

Trattamento di nitrurazione ionica di una lega di titanio commercialmente puro e di una lega Ti-6Al-4V

S. Farè, N. Lecis, M. Vedani, G. Vimercati, A. Silipigni, D. Corti, P. Favoino

Nel presente lavoro sono state analizzate due leghe di titanio sottoposte a trattamenti di nitrurazione ionica al fine di indagare l'influenza sia della composizione del materiale trattato sia dei parametri di processo utilizzati. Le indagini sperimentali sono state svolte attraverso analisi della microstruttura, misure di composizione nello spessore mediante spettroscopia a emissione ottica e profili di microdurezza.

Tra i risultati ottenuti si è evidenziato come i maggiori valori nei profili di microdurezza e di composizione nello spessore nitrurato si riscontrino nei campioni sottoposti a trattamenti prolungati o a cicli di diffusione alternati ai periodi di esposizione in atmosfera attiva. Si è dimostrato come l'arricchimento di azoto avvenga in misura maggiore nella lega di Ti-6Al-4V rispetto al titanio commercialmente puro a parità di condizioni di trattamento. Infine nella lega Ti-6Al-4V durante il trattamento di nitrurazione si è misurato un accumulo di alluminio e di vanadio immediatamente a valle dello strato dei composti che contribuisce ad incrementare la durezza degli strati sub-superficiali.

PAROLE CHIAVE:

titanio e leghe, trattamenti superficiali, nitrurazione

INTRODUZIONE

Il titanio e le sue leghe sono materiali estremamente interessanti grazie alla combinazione di numerose proprietà che consentono loro di essere utilizzati in differenti settori applicativi. Tuttavia, alcuni svantaggi si presentano nelle applicazioni in cui sono richieste alte prestazioni tribologiche (settore biomedicale [1], aerospaziale) e impieghi in ambienti particolarmente aggressivi [2] quale quello nucleare [3]. Questi inconvenienti possono essere superati sfruttando trattamenti tipici dell'ingegneria delle superfici, come trattamenti termochimici e rivestimenti superficiali [4].

Tra i trattamenti termochimici maggiormente studiati, la nitrurazione sembra essere la tecnica più promettente e flessibile per applicazioni ingegneristiche poiché può facilmente formare strati induriti sulla superficie del materiale. Dati in letteratura indicano la possibilità di raggiungere valori di microdurezza dell'ordine di 800-1200 HV con tempi di processo fino a 20 ore. Un altro parametro importante risulta essere la temperatura alla quale avviene la nitrurazione che, in base ai dati di letteratura, è compresa in intervalli molto ampi, tra 500° e 900° C [4]. Infine, anche l'atmosfera di trattamento gioca un ruolo importante, in particolare nella nitrurazione ionica. Dai risultati pubblicati da Akhmadeev e coautori [5,6], si evince che il principale responsabile della saturazione degli strati superficiali del titanio, è l'azoto in forma atomica. Per aumentare la diffusione di quest'ultimo, è stata studiata la possibilità di utilizzare miscele che contenessero anche gas nobili, come He, Ar e Ne, con l'intento di raggiungere un elevato grado di dissociazione dell'azoto mo-

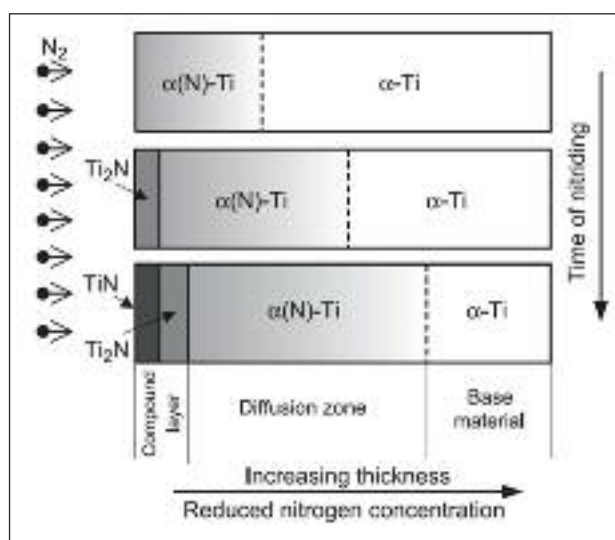


FIG. 1 Schematizzazione del processo di nitrurazione del titanio: formazione della soluzione solida ricca in azoto (N)-Ti e dello strato dei composti TiN/Ti₂N [4].

