INDURIMENTO SUPERFICIALE DI LEGHE DI TITANIO MEDIANTE TRATTAMENTI TERMICI DI DIFFUSIONE DI Ni

I. Rampin, K. Brunelli, M. Dabalà

In questo lavoro sono stati ottenuti rivestimenti di Ni elettrolitico e NiB electroless su campioni di titanio puro e sulla lega Ti-6Al-4V. Questi campioni dopo la deposizione sono stati sottoposti a trattamenti termici di diffusione a temperature inferiori e superiori alla temperatura di trasformazione allotropica del titanio e della lega per la durata di 1 h. E' stato quindi analizzato l'effetto della temperatura sulla diffusione del Ni e del B all'interno del substrato e sulla profondità di indurimento dei campioni mediante analisi al SEM, EDS, XRD, GDOS e prove di microdurezza.

Dopo il trattamento di 1h a temperatura superiore alla temperatura β-transus (1000° C) nel campione di titanio CP si ha la formazione di uno strato di intermetallici NiTi e $NiTi_2$ per uno spessore 20 μm con valori di durezza di 1000 $HV_{0,1}$ ed una zona di diffusione di 300-400 μm con valori di durezza di 300 $HV_{0,1}$.

Per quanto riguarda la lega Ti6Al4V i trattamenti termici al di sopra della β transus permettono di raggiungere durezze 1000 $HV_{0,1}$, dovute alla formazione degli intermetallici NiTi e $NiTi_2$.

I migliori risultati, ottenuti, sia per il titanio puro che per la lega, con il trattamento termico effettuato a temperatura superiore alla β transus, sono da attribuirsi alla maggiore velocità di diffusione indotta sia dalla temperatura che dalla struttura ccc che il titanio assume a temperature superiori alla β transus.

PAROLE CHIAVE: titanio e leghe, tratt. superficiali, tratt. termici, intermetallici, metallografia, microscopia elettronica

INTRODUZIONE

Il titanio e le sue leghe offrono proprietà che li rendono competitivi nei confronti degli acciai in quanto hanno un ridotto peso specifico, buona resistenza meccanica ed eccellente resistenza alla corrosione. Per questo vengono usati in vari settori industriali, quali aerospaziale, chimico, automobilistico e biomedico, ed è in continua evoluzione lo studio delle potenzialità di questa lega

I problemi legati al titanio e alle sue leghe sono causati dalla bassa durezza superficiale e dall'esigua resistenza all'usura, pertanto sono stati sperimentati vari trattamenti, dalla nitrurazione al PVD, da deposizioni electroless a plasma spray [1-7]. Negli anni gli approcci migliori per risolvere tali problemi si sono dimostrati essere i rivestimenti e i trattamenti termici [8].

L'indurimento superficiale può essere conseguito attraverso la diffusione nel substrato di elementi in grado di occupare posizioni interstiziali nel reticolo cristallino oppure di formare con il titanio composti intermetallici.

Nel presente studio si è cercato di aumentare la durezza superficiale del titanio puro e della lega Ti-6Al-4V mediante deposizioni e trattamenti termici diffusivi.

Si è scelto di usare due metodi di deposizione: è stato usato un processo elettrolitico per la deposizione del nickel, mentre si è scelto un metodo chimico per depositare nickel-boro.

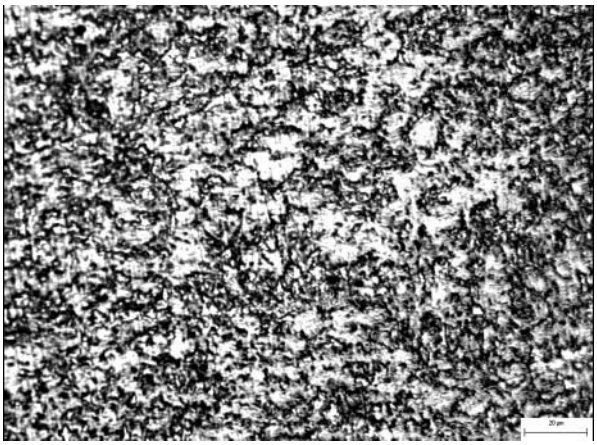
Studi precedenti avevano eseguito deposizioni chimiche ed elettrochimiche su campioni di lega Ti-6Al-4V che poi venivano trattati termicamente al di sotto della temperatura di transizione α→β del titanio (980° C) per tempi diversi [9,10].

In questo lavoro si vuole studiare l'influenza di un trattamento termico condotto al di sopra della β-transus per un'ora sulla durezza superficiale dei pezzi di lega rivestiti.

Lo studio, inoltre, si occupa di analizzare il comportamento del titanio puro sul quale si effettua la deposizione di nickel o nickel-boro e un trattamento termico. In questo caso i trattamenti termici sono stati eseguiti sia al di sotto che al di sopra della β-transus (882° C) per capire quale contributo è attribuibile alla diffusio-

I. Rampin, K. Brunelli, M. Dabalà
DIMEG Università degli Studi di Padova
Via Marzolo 9
35131 Padova; manuele.dabala@unipd.it

a



b

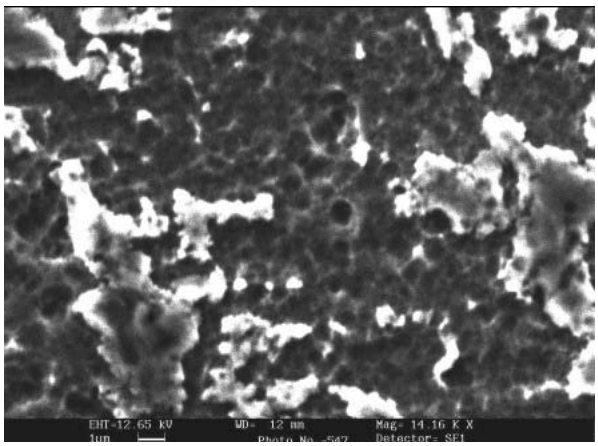


Fig. 1 ***Microstruttura del Ti Cp (a) al microscopio ottico, attacco Kroll; (b) immagine SEM.***
Microstructure of Ti Cp sample (a) at OM, Kroll's etching; (b) SEM image.

ne dell'elemento depositato e quanto alla variazione di fase del substrato.

