

## XPS-ANALIZA Ni<sub>3</sub>Al IN TiAl<sub>3</sub>, IONSKO NITRIRANEGA V PULZIRAJOČI PLAZMI

### AN XPS ANALYSIS OF Ni<sub>3</sub>Al AND TiAl<sub>3</sub> ION NITRIDED IN A PULSED PLASMA

Matjaž Torkar<sup>1</sup>, Valery Rosenberg<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Inštitut za kovinske materiale in tehnologije, Lepi pot 11, 1000 Ljubljana, Slovenija

<sup>2</sup> Technion, Faculty of Aerospace Engineering, Haifa, Izrael  
matjaz.torkar@imt.si

*Prejem rokopisa - received: 2003-10-22; sprejem za objavo - accepted for publication: 2003-12-01*

Visoka trdota in nizek koeficient trenja sta ključna parametra pri modernih nanosih in nanokompozitnih tankih plasteh za zmanjšanje obrabe. Kompleksni nitridi intermetalnih zlitin na osnovi titana, aluminija, niklja in železa so obetajoči materiali za visokozmogljive nanose. Preizkušeno je bilo ionsko nitriranje v pulzirajoči plazmi Ni<sub>3</sub>Al in TiAl<sub>3</sub>, ki sta bila izdelana po SHS (Self propagating high temperature synthesis)-metodi sinteze iz mešanice elementnih prahov v atmosferi argona. Vsebnost in vrsta nitridov je bila določena z XPS-metodo. Raziskava je potrdila vsebnost nitridov z vezavno energijo 397,2 eV ter nastanek nitridov AlN z vezavno energijo Al 2p 74,6 eV na Ni<sub>3</sub>Al, medtem ko nitridov TiN na zlitini TiAl<sub>3</sub> nismo potrdili, verjetno zaradi prenizke temperature ionskega nitriranja.

Ključne besede: reakcijska termosinteza, Ni-, Ti-aluminidi, ionsko nitriranje, nitridi, trde plasti, XPS

A high hardness and a low friction coefficient are two key parameters for the coatings used for wear reduction. The complex nitrides of intermetallics based on titanium, aluminium, nickel and iron are very promising materials for high-performance coatings. The self-propagating high-temperature synthesis (SHS) of elemental powders in an argon atmosphere was used for the production of Ni<sub>3</sub>Al and AlTi<sub>3</sub>, followed by pulsed-plasma ion nitriding. The results of a combustion synthesis of aluminides of nickel and titanium, followed by ion nitriding are presented. An X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis confirmed the formation of nitrides with a binding energy of 397.2 eV and an AlN nitride with a binding energy Al 2p 74.6 eV on Ni<sub>3</sub>Al, but the presence of TiN nitrides was not confirmed on TiAl<sub>3</sub>.

Key words: reactive thermosynthesis, Ni-, Ti-aluminides, ion nitriding, nitrides, hard coatings, XPS

## 1 UVOD

Uporaba trdih plasti je razširjena pri orodjih za obdelavo kovin. Posebno pri strojih za odrezavanje pri velikih hitrostih je orodje izpostavljeno velikemu trenju ter mehanskim in termičnim obremenitvam. Nanos debeline nekaj mikrometrov lahko prispeva k povečanju učinkovitosti in povečanju zdržljivosti orodja. Kompleksni nitridi intermetalnih zlitin<sup>1,2</sup> na osnovi titana, niklja, železa in dušika so obetajoči materiali za nanose z izrednimi lastnostmi, ki so zahtevane pri strojni obdelavi materialov odpornih za abrazijo in težko obdelovalnih materialov.

Vedno bolj pa se uveljavljajo tudi nanokompozitne tanke plasti z maksimalno trdoto med 30 GPa in 60 GPa za uporabo v ekstremnih razmerah<sup>3</sup>. Poleg visoke trdote in nizkega koeficienta trenja se odlikujejo po termični stabilnosti, žilavosti plasti in dobri oprijemljivosti s podlago, kar jih dela uporabne kot zaščitne plasti.

Ker na področju ionskega nitriranja aluminidov še nimamo dosti izkušenj<sup>4</sup>, je bil namen opravljene raziskave poizkus identifikacije nitridov po ionskem nitriranju aluminida v pulzirajoči plazmi ter preizkus učinkovitosti tehnike XPS v ta namen.