Schematic of the nitriding process for titanium: formation of a N-rich solid solution (N)-Ti and of the compound layer TiN/Ti₂N [4].

lecolare e ottenere quindi un effetto nitrurante più marcato. È noto che, durante il trattamento di nitrurazione del titanio si assiste dapprima a una fase di arricchimento di azoto in soluzione solida con Ti, e poi alla formazione di composti di stechiometria diversa sulla superficie, in particolare TiN e Ti₂N, come illustrato schematicamente in figura 1 [4]. La formazione di questi ultimi strati, di fatto, impedisce o rallenta significativamente

S. Farè, N. Lecis, M. Vedani, G. Vimercati
Politecnico di Milano, Dipartimento di Meccanica

A. Silipigni, D. Corti, P. Favoino
TAG Srl, Dolzago

l'ulteriore diffusione sia di azoto che di altre specie verso il substrato, opponendosi quindi all'aumento dello spessore dello strato indurito. Questo aspetto possiede anche dei vantaggi poiché impedisce la diffusione di specie chimiche indesiderate nel titanio; si riporta ad esempio l'esigenza di ostacolare la diffusione di deuterio in applicazioni nucleari [3].

L'importante effetto del trattamento termochimico di nitrurazione sul titanio è dato quindi dalla possibilità di aumentare le proprietà meccaniche della superficie, creando così uno strato indurito che permette una maggiore resistenza ad usura, per applicazioni ove siano richieste prestazioni superficiali elevate [7]. Non si può dimenticare inoltre l'incremento della resistenza a corrosione e dell'inerzia chimica indotte dai composti precedentemente citati che si formano sulla superficie durante il processo [8].

Nel presente lavoro è stata valutata l'influenza della presenza di elementi di lega e di alcuni parametri di processo sulla profondità di penetrazione dell'azoto e sulle caratteristiche dello strato indurito di due leghe di titanio, al fine di individuare una relazione tra le variabili di processo e le prestazioni attese dal materiale.

MATERIALI E PROCEDURE SPERIMENTALI

Le indagini sperimentali sono state svolte utilizzando due diverse leghe di titanio: titanio commercialmente puro (grado 2 secondo definizione ASTM) e Ti-6Al-4V (grado 5), le cui composizioni sono riportate nella tabella 1. Entrambi i materiali sono stati dapprima ricotti per omogeneizzare la struttura ad una temperatura di 760°C per 2 ore.

Per valutare un possibile effetto sulla cinetica di diffusione prodotto dallo stato di incrudimento, su alcuni campioni di titanio grado 2, si è praticata una laminazione a freddo con diversi gradi di riduzione di sezione. La laminazione è stata condotta con un laminatoio da laboratorio, con cilindri di 135 mm di diametro e tavola di 220 mm di larghezza.

In particolare, partendo da uno spessore iniziale pari a 10mm, sono state effettuate 3 passate con riduzione di 1 mm per passata, dopodiché è stato eseguito un trattamento di ricottura alla temperatura di 660°C per 30 minuti. Si è poi proseguito con riduzioni di 0,5 mm per passata sino allo spessore finale di 2 mm, senza ulteriori ricotture.

I materiali così ottenuti, oltre ai campioni nella condizione solo ricotta, sono stati sottoposti a trattamenti di nitrurazione ionica con diversi parametri in modo da poter analizzare l'effetto sulle caratteristiche dello strato nitrurato. In particolare, sono stati analizzati quattro diversi trattamenti:

- Trattamento 1: trattamento di riferimento di nitrurazione ionica a 730 °C per 20 ore in ambiente composto solo da N₂;
- Trattamento 2: trattamento a 730°C per un totale di 20 ore in atmosfera costituita solo da N₂ con aggiunta di cicli di diffusione di 10 ore in atmosfera di Ar distribuite secondo la sequenza: 10 ore in N₂, 5 ore in Ar, 10 ore in N₂ ed infine altre 5 ore in Ar;
- Trattamento 3: trattamento a 730 °C in ambiente N₂ ripetuto per 3 volte, intervallato da un'operazione di sabbiatura dopo ogni ciclo;
- Trattamento 4: trattamento a 730 °C in ambiente N₂ ripetuto per 7 volte, intervallato da un'operazione di sabbiatura dopo ogni ciclo.

Nel caso dei trattamenti 3 e 4, i tempi dei cicli sono stati di 6 ore per la prima fase, 35 ore per la seconda e terza, 20 ore per tutte le seguenti, per un totale rispettivamente di 76 e 156 ore. Lo scopo della sabbiatura dopo ogni ciclo era di valutare la possibilità di rimuovere lo strato dei composti che si viene a formare sulla superficie del metallo, agevolando successivamente la diffusione di azoto nel substrato. In parallelo ai cicli 3 e 4 come descritti, ne è stata eseguita una seconda serie di confronto in cui le operazioni di sabbiatura venivano omesse, fermi restando i cicli ed i parametri di nitrurazione.

I campioni così realizzati sono stati analizzati con diverse tecniche di indagine: microscopia ottica ed elettronica a scansione su sezioni trasversali dei campioni, spettroscopia ad emissione ottica (GDOES) e prove di microdurezza.