PARTE SPERIMENTALE

Preparazione dei campioni

I campioni di Titanio Cp con una superficie di circa 6,4 cm^2 sono stati ricavati da una lamiera che, presumibilmente, ha subito un trattamento di laminazione a caldo seguito da ricottura e da un'ulteriore laminazione a freddo con successivo trattamento termico. I campioni della lega Ti-6Al-4V, invece, sono stati ricavati da una billetta in modo tale da avere anche in questo caso un'area superficiale di 6,4 cm^2 . I campioni, quindi, sono stati levigati su carte abrasive al carburo di silicio di granulometria progressivamente decrescente: 180, 320, 500, 800, 1200, 2400 mesh. La lucidatura finale è stata realizzata usando una sospensione colloidale di silice su panno di lana. In tal modo si è potuto rimuovere lo strato di ossido presente sulla superficie e i graffi superficiali, ottenendo superfici omogenee in grado di garantire una buona aderenza del rivestimento. Sui campioni su cui è stato depositato nichel-boro è stata effettuata anche una sabbiatura con microsfere di allumina di dimensione 70-110 μm così da assicurare l'asportazione di tutto lo strato di ossidi ed aumentare la superficie catalitica.
Infine, i campioni, prima di essere messi nel bagno di deposizione, sono stati immersi per pochi secondi in una soluzione di acido fluoridrico al 6% in peso per attivare la superficie [9].

Bagno electroless		Bagno elettrolitico	
Nickel cloruro	20 g/l	Nickel sulfato	45 g/l
Sodio idrossido	90 g/l	Nickel cloruro	6 g/l
Sodium boroidruro	1 g/l	Acido borico	30 g/l
Tallio nitrato	0,11 g/l		65-70° C
Etilendiammina	100 g/l		3
Temperatura	90° C	Temperatura	65-70° C
pH	14	pH	3

Tab. 1 ***Composizione dei bagni di deposizione.***
Composition of the baths.

Soluzioni di deposizione

Le concentrazioni dei reagenti e il volume della soluzione per la reazione chimica di deposizione sono stati scelti seguendo le indicazioni trovate in letteratura. La composizione del bagno di nichelatura e le condizioni di lavoro vengono riportate nella Tab. 1 [10,11].
I trattamenti termici sono stati eseguiti in un forno tubolare in atmosfera inerte. Per il titanio puro sono stati condotti trattamenti sia al di sotto che al di sopra della β-transus (880° C), mentre per la lega Ti-6Al-4V sono stati eseguiti al di sopra. In entrambi i casi la durata della prova è di un'ora.

Strumenti di caratterizzazione

La microstruttura dei campioni, sia prima che dopo il trattamento, è stata valutata al microscopio ottico. A tal fine i campioni tagliati in sezione sono stati inglobati in resina epossidica e levigati nella maniera convenzionale su carte abrasive e panno di lana, come è già stato illustrato in precedenza.
La morfologia superficiale e la microstruttura sono state caratterizzate mediante sia un microscopio ottico Leitz sia un Cambridge Stereoscan 440 SEM equipaggiato con un Philips PV9800 EDS. Gli strati di interdiffusione tra l'elemento depositato e il substrato sono stati indagati anche con diffrattometria a raggi X condotta con un diffrattometro Philips con sorgente Cu Kα (λ=1.5406 Å), configurato secondo lo schema Bragg - Brentano.
Mediante LECO GDS 750A sono stati eseguiti profili di concentrazione.
Infine, i profili di durezza sono stati eseguiti mediante un tester Leitz con un carico di 100 g.

RISULTATI E DISCUSSIONE

Titanio CP

La microstruttura del materiale di partenza, attaccata con soluzione Kroll, è stata osservata al microscopio ottico: è costituita da grani di dimensioni di 1-10 μm, come si può osservare in Fig. 1, formatisi durante i trattamenti di laminazione e ricristallizzazione del materiale [12].
Dal confronto tra le due modalità di deposizione, si è osservato che il processo di elettrodeposizione di nickel produce uno strato deposto di 40-50 μm, mentre mediante la deposizione electroless

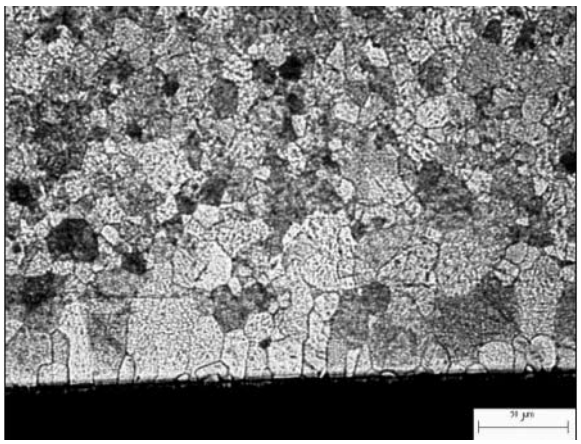


Fig. 2

Sezione del campione Ti Cp trattato a 800°C per 1h. Attacco Kroll.