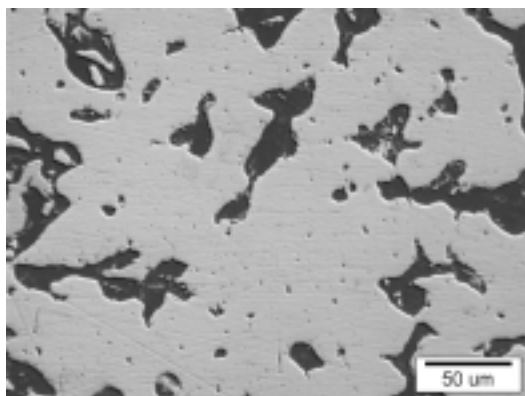
## 2 EKSPERIMENTALNI DEL

Vzorci za visokotemperaturno reakcijsko sintezo (SHS) so bili pripravljene iz mešanice elementnih prahov in hladno stisnjeni v valjčke na Technionu, Faculty of Aerospace Engineering, Haifa, v Izraelu. Pregled vzorcev je podan v **tabeli 1**.

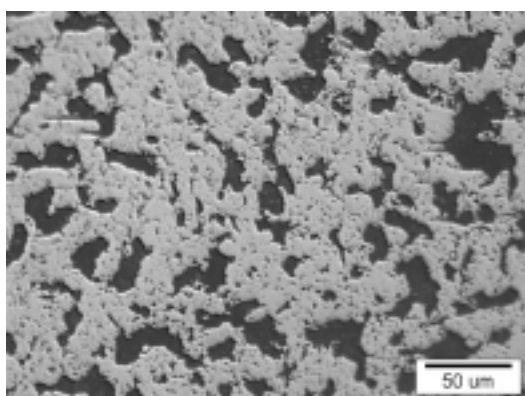
Po SHS-sintezi so bili vzorci prerezani, zbrušeni in spolirani, metalografsko pregledani in ionsko nitrirani v pulzirajoči plazmi.

Metalografski pregled prerezanih vzorcev po SHS-sintezi je pokazal, da so vsi vzorci porozni (**sliki 1, 2**). Polirana površina valjčkov iz Ni<sub>3</sub>Al in TiAl<sub>3</sub> (**sliki 3, 4**), izdelanih z SHS-sintezo, je bila ionsko nitrirana v pulzirajoči plazmi pri naslednjih pogojih: Ni<sub>3</sub>Al – 540 °C, 1 ura + 580 °C, 3 ure ter TiAl<sub>3</sub> – 540 °C, 1 ura + 580 °C, 3 ure, pri sestavi plina: 11,5 % H<sub>2</sub>, 87 % N<sub>2</sub>, 1,5 % CH<sub>4</sub>.

Pri meritvi trdote HV 0,3 in mikrotrdote HV 0,025 nitrirane površine nismo mogli nedvoumno dokazati opaznega povečanja trdote. Meritve je otežila tudi poroznost vzorcev, kar je vplivalo na izmerjene vrednosti in raztros izmerjenih trdot. Poleg tega je bila domnevna plast nitridov pretanka, da bi jo bilo mogoče identificirati z navadnimi metodami merjenja trdote in



**Slika 1:** Poroznost vzorca Ni<sub>3</sub>Al po SHS-sintezi  
**Figure 1:** Porosity of Ni<sub>3</sub>Al sample after SHS synthesis

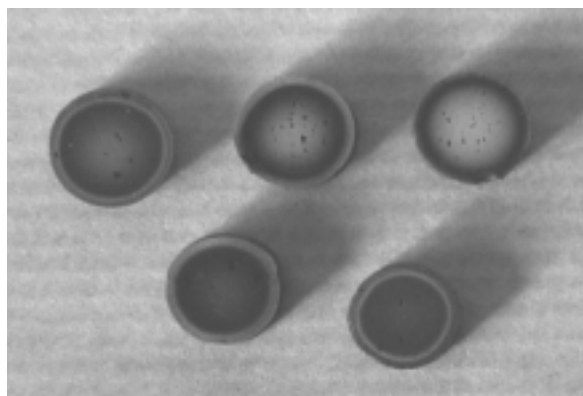


**Slika 2:** Poroznost vzorca TiAl<sub>3</sub> po SHS-sintezi  
**Figure 2:** Porosity of TiAl<sub>3</sub> sample after SHS synthesis