Per la microscopia ottica i campioni sono stati preparati mediante lappatura meccanica, utilizzando dapprima carte abrasive di granulometria decrescente e successivamente panni con soluzioni di particelle abrasive, sino a 1 µm. Per i campioni di titanio grado 2 si è resa necessaria un'ulteriore fase di lucidatura utilizzando una soluzione di silice colloidale prima dell'osservazione in luce polarizzata. I campioni di titanio grado 5 sono stati sottoposti ad attacco chimico con soluzione di Kroll.

Le prove di microdurezza sono state condotte con un carico sul penetratore pari a 10 g applicato per 15 secondi, eseguendo sequenze di impronte in modo da creare profili di microdurezza in funzione della profondità a partire dalla superficie.

Infine, per caratterizzare la composizione chimica degli strati induriti, sono state svolte indagini di spettroscopia a emissione ottica, misurando il profilo della concentrazione in funzione della distanza dalla superficie di titanio e azoto per tutti i campioni e, in aggiunta, alluminio e vanadio per i soli campioni di titanio grado 5. Per queste analisi non si è resa necessaria alcuna operazione di preparazione delle superfici.

RISULTATI E DISCUSSIONE

In una fase preliminare della ricerca è stata valutata l'alterazione della microstruttura del substrato in seguito alla permanenza a 730°C per i tempi ciclo corrispondenti alle diverse condizioni di nitrurazione. Alcuni risultati sono presentati per entrambe le leghe nella serie di micrografie ottiche riportate in figura 2.

Come è possibile notare, mentre per il titanio commercialmente puro si riscontra un ingrossamento del grano già dopo un ciclo termico equivalente a quello della nitrurazione e confrontabile per i due diversi tempi di trattamento, nel caso del Ti grado 5 la struttura rimane sostanzialmente inalterata per tutte le condizioni esaminate. Va infine precisato che nei materiali sottoposti a forte incrudimento per laminazione a freddo, le indagini hanno permesso di rilevare l'avvenuta ricristallizzazione della struttura già dopo un'ora di trattamento a 730°C. Nelle valutazioni seguenti si dovrà quindi considerare l'effetto dell'incrudimento sulla nitrurazione come efficace per il solo periodo iniziale del trattamento, prima che il materiale sia soggetto all'atteso riassetto della microstruttura.

Nel confronto tra i trattamenti 1 e 2 sono emerse differenze sensibili nei profili di microdurezza in funzione della distanza dalla superficie, come mostrato dal grafico riportato in figura 3, il cui andamento è rappresentativo di ogni materiale analizzato. Si nota dal diagramma che il trattamento 2 conferisce al materiale durezze sempre superiori e più estese nello spessore rispetto al

	Al	V	Fe	Ni	N	Ti
Ti grado 2	-	-	0,04	0,01	0,05	resto
Ti grado 5	6,86	4,82	-	0,01	0,02	resto

TAB. 1
Composizione chimica (% in massa) dei due materiali studiati.

Chemical composition (mass %) of the materials investigated.