Microstructure of the titanium sample treated at 800° C for 1h. Kroll's etching.

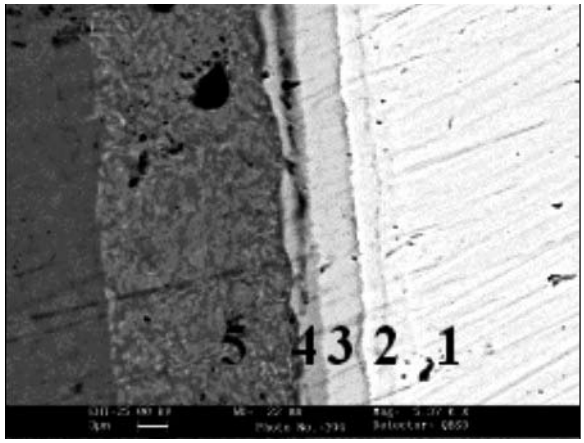


Fig. 3

Sezione del campione Ti Cp rivestito con Ni dopo trattamento a 800° C.

Image of the specimen coated with Ni after heat treatment at 800° C.

si ottiene uno strato spesso 10 μm massimo di nickel-boro.
La struttura amorfa del rivestimento di nickel-boro è in accordo con quanto trovato in studi precedenti [8,10,13].

Analisi microstrutturale

Il trattamento termico comporta una modificazione sia della struttura del rivestimento sia delle proprietà meccaniche del substrato in quanto induce una interdiffusione tra coating e substrato.
Il campione di titanio di partenza trattato per un'ora a 800° C (quindi al di sotto di β-transus) ha una microstruttura costituita da grani equiassici di fase α primaria. Le loro dimensioni sono abbastanza piccole perché la crescita è inibita dalla temperatura non troppo elevata e dall'eventuale presenza di impurezze che bloccano il bordo dei grani [14].
Come si può notare dalla Fig. 2, sulla zona superficiale i grani

Zona	Nickel [At%]	Titanio [At%]
1	100	_
2	65.65	34.35
3	52.28	47.72
4	36.24	63.76
5	7.71	92.29

Tab. 2

Composizione degli strati evidenziati nella fig.3.

Microanalysis of layers observed in fig.3.

appaiono decisamente ingrossati. Questo è dovuto alla diffusione dell'azoto e dell'ossigeno che danno luogo al cosiddetto "α-case". Tale fenomeno è riconducibile al fatto che i due elementi indicati stabilizzano la fase α formando uno strato duro e fragile [15].
Da una prima osservazione eseguita al microscopio ottico sul campione rivestito con Ni elettrolitico e trattato a 800° C per 1 h, si distinguono lo strato depositato non diffuso ed una zona di diffusione.
Mediante l'osservazione al SEM con elettroni retrodiffusi sono individuate 5 zone, evidenziate in Fig. 3, la cui composizione è riportata nella Tab. 2.
Lo strato esterno è costituito solo dal nickel depositato, non presenta tracce di titanio e ha uno spessore di circa 20 μm. Vi sono poi tre strati di composti intermetallici a diverso contenuto di nickel: uno strato esterno di 2 μm con 65 at.% di nickel, la cui percentuale nel diagramma di stato indica la formazione di una struttura NiTi-Ni_3Ti, uno strato intermedio di 3-4 μm con 50 at.% di nickel e quindi formazione di TiNi, infine uno strato di Ti_2Ni contenente il 36 at.% di Nickel e spesso 5 μm [16,17]. Si trova, infine, la zona di diffusione, con uno spessore di 18-20 μm, in cui la percentuale di nickel varia tra 8 e 3 at. %. Quest'ultima è costituita da una matrice di titanio contenente $NiTi_2$ precipitato.
La deposizione nickel-boro seguita dal trattamento termico a 800° C porta alla formazione di uno strato di intermetallici dello spessore di 10-12 μm costituito da $NiTi_2$ e di una zona di diffusione di 12-15 μm, come si vede nella Fig. 4.

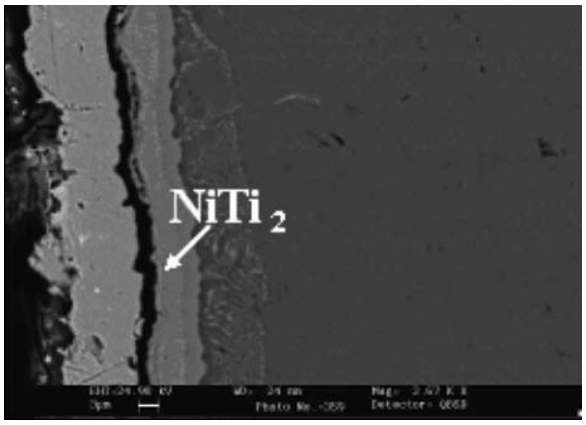


Fig. 4

Sezione del campione Ti Cp rivestito con Ni-B dopo 1h a 800° C.

Image of the nickel-boron coated sample after heat treatment at 800° C for 1h.

Fig. 5

Microstruttura sezione dei campioni trattati sopra β-transus (a) campione nichelato; (b) campione con nickel-boro.
Microstructure of the samples after heat treatments above β-transus (a) sample with nickel; (b) samples with nickel and boron.