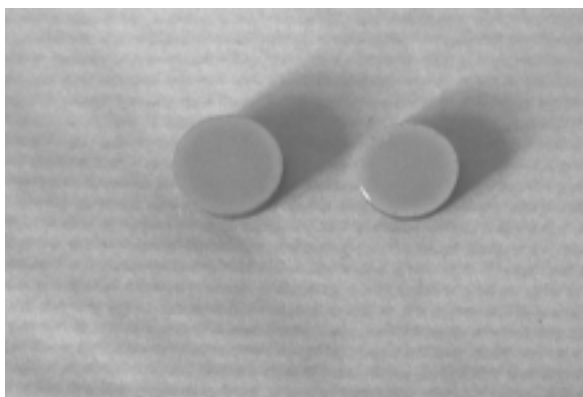
optično mikroskopijo. Zato smo za identifikacijo nastanka nitridov pri danih eksperimentalnih pogojih uporabili rentgensko fotoelektronsko spektroskopijo (XPS). Ta metoda analize površine namreč omogoča pridobitev informacij o kemijskem okolju, v katerem se nahaja element. Rezultate XPS-meritev smo primerjali z referenčno datoteko za vezavne energije, ki je dostopna na spletnem naslovu <http://srdata.nist.gov/xps/>.

**Tabela 1:** Pregled vzorcev, izdelanih z SHS-sintezo  
**Table 1:** Overview of samples after SHS synthesis

Oznaka vzorca	Sestava	Začetna poroznost (%)	Pogoji pri sintezi	Zrnatost uporabljenih prahov
1	Ni <sub>3</sub> Al	14,3	Ar	Ni < 10 μm Al 32-50 μm
2	Ni <sub>3</sub> Al	33,7	Ar	Ni < 10 μm Al 32-50 μm
3	Ni <sub>3</sub> Al	36,2	Ar	Ni < 10 μm Al 32-50 μm
4	Ni <sub>3</sub> Al	37,3	Ar	Ni < 10 μm Al 32-50 μm
5	Ni <sub>3</sub> Al	31,4	Vakuum	Ni < 10 μm Al 32-50 μm
6	TiAl <sub>3</sub>	18,7	Ar	Ti 40-50 μm Al 32-50 μm
7	TiAl <sub>3</sub>	18,3	Ar	Ti 1-3 μm Al 32-50 μm



**Slika 3:** Vzorci Ni<sub>3</sub>Al po SHS-sintezi zbrušeni, polirani in ionsko nitrirani v pulzirajoči plazmi  
**Figure 3:** Samples of Ni<sub>3</sub>Al after SHS synthesis, ground, polished and ion nitrided in a pulsed plasma



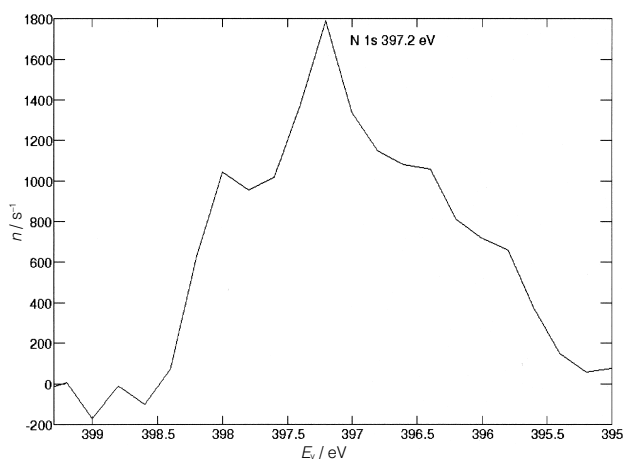
**Slika 4:** Vzorci TiAl<sub>3</sub> po SHS-sintezi zbrušeni, polirani in ionsko nitrirani v pulzirajoči plazmi  
**Figure 4:** Samples of TiAl<sub>3</sub> after SHS synthesis, ground, polished and ion nitrided in a pulsed plasma

XPS-analiza je bila izvršena z napravo VG Microlab 310-F. Izvir sevanja je bil Mg K $\alpha$  (1253,6 eV). Vzorci so bili več minut jedkani z Ar-ioni, da bi se očistila kontaminirana površina. Iz parametrov ionskega nitriranja izhaja, da je bila hitrost jedkanja 0,002 nm/s. XPS-meritve so bile izvršene pred jedkanjem in po njem.