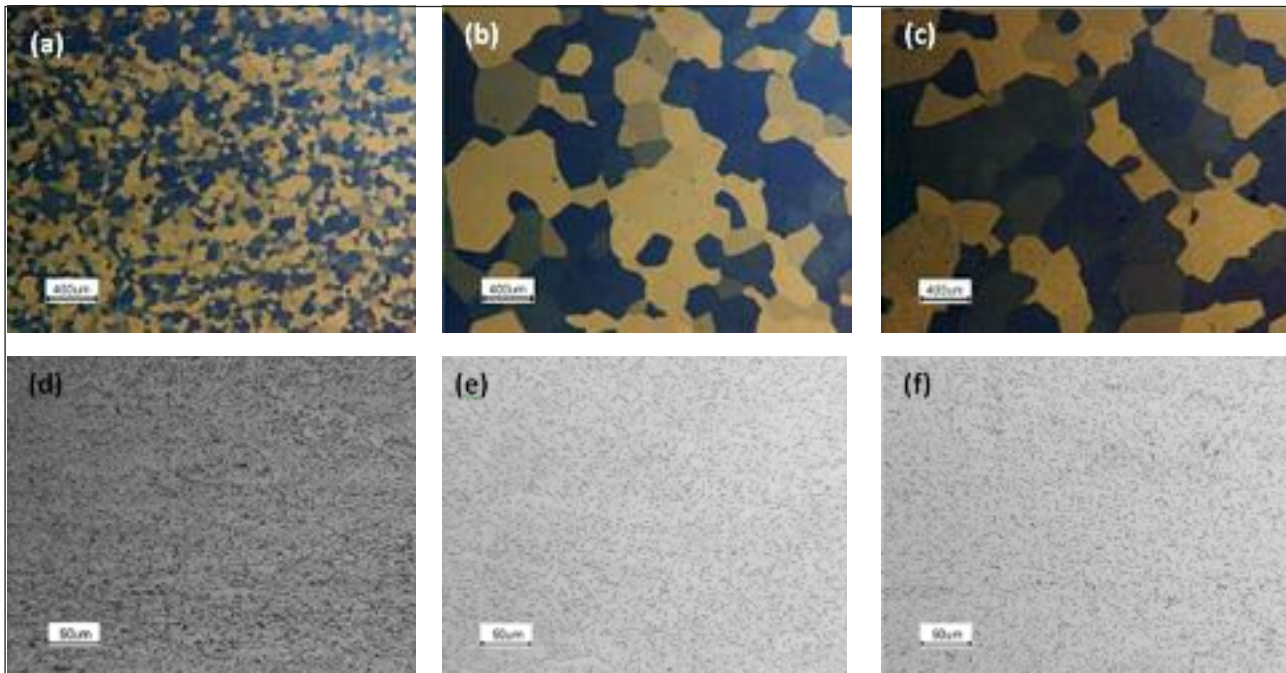


FIG. 2 *Microstruttura dei materiali dopo permanenza in temperatura a 730°C: (a-c) titanio grado 2, rispettivamente nella condizione iniziale e dopo il tempo corrispondente al trattamento 1 e al trattamento 2; (d-f) titanio grado 5, rispettivamente nella condizione iniziale e dopo il trattamento 1 e 2.*

Microstructure of the materials investigated after holding at 730°C: (a-c) grade 2 titanium in the as-received condition and after holding for a time corresponding to treatment 1 and 2; (d-f) grade 5 alloy, in the as-received condition and after treatment 1 and 2.

materiale sottoposto al trattamento 1, come era peraltro lecito attendersi.

Al fine di apprezzare eventuali differenze nei profili di distribuzione dell'azoto, sono state condotte analisi GDOES di cui alcuni risultati sono riassunti nel grafico di figura 4 per un campione di lega Ti-6Al-4V. Si nota che la curva che compete al trattamento 2 rimane sempre al di sopra di quella del trattamento 1, confermando quindi una maggiore diffusione di azoto a tutte le profondità indagate. Si nota inoltre che il valore del tenore di azoto per il trattamento 2 (con periodi di diffusione aggiuntivi rispetto al ciclo di riferimento 1) rimane a valori dell'ordine di 1% anche per profondità superiori a 20 µm dalla superficie. I medesimi andamenti si sono riscontrati anche per analoghe prove su titanio grado 2.

In accordo con quanto evidenziato delle precedenti analisi, le osservazioni in microscopia elettronica hanno confermato un maggiore spessore dello strato dei composti TiN/Ti₂N prodotti mediante il trattamento 2 rispetto quanto ottenuto con il trattamento 1 (figura 5).

Nella seguente figura 6 si riportano i profili GDOES di due campioni di titanio grado 2, proposti per valutare l'effetto dello stato iniziale di incrudimento del materiale sulla diffusione dell'azoto durante la nitrurazione. Viene riportato un confronto tra il materiale nitrurato dopo ricottura ed un analogo nitrurato dopo laminazione a freddo. I risultati delle misure di composizione dimostrano che l'effetto dell'incrudimento prima dell'instaurarsi del riassetto della struttura ha un effetto molto limitato, seppure chiaramente misurabile, sulla profondità di nitrurazione ottenibile.

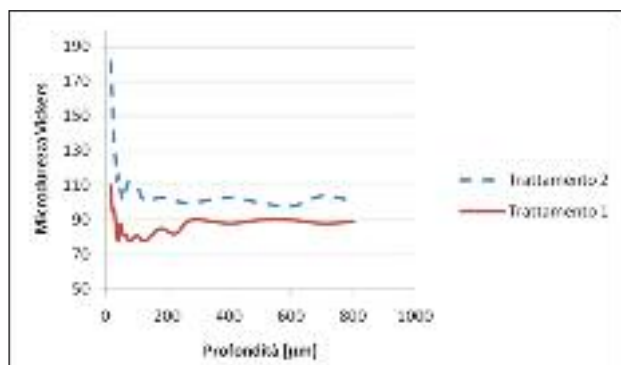


FIG. 3 *Andamento della microdurezza nel titanio commercialmente puro dopo nitrurazione con i cicli di trattamento indicati.*

Microhardness profiles in commercially pure titanium produced by thermo-chemical cycles 1 and 2.

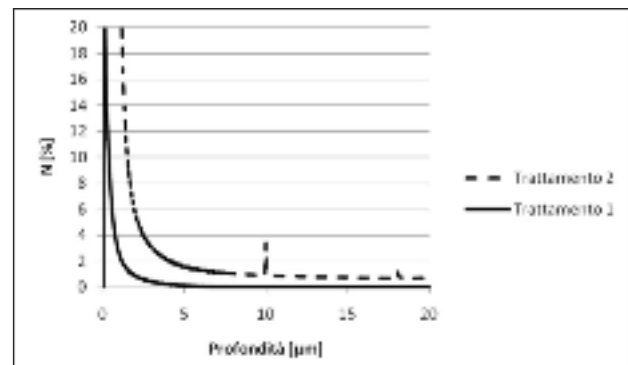


FIG. 4 *Distribuzione di N nello spessore per la lega Ti-6Al-4V dopo nitrurazione con i cicli di trattamento indicati.*

Distribution of N along thickness for the Ti-6Al-4V alloy after the nitriding cycles 1 and 2.