Il trattamento termico condotto al di sopra della β-transus porta alla stabilizzazione anche a basse temperature della fase β grazie alla diffusione nel substrato del nickel che è un β-stabilizzante. La diffusione del nickel potrebbe essere favorita dalla trasformazione del titanio da una struttura esagonale compatta ad una cubica.
Nel caso di deposizione Ni-B il boro contrasta l'azione del nickel in quanto è un α-stabilizzante, pertanto le lamelle di fase α sono presenti fin dalla superficie ed è minore la quantità di fase β nella zona superficiale.
I pezzi nichelati e trattati per un'ora a 950° C presentano anche in questo caso uno strato di nickel non diffuso di circa 20 μm e tre strati di intermetallici che, nell'ordine dalla superficie, con analisi EDAX risultano essere: Ni_3Ti, NiTi, $NiTi_2$. Il nickel diffonde in percentuali tra 8 e 3 at.% fino a 200 μm di profondità.
Risultati ancor più interessanti sono stati trovati in seguito a trattamento termico di un'ora a 1000° C, in quanto si ottengono uno strato di 15 μm di NiTi e uno di 100 μm di $NiTi_2$. Tracce di nickel sono rilevate fino ad oltre 300 μm (Fig. 6).
Trattamenti termici a temperature più elevate causano

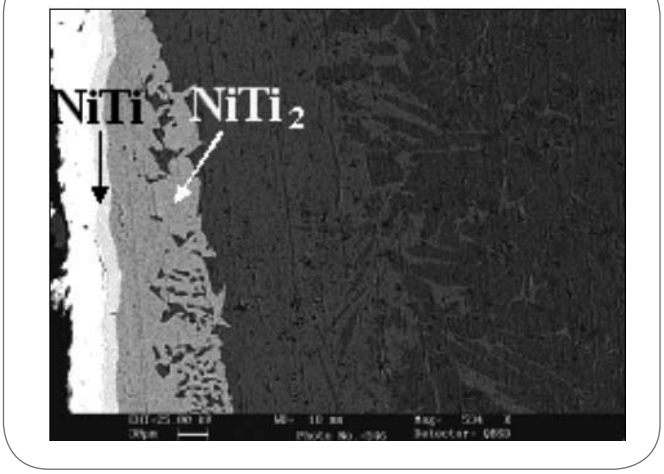


Fig. 6

Sezione del campione nichelato e trattato 1h a 1000°C.
SEM image of Ni coated specimen heat treated at 1000° C for 1h.

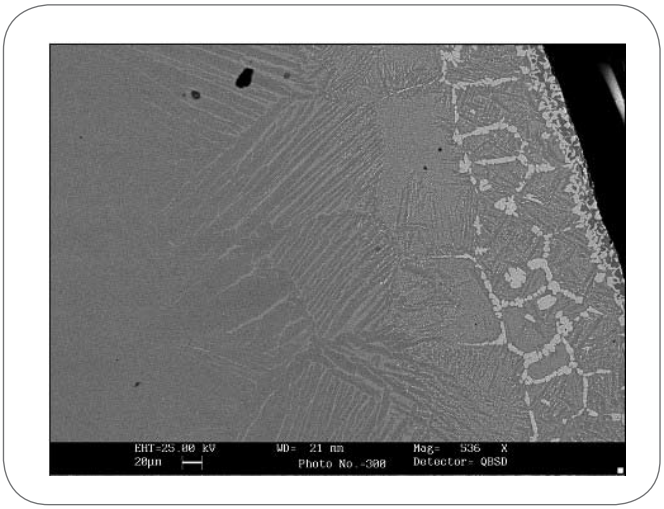


Fig. 7

Sezione del campione nichelato trattato a 1200°C per 1h.
SEM image of Ni coated specimen heat treated at 1200° C.

una parziale fusione degli intermetallici e di conseguenza un'eccessiva rugosità superficiale. Inoltre, il nickel diffonde eccessivamente all'interno del substrato ed in maniera intergranulare, come si evidenza in Fig. 7.

Microdurezza

Il pezzo rivestito con nickel e trattato a 800° C presenta una durezza rilevata massima di 350 $HV_{0,1}$ ad una distanza di circa 30 μm dalla superficie e quindi attribuibile allo strato intermetallico.
Se si confrontano i dati EDAX con le misure di microdurezza, si nota che la massima durezza è rilevata nella zona di intermetalli Ni-Ti. Le prove di microdurezza Vickers eseguite sulla sezione dei campioni nichelati e trattati a 800° C danno come valori massimi una durezza di 350 $HV_{0,1}$, mentre per i campioni trattati a 1000° C si ottengo-

no valori di 1000 $HV_{0,1}$. Nel primo caso l'esiguo spessore dell'area di interazione tra nickel e titanio non permette di investigare il singolo strato intermetallico, pertanto il valore trovato non è imputabile solo alla composizione di uno strato ma ad una zona più ampia che comprende tutti gli strati intermedi. A conferma di ciò, è stata eseguita una prova sulla superficie del campione dopo aver rimosso il primo strato di nickel non diffuso e si è trovato una durezza attorno a 1000 $HV_{0,1}$.
La durezza, quindi, è data dalla presenza degli intermetallici che si sono formati durante il trattamento termico grazie ai processi di diffusione [18].
I pezzi rivestiti chimicamente con nickel e boro non presentano strati sufficientemente spessi di interdiffusione e il valore massimo di durezza non supera i 700 $HV_{0,1}$. Anche in questo caso l'aumento di durezza è attribuibile alla formazione di intermetallici. Il boro non ha un ruolo importante dal momento che la durezza torna a diminuire non appena la concentrazione di nickel non è sufficiente per la formazione di composti con il titanio.
Per entrambi i rivestimenti l'andamento è analogo.