### 3 REZULTATI Z DISKUSIJO

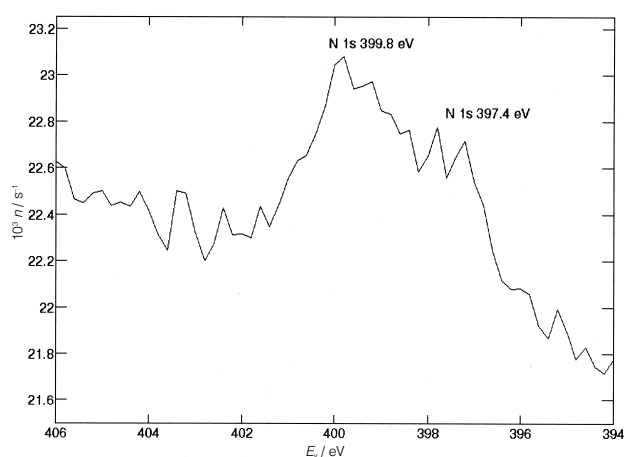
Analizo XPS smo izvršili pred jedkanjem in po njem. Poleg razlike v intenziteti ni bilo opaziti razlike med obema spektroma.

Analiza Ni<sub>3</sub>Al je potrdila prisotnost N 1s pri 397,2 eV. Poleg tega je bil opazen tudi Ni LMM- Augerjev prehod. Z odštetjem ozadja pokaže detajl N 1s vrednost vezavne energije 397,2 eV, ki ustreza nitridom. Ker tvorba Ni-nitrida ni poznana, lahko sklepamo, da gre v tem primeru za Al-nitrid AlN (**slika 5**). To dodatno potrjuje meritve, kjer smo za Ni 3p<sub>3/2</sub> in Ni 3p<sub>1/2</sub> dobili vrednosti 66,4 eV oziroma 68,6 eV, kar ustreza Ni v Ni<sub>3</sub>Al (**slika 6**). Podobno velja za Al 2p, kjer 72,3 eV



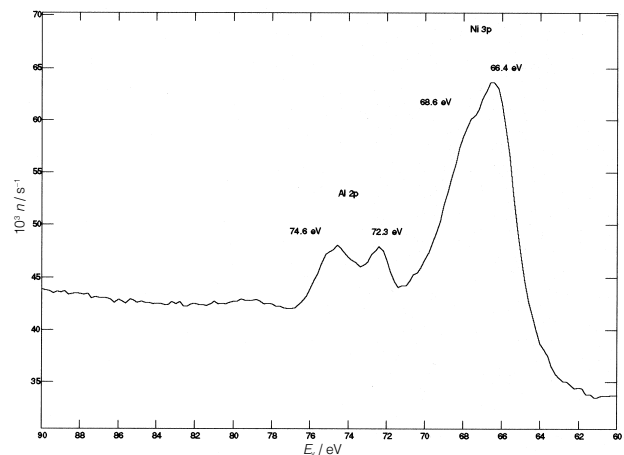
**Slika 5:** Vrh v spektru vezavne energije N 1s pri 397,2 eV potrjuje prisotnost N v  $\text{Ni}_3\text{Al}$

**Figure 5:** The peak in the spectrum of the binding energy for N 1s at 397.2 eV confirms the presence of N in  $\text{Ni}_3\text{Al}$



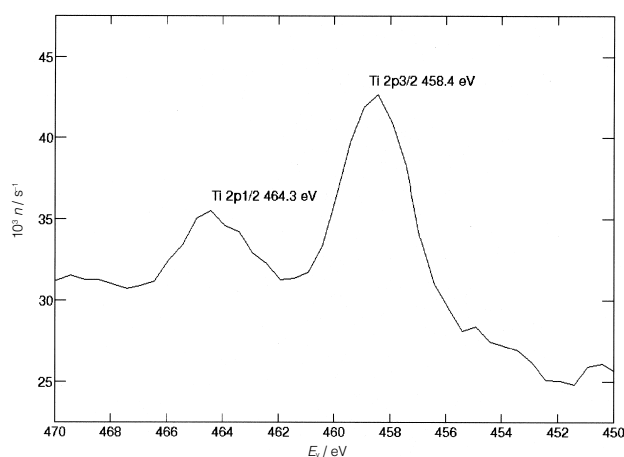
**Slika 7:** Vzorec  $\text{TiAl}_3$ . Spekter vezavne energije N 1s pri 399,8 eV ustreza vezavi N v organsko matriko, 397,4 eV pa N v nitridu AlN