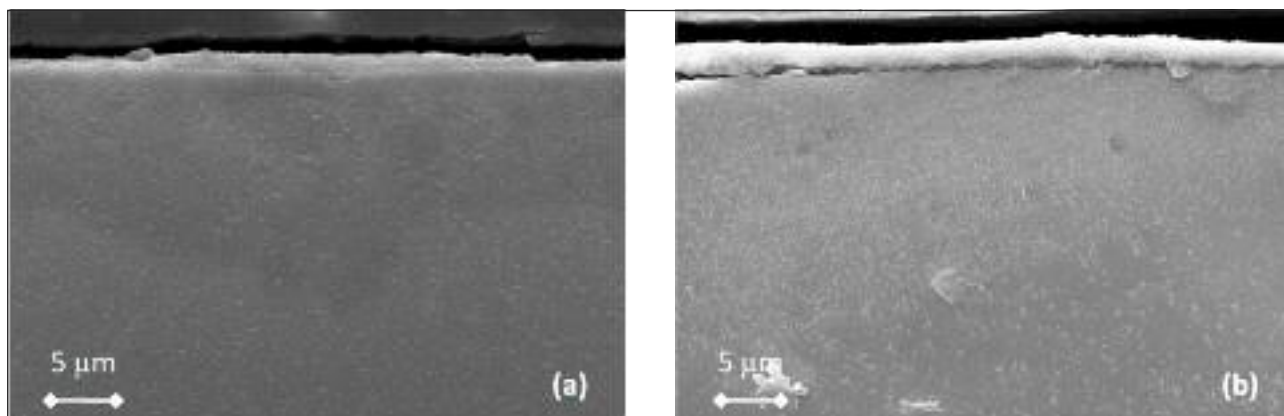


FIG. 5 Micrografie SEM dello strato dei composti su titanio commercialmente puro dopo trattamento 1 (a) e trattamento 2 (b).
SEM micrographs of the compound layer formed on commercially pure titanium after the nitriding cycles 1 (a) and 2 (b).

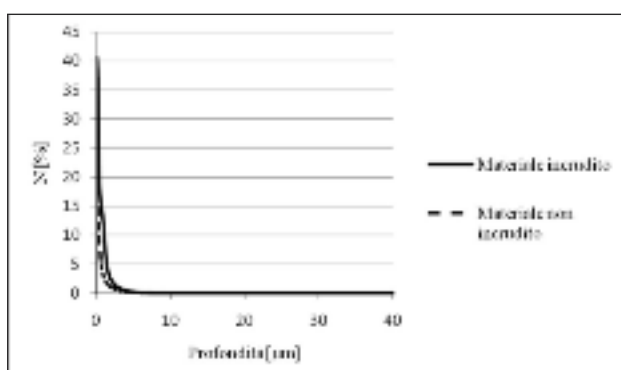


FIG. 6 Confronto tra profili di concentrazione di N per titanio commercialmente puro nello stato inizialmente incrudito e ricotto.

Comparison of the N concentration profiles for commercially pure titanium in workhardened and annealed condition.

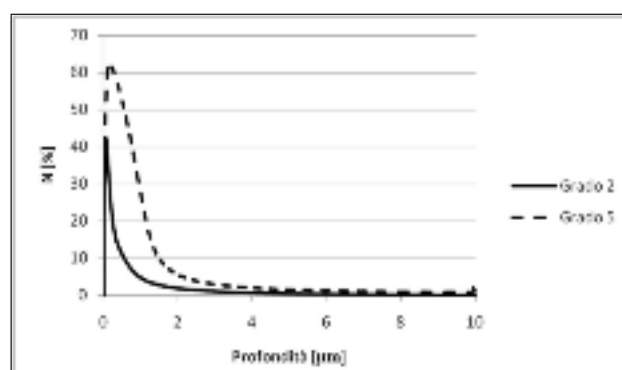


FIG. 7 Profili di concentrazione di N per i materiali sottoposti al trattamento 2.

N concentration profiles of the materials investigated subjected to nitriding cycle 2.