Lega Ti-6Al-4V

L'osservazione al microscopio della struttura di partenza del materiale evidenzia la tipica struttura Widmanstatten, riportata in Fig. 9a. Essa è costituita da grani di fase α a forma di scaglia immersi nella fase β.
Anche in questo caso, come per il titanio CP, i rivestimenti di nickel e nickel-boro presentano una differenza di spessore a parità di tempo di deposizione.

Analisi microstrutturale

La microstruttura della lega di titanio dipende dalla velocità di raffreddamento dal campo β, in quanto la fase β si può decomporre secondo un processo diffusionale di nucleazione ed accrescimento oppure secondo un processo non diffusivo che porta alla formazione di martensite [19,20]. In questo caso la bassa velocità di raffreddamento permette alla fase α di nucleare ed accrescersi parallela ai piani {110}, come si può vedere in Fig. 9b.
I trattamenti termici che sono stati condotti a 1150° C per un'ora su un pezzo nichelato portano alla formazione di uno strato spesso 400 μm di $NiTi_2$. Questa temperatura,

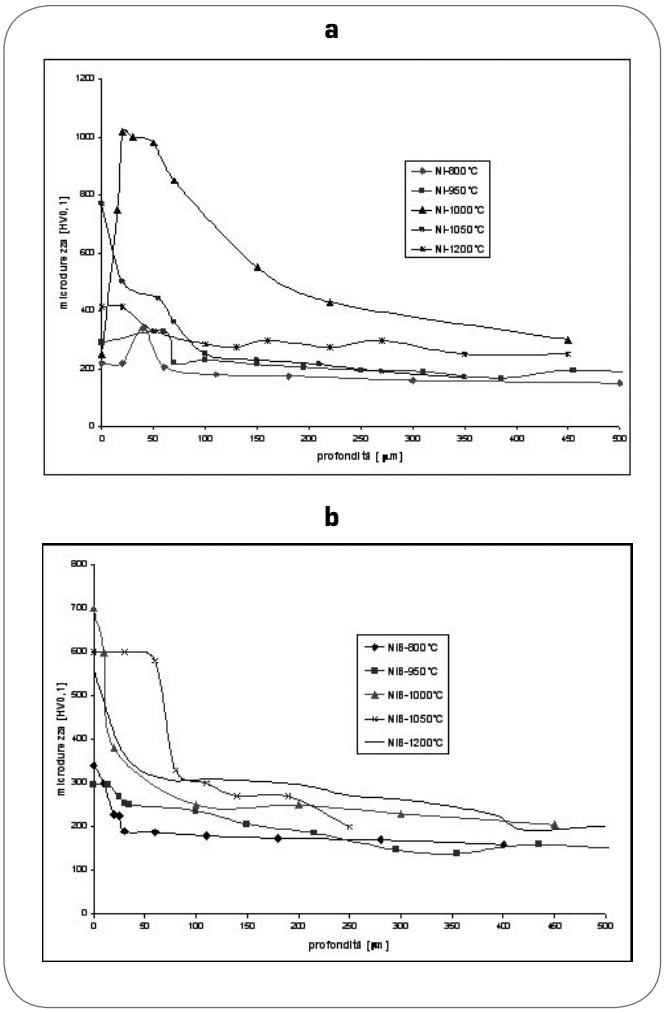


Fig. 8 ***Profili di microdurezza dei campioni rivestiti con (a) nickel; (b) di nickel-boro.***
Hardness profiles of samples (a) Ni coated ; (b) NiB coated.

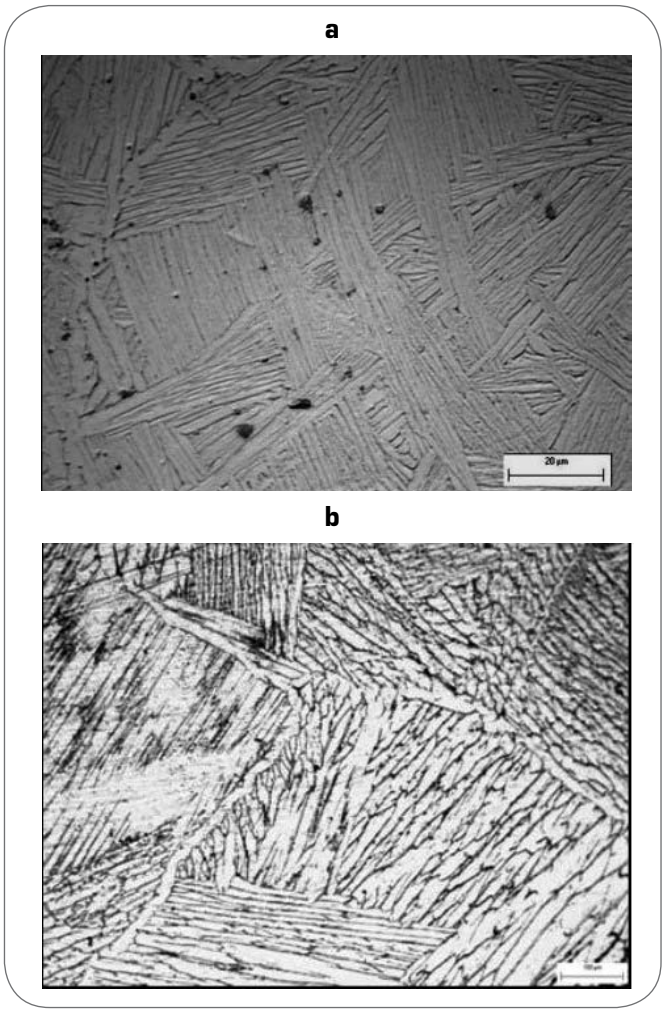


Fig. 9 ***Microstruttura della lega Ti-6Al-4V (a) tal quale; (b) dopo raffreddamento lento dal campo β.***
Microstructure of Ti-6Al-4V alloy (a) as cast; (b) treated above β-transus and cooling in furnace.

