.



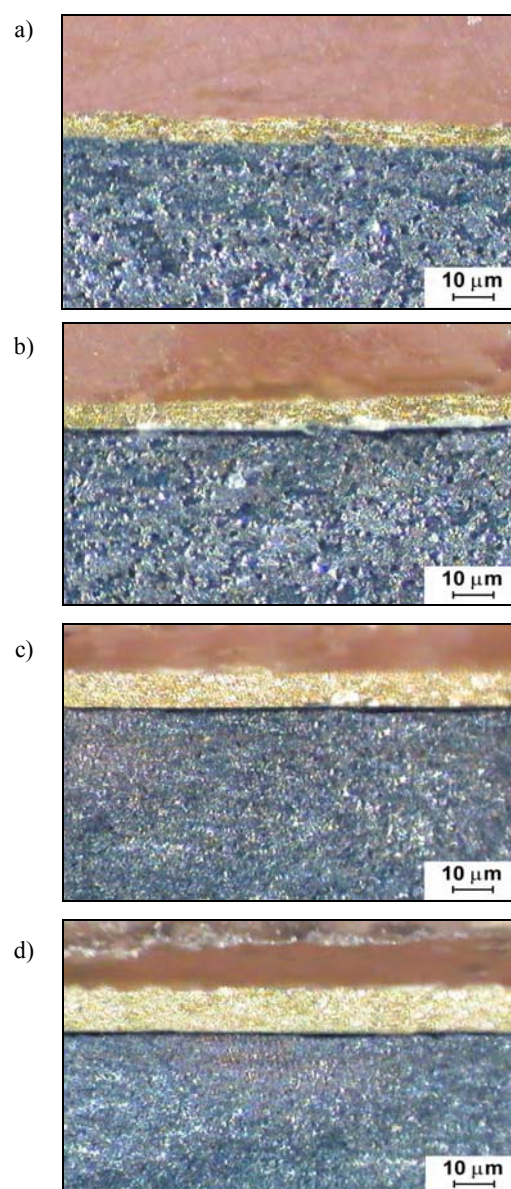
Rys. 5. Przekrój poprzeczny warstw kompozytowych Ni+Ti po azotowaniu w czasie: a) 12 h, b) 18 h, c) 24 h, d) 48 h

Fig. 5. Cross-sectional image of Ni+Ti layers obtained from the nitrided for: a) 12 h, b) 18 h, c) 24 h, d) 48 h



Rys. 6. Zależność grubości warstwy dyfuzyjnej od czasu obróbki cieplno-chemicznej: a - warstwy Ni+Ti, b - warstwy Ni-P+Ti

Fig. 6. The dependence of thickness of diffusion layer on the nitriding time: a - Ni+Ti, b - Ni-P+Ti layers



Rys. 7. Przekrój poprzeczny warstw kompozytowych Ni-P+Ti po azotowaniu w czasie: a) 12 h, b) 18 h, c) 24 h, d) 48 h

Fig. 7. Cross-sectional image of Ni-P+Ti layers obtained from the nitrided of the time: a) 12 h, b) 18 h, c) 24 h, d) 48 h

WNIOSKI

W wyniku obróbki cieplno-chemicznej warstw kompozytowych Ni+Ti otrzymuje się warstwy kompozytowe o bardziej złożonej strukturze. Przebieg reakcji chemicznych w ciele stałym w atmosferze azotu prowadzi do zmiany składu fazowego warstw kompozytowych. Produktami reakcji są związki międzymetaliczne Ni_3Ti , $NiTi$ oraz TiN . Ilość powstałego azotku tytanu jest zależna od ilości wbudowanego proszku tytanu do warstwy kompozytywnej. Utworzenie dodatkowych składników w strukturze kompozytu zmienia jego właściwości fizyczne. Efektem tego jest kilkukrotna zmiana twardości powierzchniowej i otrzymanie kompozytu o lepszych właściwościach niż warstwa wyjściowa. Grubość warstwy dyfuzyjnej po 48 godzinach obróbki cieplno-chemicznej wynosi około 20 μm .

Warstwy kompozytowe Ni-P+Ti zawierające w amorficznej osnowie wbudowane krystaliny tytanu przy obróbce cieplno-chemicznej ulegają początkowo przemianom fazowym. Przy ogrzewaniu się warstwy rozpoczyna się krystalizacja Ni_5P_2 już w temperaturze około 500 K [8]. Dalsze podnoszenie temperatury prowadzi do reakcji w ciele stałym i utworzenia TiN oraz związków międzymetalicznych Ni_3Ti oraz $NiTi$. Ilość powstałego azotku tytanu jest w tym przypadku mniejsza niż powstała w warstwach niezawierających fosforu. Również i w tym przypadku warstwy po obróbce cieplno-chemicznej występuje efekt wzrostu twardości po-

wierzchniowej. Jest to wynikiem utworzenia dodatkowych faz w strukturze warstwy kompozytywnej. Otrzymano zatem warstwę o lepszych właściwościach niż warstwa wyjściowa. Grubość warstwy dyfuzyjnej po 48 godzinach obróbki cieplno-chemicznej wynosi około 12 μm .

Pracę wykonano w ramach projektu KBN 7T 08A 046 19.

LITERATURA

- [1] Niedbała J., Budniok A., Gierlotka D., Surówka J., *Thin Solid Films* 1995, 226, 113.
- [2] Łosiewicz B., Stepień A., Gierlotka D., Budniok A., *Thin Solid Films* 1999, 349.
- [3] Gierlotka D., Rówiński E., Budniok A., Łągiewka E., *J. Appl. Electrochem.* 1997, 27, 12, 1324.
- [4] Serek A., Budniok A., *Archiwum Nauki o Materiałach* 1999, 20, 4, 259-268.
- [5] Zielonka A., Raub J., *Galvanotechnik* 1995, 6, 49.
- [6] Makifuchi Y., Terunuma Y., Nagumo M., *Materials Science Engineering* 1997, A226-228, 312-316.
- [7] Serek A., Budniok A., *Kompozyty* (praca złożona do druku).
- [8] Budniok A., Matyja P., *Thin Solid Films* 1995, 226, 113-118.

Recenzent
Andrzej Wolkenberg