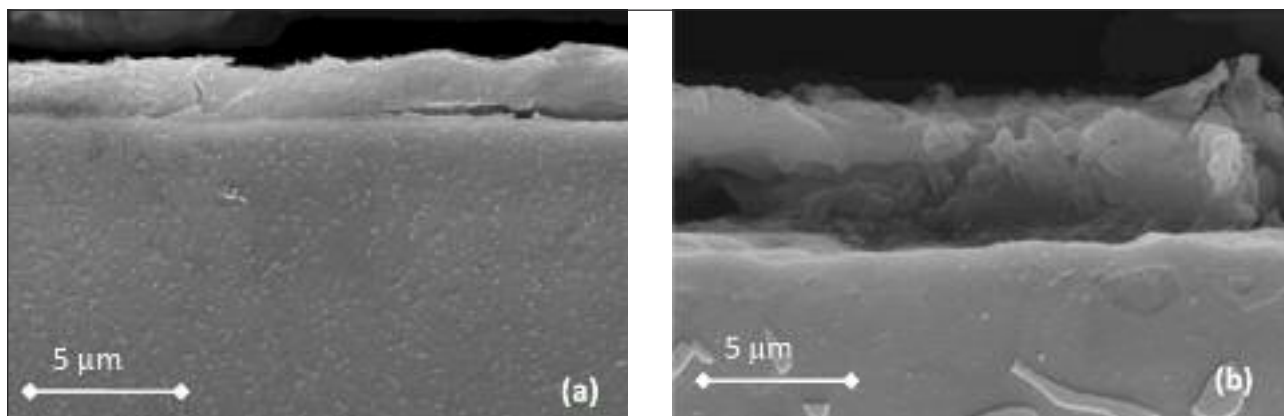


FIG. 8 Micrografie SEM dello strato dei composti per i due materiali sottoposti al trattamento 2: titanio commercialmente puro (a) e lega Ti-6Al-4V (b).

SEM micrographs of the compound layer of the materials investigated subjected to nitriding cycle 2: commercially pure titanium (a) and Ti-6Al-4V alloy (b).

In una seconda fase della ricerca è stata studiata l'influenza della composizione chimica del materiale sull'efficacia del trattamento di nitrurazione attraverso il confronto diretto tra titanio puro e la lega Ti-6Al-4V.

Il grafico in figura 7 riporta le differenze nei profili di azoto dei

due materiali investigati dopo il medesimo trattamento 2 di nitrurazione. Ciò che emerge è un maggiore assorbimento di azoto da parte del titanio grado 5 rispetto al titanio commercialmente puro. Ad ulteriore conferma, si riportano in figura 8 due micrografie SEM rappresentative della struttura dello strato di TiN/Ti₂N.

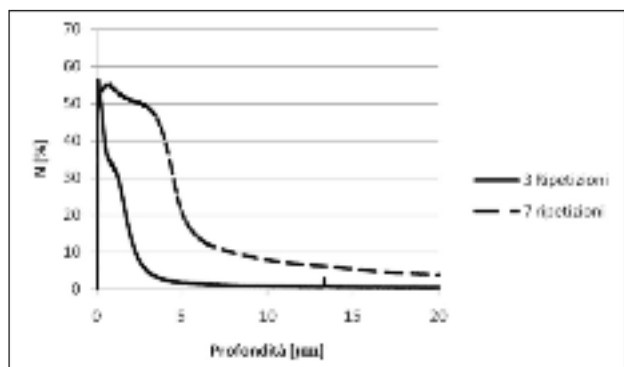


FIG. 9 *Profili di concentrazione di N per la lega Ti-6Al-4V sottoposta ai cicli di nitrurazione 3 e 4.*

N concentration profiles for the Ti-6Al-4V alloy subjected to nitriding cycles 3 and 4.

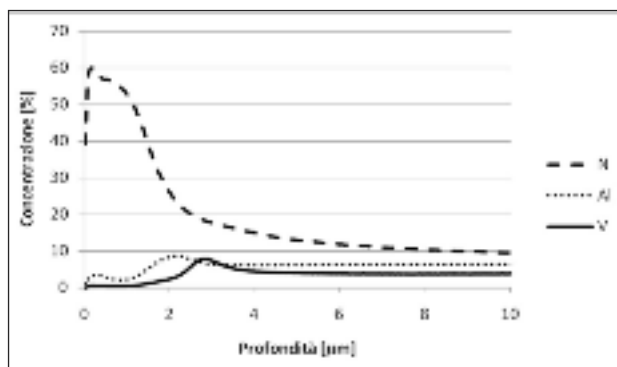


FIG. 10 *Profilo di concentrazione di Al, V e N della lega Ti-6Al-4V sottoposta al ciclo di nitrurazione 4.*

Al, N, and V concentration profiles for the Ti-6Al-4V alloy subjected to nitriding cycle 4.