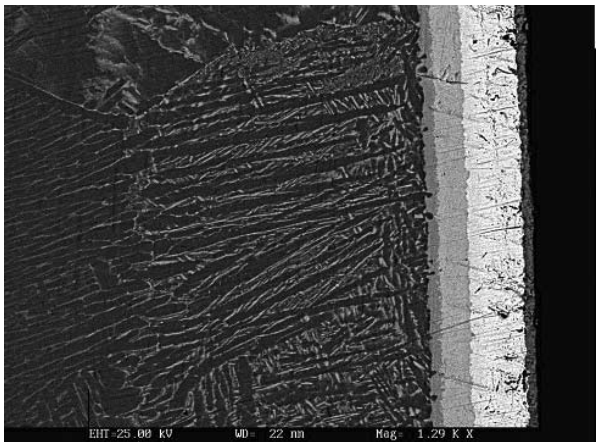


Fig. 10
Sezione della lega con Ni dopo 1h a 1000° C.
Ni coated Ti alloy after heat treatment at 1000° C for 1h.

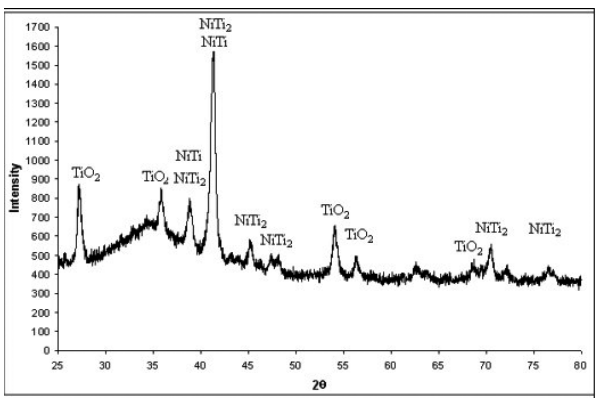


Fig. 11
XRD campione nichelato trattato a 1000° C.
XRD patterns of samples coated by nickel.

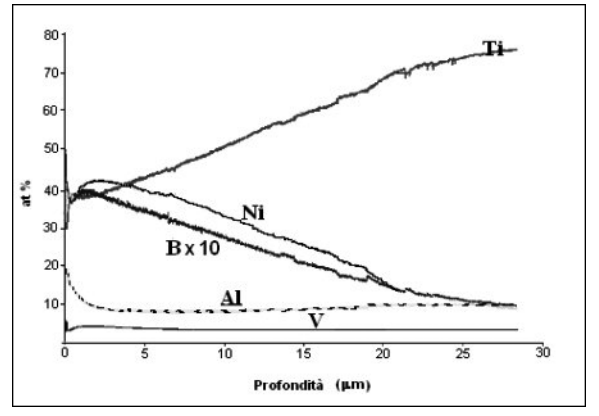


Fig. 12
Profilo GDOS di campioni di lega di Ti rivestiti con Ni-B dopo trattamento termico a 1000° C.
GDOS profile of the Ni-B coated Ti alloy after heat treatment at 1000° C.

però, comporta la fusione della superficie, pertanto si è proceduto all'abbassamento della temperatura del trattamento. Con un riscaldamento a 1050° C il nickel diffonde fino a 250 μm, formando NiTi e $NiTi_2$. I campioni trattati a 1000° C, invece, presentano la stratificazione della struttura, con uno strato esterno di nickel non diffuso, un'area di spessore 12 μm di NiTi, uno strato di 6 μm di $NiTi_2$ ed, infine, uno di 100 μm di basse percentuali di nickel.
Le analisi mediante diffrazione raggi X confermano la formazione di intermetallici di tipo $NiTi_2$ (Fig. 11).
I campioni rivestiti con Ni-B e trattati termicamente sono stati studiati anche mediante GDOS, grazie al quale si è potuto avere il profilo di concentrazione del boro. Come si può notare dalla Fig. 12 il contenuto di boro in superficie è attorno al 2% e diffonde fino ad una profondità di almeno 30 μm. Quest'ultima analisi conferma la zona di formazione di intermetallici Ni-Ti, già appurata con microsonda EDAX. Si evidenzia, inoltre, una distribuzione non uniforme dell'alluminio che è in quantità maggiori in superficie. Ciò si spiega col fatto che l'alluminio è un α-stabilizzante e lungo la zona di diffusione del boro, anch'esso α-stabilizzante, si ha la prevalenza di tale fase.
Anche in questi campioni l'analisi ai raggi X conferma la formazione di composti $NiTi_2$ (fig.13).

Microdurezza

I valori trovati con i trattamenti diffusivi sono molto più elevati di quanto raggiunto in precedenti lavori [9-10].
La prova che dà la più alta durezza è quella condotta a 1150° C sul pezzo nichelato, si è infatti arrivati a 1050 $HV_{0,1}$. Ciò è attribuibile alla formazione di uno strato spesso di intermetallici Ni-Ti e non alla diffusione del boro dato che questo non arriva a più di 30-40 μm di profondità.
Tuttavia il profilo di durezza più interessante è quello della prova a 1050° C, in quanto è caratterizzato da un andamento più dolce (Fig. 14a).
I campioni rivestiti con nickel-boro presentano lo stesso andamento di durezza (Fig. 14b), ma, anche in questo caso, il loro limite consiste nella scarsa deposizione di rivestimento e nell'esiguo spessore di interdiffusione tra elementi depositati e substrato.