**Figure 7:** Sample of  $\text{TiAl}_3$ . Spectrum of binding energy N 1s at 399.8 eV corresponds to N in an organic matrix, but 397.4 eV corresponds to N in AlN



**Slika 6:** Spekter vezavne energije: Al 2p pri 72,3 eV ustreza vezavi Al v  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , 74,6 eV pa vezavi Al v AlN. Ni 3p pri 68,6 eV in 66,4 eV ustrejata vezavi Ni v  $\text{Ni}_3\text{Al}$ .

**Figure 6:** Spectrum of binding energy Al 2p at 72.3 eV corresponds to Al in  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , 74.6 eV corresponds to the Al bound in AlN. Ni 3p at 68.6 and 66.4 eV corresponds to the Ni in  $\text{Ni}_3\text{Al}$ .



**Slika 8:** Spekter vezavne energije Ti. Vrednosti 464,3 eV in 458,4 eV ne potrjujeta prisotnosti Ti nitrida. Nitridu TiN bi ustrežala vrednost 454,5 eV.

**Figure 8:** Spectrum of binding energy of Ti 464.3 eV and 458.4 eV does not correspond to Ti-nitride. For TiN the value should be 454.5 eV.

ustreza Al v  $\text{Ni}_3\text{Al}$ , pri Al 2p dobljena vrednost vezavne energije 74,6 eV pa ustreza Al v AlN. Nizka intenziteto N 1s pri 397,2 eV, ki ustreza N v AlN, kaže, da obstaja možnost, da del intenzitete Al 2p pri 74,6 eV izvira iz Al v Al-oksidu.

Pri vzorcu  $\text{TiAl}_3$  izmerjena vrha vezavne energije za Ti 2p3/2 in Ti 2p1/2 pri 458,4 eV in 464,3 eV kažeta, da obe vrednosti izključujeta prisotnost TiN, ker je potrebna energija vezave za Ti 2p3/2 v TiN nitridu 454,5 eV. Glede na nizko intenziteto N 1s pri 397,4 eV je mogoče, da del intenzitete Al 2p pri 74,8 eV prihaja iz Al v Al-oksidu. Torej obstoja nitrida v vzorcu  $\text{TiAl}_3$  nismo mogli zanesljivo potrditi (**sliki 7 in 8**).

Na podlagi izvršenih meritev pri vzorcih iz  $\text{Ni}_3\text{Al}$  in  $\text{TiAl}_3$  lahko ugotovimo, da so se pri ionskem nitriranju tvorili samo nitridi AlN.

#### 4 SKLEPI

Raziskava je pokazala, da pri SHS-sintezi mešanice elementnih prahov nastane porozen aluminid. Pri uporabljenih pogojih ionskega nitriranja v pulzirajoči plazmi so nastali površinski nitridi AlN na obeh materialih, medtem ko pogoji za tvorbo nitridov TiN na zlitini  $\text{TiAl}_3$  niso bili primerni.

## ZAHVALA

Projekt je sofinanciralo Ministrstvo za šolstvo, znanost in šport. Šifra projekta: SLO-IZR-2001/05, št. pogodbe: 3311-01-838098

## 5 LITERATURA

<sup>1</sup>M. Torkar, B. Šuštaršič, M. Doberšek, I. Naglič, Final report of the project Combustion synthesis of the complex nitrides of intermetallics, SLO-IZR-2001/05, Ljubljana, January 2003

<sup>2</sup>M. Torkar, V. Rosenband, Program and book of abstracts, 11<sup>th</sup> Conference on Materials and Technology, October 1-3, 2003, Portorož, 103

<sup>3</sup>J. Patscheider: Nanocomposite hard coatings for wear protection, MRS Bulletin, 28 (2003)3, 180-183

<sup>4</sup>M. Torkar, V. Leskovšek: Pulsed-plasma nitriding of FeAl-12.5 alloy, Intermetallics 3 (1995) 427-430