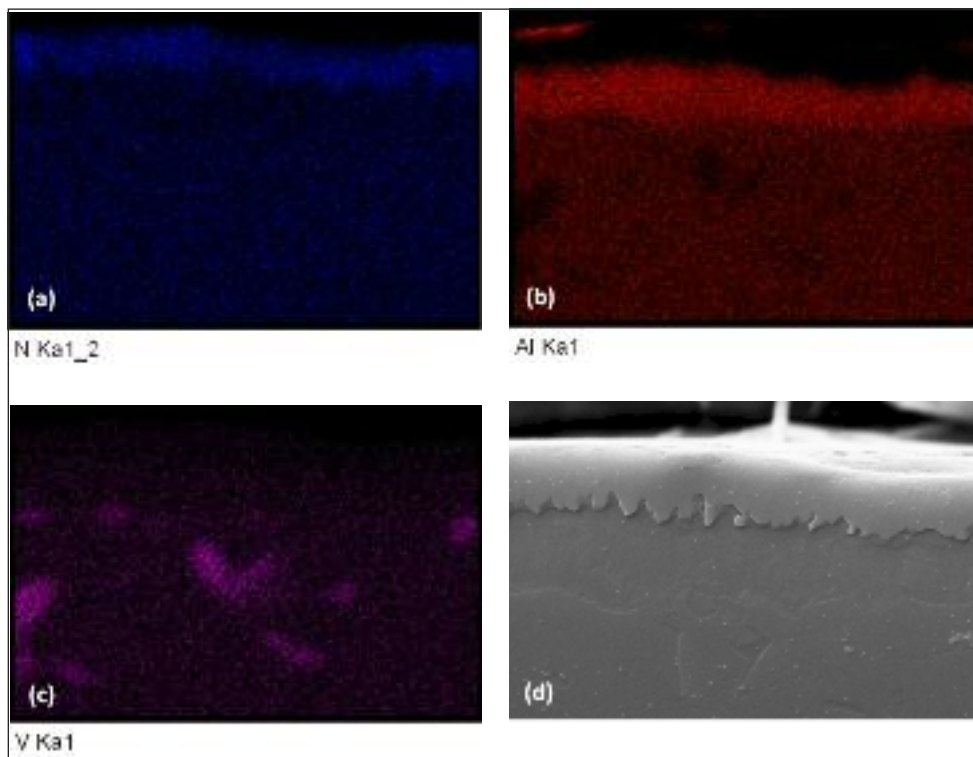
Sono state inoltre ricercate eventuali differenze nei profili di concentrazione di azoto per i cicli 3 e 4, quelli cioè che consistevano nella ripetizione per 3 o 7 volte del ciclo di nitrurazione di riferimento a 730°C, valutando sia l'effetto della periodica rimozione dello strato dei composti mediante sabbiatura, sia quello dei crescenti tempi di trattamento. È emerso dalle analisi che la sabbiatura, eseguita in questo caso con parametri di primo tentativo, aveva un effetto deleterio sulla profondità di nitrurazione, probabilmente a causa dell'eccessiva azione di rimozione degli strati superficiali. Al contrario, come era lecito attendersi, il prolungamento del tempo complessivo di trattamento ha favorito l'arricchimento di azoto in modo significativo, come riportato nei profili di composizione di figura 9. Il grafico mostra che, a fronte di una maggiore permanenza complessiva in atmosfera nitrurante, si registra un significativo aumento nell'assorbimento di azoto da parte del materiale, consentendo quindi una profondità di nitrurazione significativamente maggiore. Infine, per quanto riguarda la distribuzione degli elementi nella lega Ti-6Al-4V all'interno delle regioni influenzate dal tratta-

mento di nitrurazione, si riporta a titolo di esempio il grafico in figura 10, relativo allo stesso trattamento 4, di cui in figura 9 si era analizzata la sola distribuzione dell'azoto. I profili di concentrazione di Al e V confrontati con quello di N mettono ora in evidenza un netto spostamento dei primi due elementi oltre lo strato dei composti TiN/Ti_2N , con la creazione di una zona di arricchimento immediatamente a valle della superficie. Questo effetto è tanto più evidente quanto più spinto è il trattamento di nitrurazione ed è da considerarsi come un aspetto potenzialmente vantaggioso poiché l'accumulo degli elementi alliganti, e quindi il rafforzamento a valle dello strato dei composti, può contribuire a migliorare significativamente il comportamento meccanico e tribologico del materiale.

A conferma delle misure di composizione esposte, la figura 11 riporta una serie di mappe di composizione raccolte mediante microsonda EDS che illustrano la distribuzione preferenziale di Al, V, N in corrispondenza della struttura illustrata. Risulta ben evidente la concentrazione massima di N, Al e V su strati a profondità progressivamente crescente, in accordo con le misure di

FIG. 11
Mappe di composizione EDS per: N (a), Al (b), V (c) raccolte in corrispondenza della regione illustrata in figura (d).

EDS composition maps for: N (a), Al (b), V (c) taken in the region depicted in figure (d).



GDOES. Si evince inoltre che mentre l'arricchimento di Al risulta omogeneamente distribuito su una fascia sottostante lo strato di $\text{TiN}/\text{Ti}_2\text{N}$, rimanendo quindi in soluzione solida, per il V, l'arricchimento si concentra prevalentemente nelle particelle di fase β (figura 11c) disperse nella matrice di $\text{Ti}(\alpha)$.