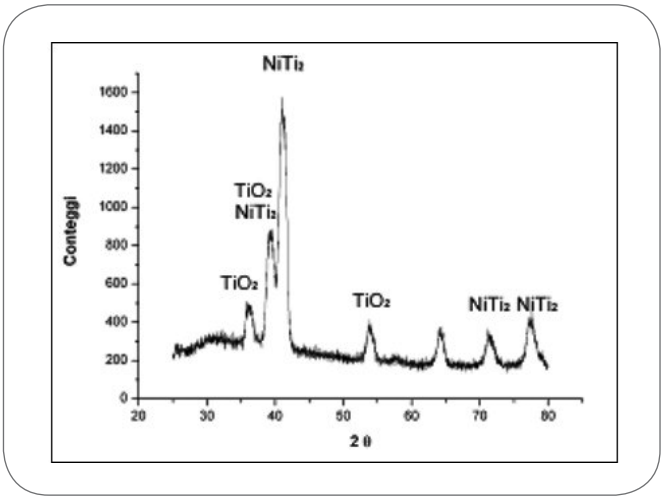


Fig. 13
XRD campioni rivestiti con Ni-B e trattati a 1000° C.
XRD patterns of samples coated by Ni-B.

CONCLUSIONI

Per il substrato di titanio puro la deposizione con successivo trattamento termico di un'ora al di sotto della β-transus, porta alla formazione di strati di intermetallici, costituiti principalmente da NiTi e $NiTi_2$, quasi sempre inferiori ai 10 μm e ad una zona di diffusione di pressappoco 20 μm.
Trattando il campione ad una temperatura di poco superiore alla β-transus si ha la formazione di uno strato di intermetallici di 20 μm con valori di microdurezza 700-1000 $HV_{0,1}$ ed una zona di diffusione di 300-400 μm con valori medi di durezza 300 $HV_{0,1}$. Ciò può essere imputabile alla temperatura più elevata che incrementa la diffusività, permettendo la formazione di uno strato più spesso di intermetallici. Si può, inoltre, supporre che la diffusione degli atomi di Ni all'interno del substrato sia favorita dalla trasformazione allotropica del titanio da una struttura esagonale compatta ad una cubica a corpo centrato.
Nei trattamenti a temperature troppo superiori alla β-transus (1200° C) si è evidenziato che il Ni diffonde in maniera intergranulare senza contribuire ad un rilevante aumento di durezza. Inoltre l'elevata temperatura di trattamento provoca una parziale fusione degli intermetallici formatisi superficialmente causando una eccessiva rugosità superficiale. Si esclude, quindi, la convenienza di trattare il titanio rivestito con nickel a temperature troppo superiori alla β-transus.
Valutando l'insieme di considerazioni si può dedurre che i trattamenti termici condotti tra 950 e 1000°C siano quelli che favoriscono la formazione di uno strato di intermetallici e di diffusione con i maggiori valori di durezza.
Per quanto riguarda la lega Ti-6Al-4V i trattamenti termici al di sopra della β-transus permettono di raggiungere durezze di 1000 $HV_{0,1}$, dovute alla formazione degli intermetallici $NiTi_2$ e NiTi, in tempi molto più rapidi rispetto a studi precedenti.
In questo lavoro non si rileva un contributo particolarmente significativo del boro nell'aumento della durezza. I valori più alti di durezza sono attribuibili alla formazione di intermetallici Ni-Ti e lo spessore di questi cresce all'aumentare della temperatura, fino a raggiungere uno spessore di 100 μm.

BIBLIOGRAFIA

[1] K. G. BUDINSKI, Wear, 151 (2), (1991), 203-217.
[2] S. YERRAMAREDDY, S. BAHADUR, Wear, 157 (2), (1992), 245-262.
[3] S. YERRAMAREDDY, S. BAHADUR, Wear, 142 (2), (1991), 253-363.
[4] W. BECK, J. F. DANOVICH, Tribol. , 3 (1), (1970), 56.
[5] M. IGNATIEV, E. KOVALEV, I. MELEKHIN, I. YU. SMUROV, S. STURLESE, Wear, 166 (2), (1993), 233-236.
[6] H. DONG, A. BLOYCE, T. BELL, Tribol. Int., 32 (9), (1999), 517-526.
[7] A. BLOYCE, P.Y. QI, H. DONG, T. BELL, Surf. Coat. Technol., 107, (1998), 125-132.
[8] Y. W. RIDDLE, T.O. BAILER, JOM, (2005), 40-45.
[9] M. DABALÀ, A. VARIOLA, M. MAGRINI, Surf. Eng., 17 (5), (2001), 393-396.
[10] M. DABALÀ, K. BRUNELLI, R. FRATTINI, M. MAGRINI, Surf. Eng., 20 (2), (2004), 103- 107.
[11] ASM Handbook Committee, Metal Handbook, USA, (1982), 9th Edn, 5, 200.
[12] Y. B. CHUN, S. L. SEMIATIN, S. K. HWANG, Acta Mater., 54, (2006), 3673-3689.
[13] Q. L. RAO, G. BI, Q.H. LU, H. W. WANG, X. L. FAN, Appl. Surf. Sci., 240 (1), (2005), 28-33.
[14] Y. L. KAO, G. C. TU, C.A. HUANG, T.T. LIU, Mater. Sci. Eng., 2005, 398, (2), 93-98.
[15] ASM Handbook Committee, Metal Handbook, USA, 1982, 9th Edn, 5, 458-475.
[16] H. H. STADELMAIER, B. REINSCH, "Intermetallic Compounds-Principles and Practice", Westbrook and Fleischer Edit., vol.2, England, 1995, 537.
[17] S. KUNDU, S. CHATTERJEE, Mater. Sci. Eng., 2006, A 425, 107-113.
[18] H. HIRAGA, T. INOUE, H. SHIMURA, A. MATSUNAWA, Wear, 1999, 231, (2), 272-278.
[19] F. J. GIL, M. P. GINEBRA, J. M. MANERO, J. A. PLANELL, J. Alloy. Compd., 329, (2001), 142-152.
[20] M. T. JOVANOVIĆ, S. TADIĆ, S. ZEC, Z. MIŠKOVIĆ, I. BOBIĆ, Mater. Des., 27, (2006), 192-199.