CONCLUSIONI

Nel presente lavoro sono state analizzate due leghe di titanio sottoposte a trattamenti di nitrurazione ionica differenti al fine di indagare l'influenza sia del materiale trattato sia dei parametri di processo utilizzati.

Come era lecito attendersi i valori maggiori dei profili di microdurezza e dello spessore nitrurato si riscontrano nei campioni sottoposti a trattamenti prolungati. Ugualmente efficaci si sono dimostrati i cicli di diffusione alternati ai periodi di esposizione in atmosfera attiva.

L'incrudimento iniziale del materiale prima della nitrurazione ha un effetto secondario a causa della elevata temperatura di processo utilizzata nella presente indagine che rapidamente promuove la ricristallizzazione della struttura.

L'arricchimento dell'azoto avviene in misura maggiore nella lega di Ti-6Al-4V (grado 5) rispetto al titanio commercialmente puro (grado 2) a parità di condizioni di trattamento.

Nella lega Ti-6Al-4V il trattamento di nitrurazione modifica anche la distribuzione degli elementi alliganti portando ad un accumulo di questi ultimi immediatamente a valle dello strato dei composti.

RINGRAZIAMENTI

Si ringrazia il Sig. Pietro Pellin per la preziosa collaborazione nelle analisi di microscopia elettronica. La presente ricerca è stata svolta nel quadro del progetto "Leghe di titanio a struttura ultrafine, relative lavorazioni e rivestimenti superficiali" finanziato dalla Regione Lombardia sul bando Metadistretti (area Nuovi Materiali).

BIBLIOGRAFIA

- 1 H.C. Man, Z.D. Cui, X.J. Yang, Analysis of laser gas nitrided titanium by X-ray photoelectron spectroscopy, *Applied Surface Science* 199 (2002) 293-302;
- 2 S. Rossi, L. Fedrizzi, T. Bacci, G. Pradelli, Corrosion behaviour of glow discharge nitrided titanium alloys, *Corrosion Science* 45 (2003) 511-529;
- 3 E. Rolinski, G. Sharp, D.F. Cowgill, D.J. Peterman, Ion nitriding of titanium alpha plus beta alloy for fusion reactor applications, *Journal of Nuclear Materials* 252 (1998) 200-208;
- 4 A. Zhecheva, W. Sha, S. Malinob, A. Long, Enhancing the microstructure and properties of titanium alloys through nitriding and

other surface engineering methods, *Surface & Coatings Technology* 200 (2005) 2192-2207;

- 5 Yu. Kh. Akhmadeev, I. M. Goncharenko, Yu. F. Ivanov, N. N. Koval, and P. M. Schanin, Nitriding of Technical-Purity Titanium in Hollow-Cathode Glow Discharge *Technical Physics Letters*, Vol. 31, No. 7, 2005, pp. 548-550;
- 6 Yu. Kh. Akhmadeev, Yu. F. Ivanov, N. N. Koval', I. V. Lopatin, and P. M. Shchanin, Nitriding of VT1-0 Titanium in Low-Pressure Non-Self-Maintained Glow Discharge with the Use of Different Gas Mixtures, *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 2008, Vol. 2, No. 1, pp. 166-170;
- 7 J. Senthil Selvan, K. Subramanian, A. K. Nath, A.K. Gogia, A.K. Balamurugan, S.Rajagopal, Hardness microstructure and surface characterization of laser gas nitrided commercially pure titanium using high power CO₂ laser, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 7 (1998) 647-655;
- 8 R. Boyer, G. Welsch, E.W. Collings, *Materials Properties Handbook: Titanium Alloys*, ASM International (1994), pp 1067-1068.

Abstract

Ion nitriding of a commercially pure titanium alloy and of a Ti-6Al-4V

Keywords:

titanium and titanium alloys, surface treatments, nitriding

Two titanium alloys subjected to ion nitriding were investigated in the present work with the aim of studying the effects of material composition and of nitriding-process parameters. Experimental analyses have been carried out by microstructural observations, microhardness measurements and by compositional profile analyses using the glow-discharge optical emission spectroscopy technique.

The results showed that higher hardness profiles as well as improved enrichment in nitrogen on the surface layers are achieved by prolonged exposure cycles to the active atmosphere or by the alternation of exposure and diffusion cycles, as expected. Nitrogen enrichment occurred to a larger degree in the Ti-6Al-4V (grade 5 Ti) alloy when compared to the commercially pure titanium (grade 2 Ti) treated by the same conditions. Finally, elemental profiles of the Ti-6Al-4V alloy along the sample thickness showed that Al and V accumulated beneath the nitrogen rich surface layer (the $\text{TiN}/\text{Ti}_2\text{N}$ layer) thus generating a significant contribution the improvement in hardness of the sub-surficial layers.