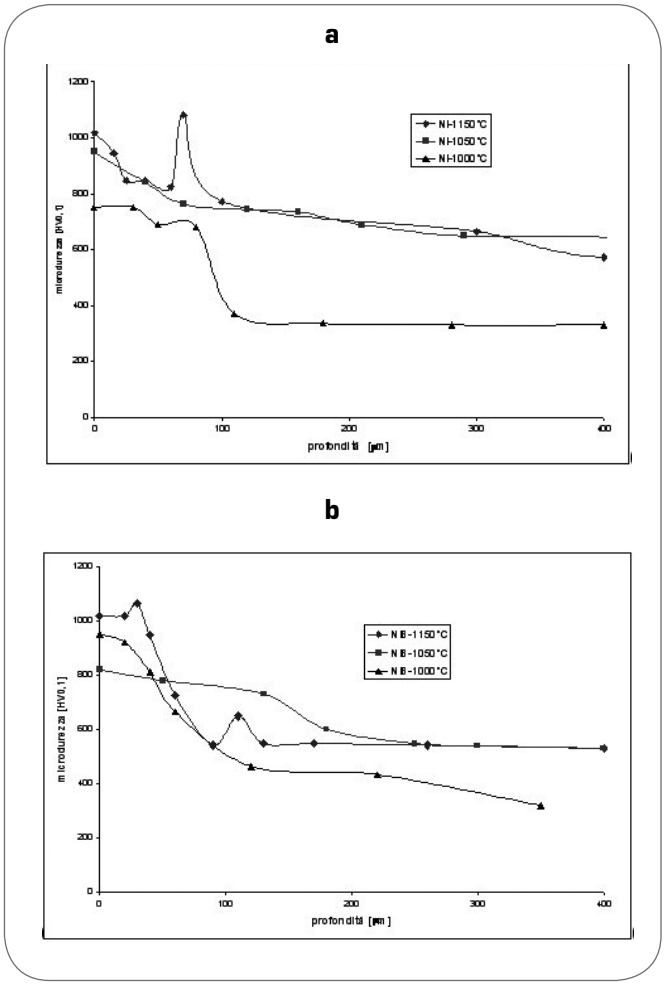


Fig. 14 ***Profili di microdurezza dei campioni dopo trattamento termico (a) rivestiti con Ni; (b) rivestiti con Ni-B.***
Hardness profiles of heat treated Ti-6Al-4V (a) coated by Ni; (b) coated by Ni-B.

ABSTRACT

SURFACE HARDENING OF Ti ALLOY BY HEAT TREATMENTS OF Ni DIFFUSION

Keywords: titanium alloys, surface treatments, heat treatments, intermetallics, metallography, electron microscopy

In this work electrolytic Ni and electroless NiB coatings on CP Titanium and Ti-6Al-4V alloy have been deposited. The coated samples have been submitted to diffusion heat treatments carried out at temperatures below and above the beta transus temperature for 1 h. The effect of the heat treatment temperature on the diffusion of Ni and B into the substrate, and on the depth hardening of the substrate has been investigated by SEM, EDS, XRD, GDOS and micro-hardness test.

Under the same deposition time, the layer of Nickel is thicker than that of nickel-boron.

For the CP titanium the heat treatments below β-transus temperature (800° C) lead to the formation of intermetallic layers, as NiTi and NiTi2, that are thinner than 10 μm, and a diffusion layer of about 20 μm (Fig.3).

The samples treated above β-transus temperature (1000° C) show an intermetallic layer of 20 μm with hardness values of 700-1000 HV0,1 and a diffusion zone of 300-400 μm with hardness values of about 300 HV0,1 (Fig.6, 8). The better results, obtained at temperature above the beta transus, can be attributed to the increase of diffusion due both to the high temperature and the cubic body-centred structure that Ti assumes above the beta transus.

If heat treatments are too high (1200° C), the diffusion of nickel is not uniform at higher depth and the obtained structure does not improve the hardness surface (Fig. 7). Moreover, the surface becomes irregular because the high temperature induces a partial melting of surface intermetallic. So the best temperature to improve hardness is 1000° C.

As for the pure titanium substrate, so for Ti-6Al-4V substrate, the heat treatments above β-transus increase the hardness values (1000 HV0,1) in correspondence of the NiTi and NiTi2 layers (Fig.10). The improvement of surface hardness is obtained by treatments of only 1 hours.

In this work the contribution of boron to the hardness increase is negligible. The highest hardness can be attributed to intermetallic Ni-Ti layers whose thickness rises as the temperature goes up.