

Formazione e caratterizzazione di leghe superficiali Zr-Ti ottenute per deposizione magnetron sputtering di strati sottili di Zr su Ti e successivo trattamento a fascio elettronico

M.F. Brunella, M. Bestetti, A.B. Markov

La tecnica di bombardamento con fascio pulsato di elettroni a bassa energia ed alta corrente (LEHCPEB Low Energy High Current Pulsed Electron Beam) permette di modificare lo strato superficiale di superfici metalliche, per esempio migliorando le caratteristiche meccaniche e corrosionistiche dei materiali metallici attraverso modificazioni microstrutturali. La tecnica LEHCPEB unita a quella di deposizione fisica da fase vapore permette di realizzare leghe superficiali. Scopo del presente lavoro è la caratterizzazione di leghe Ti-Zr ottenute per deposizione di zirconio con tecnica PVD magnetron sputtering, seguita da trattamento LEHCPEB. Le leghe Ti-Zr sono state studiate mediante diffrazione di raggi X e spettroscopia ottica a scarica a bagliore. Le modifiche morfologiche e di composizione sono state osservate mediante microscopia elettronica a scansione e le caratteristiche meccaniche sono state valutate con prove di microdurezza strumentata.

Parole chiave: titanio e leghe, rivestimenti, trattamenti superficiali, caratterizzazione materiali, diffattometria, microscopia elettronica

INTRODUZIONE

Le leghe binarie Ti-Zr sono oggetto di studio principalmente per applicazioni in campo biomedicale [1, 2, 3] come valido sostituto delle leghe contenenti Al e V. Infatti, benché le leghe Ti6Al4V siano diffusamente impiegate in campo biomedicale, la loro biocompatibilità è considerata minore rispetto a quella del Ti, a causa della tossicità degli ioni di Al e V, mentre risulta generalmente accettato che i composti con lo Zr non diano luogo a effetti tossici locali o sistemici [4]. In anni recenti, sono stati anche effettuati studi sull'ossidazione anodica delle leghe Ti-Zr finalizzati all'ottenimento di leghe superficiali nanostrutturate al fine di migliorarne la biocompatibilità [5] o di studiarne il comportamento come dielettrico per condensatori [6]. In altri ambiti, si è discusso dell'utilizzo di leghe Ti-Zr per sistemi di immagazzinamento di idrogeno [7].

M.F. Brunella, M. Bestetti

Politecnico di Milano, Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica "G. Natta", Via Mancinelli 7, 20131 Milano, Italia

A.B. Markov

- Institute of High Current Electronics RAS, 2/3, Akademicheskoy Ave., Tomsk 634055, Russia

Una tecnica molto interessante per la formazione di leghe superficiali si basa sulla deposizione PVD magnetron sputtering di sottili strati metallici seguita da trattamento con fascio di elettroni di elevata corrente e bassa energia (Low-Energy High-Current Electron Beam, LEHCEB, o per brevità EB) in grado di fondere e miscelare tra loro lo strato deposto e il substrato. Il trattamento con fascio di elettroni di una superficie metallica comporta la fusione e la rapida solidificazione di uno strato, di spessore fino a circa una decina di micrometri, e conseguente riduzione della rugosità e del contenuto di impurezze nello strato superficiale. Il trattamento EB si è rivelato interessante per l'ottenimento di superfici lisce, anche nel caso di manufatti con forme complesse, con aumentata resistenza all'usura e alla corrosione. Lo stesso trattamento, applicato dopo la deposizione di film metallici, ad esempio con tecniche di deposizione fisica da fase vapore, consente di ottenere leghe per miscelazione in fase liquida del substrato e degli strati depositati, riducendo i problemi di scarsa adesione del rivestimento e la sua seguente delaminazione. Le tecniche EB e PVD + EB sono impiegate per aumentare la resistenza ad usura di acciai super rapidi e per inserti di WC-Co e WC-TiC-Co, nel trattamento di leghe per impianti dentali Ti6Al4V e 61Co31Cr6Mo, nella realizzazione di leghe superficiali di vario tipo [8], nel controllo del comportamento a corrosione degli acciai e delle leghe di magnesio [9, 10].

Energia degli elettroni, keV	20
Durata dell'impulso, μ s	2 - 4
Densità di corrente del fascio, A/cm ²	100-500
Densità di energia del fascio, J/cm ²	2 - 6
Densità di potenza del fascio, W/cm ²	$\sim 10^6$
Frequenza di ripetizione degli impulsi, Hz	0,2
Diametro del fascio, cm	8 - 10

Tab. 1 - Parametri utilizzati nelle prove di irradiazione con fascio di elettroni

Tab. 1 - Operating parameters used in the electron beam experiments.

Una descrizione dettagliata della configurazione della sorgente a fascio di elettroni e degli aspetti fondamentali sulla generazione e l'impiego di fasci di elettroni è riportata in letteratura [11].

Il presente lavoro è uno studio sulla possibilità di ottenere mediante tale tecnica (PVD + EB) leghe superficiali Ti-Zr su substrato di titanio. Le diverse leghe Ti-Zr, ottenute variando i parametri di deposizione e di trattamento con fascio di elettroni, sono state analizzate mediante SEM, XRD, GDO-ES e indentazione strumentata.

METODOLOGIA SPERIMENTALE

Materiale e trattamenti

Il materiale utilizzato per le prove è titanio grado I, la cui composizione nominale (valori massimi) è 0,18% O; 0,03% N; 0,1% C, 0,2% Fe e resto titanio. Da una lastra di 1,5 mm di spessore sono stati ricavati n°20 dischi di 45 mm di diametro, lucidati in rotoburatto, lavati e quindi trattati con cicli PVD + EB. I valori medi iniziali di rugosità aritmetica e microdurezza Vickers (50 mN, 10 s) dei dischi di titanio sono $R_a 0,212 \pm 0,03 \mu\text{m}$ e $HV 226,2 \pm 10,5$. Prima della deposizione i dischi di titanio sono stati sottoposti a sgrassaggio in acetone.

Per le prove di irradiazione è stata utilizzata l'apparecchiatura RITM con catodo ad emissione esplosiva in grado di emettere un fascio di elettroni a bassa energia ed elevata corrente (Low-Energy High-Current Electron Beam, LEHCEB) in una regione di plasma ad una pressione di argon di 0,03 Pa. L'apparecchiatura RITM genera un fascio del diametro di circa 10 cm, che ne permette l'impiego

in svariate applicazioni industriali. I parametri del fascio sono tali da indurre la fusione della superficie (massima profondità da 1 a 5 μm). I parametri del fascio di elettroni utilizzati negli esperimenti descritti nel presente articolo sono riassunti in Tabella 1 [11].

L'apparecchiatura RITM è dotata di un sistema di deposizione magnetron sputtering che permette la formazione di leghe superficiali dello spessore desiderato. Il processo di formazione della lega superficiale consiste nella deposizione di un film di metallo seguita dalla miscelazione in fase liquida del materiale costituente il film e il materiale del substrato per mezzo della tecnica LEHCEB, in un singolo ciclo di vuoto.

Lo spessore della lega risultante può essere controllato in un intervallo compreso tra i decimi di micrometri e alcuni micrometri. Nel caso delle leghe Ti-Zr in esame, lo spessore del film di zirconio deposto è stato di 0,05, 0,1, 0,25, e 0,5 μm ed i cicli di deposizione e irradiazione LEHCEB sono stati, rispettivamente, pari a 10, 5, 2 e 1. Il numero di impulsi di irradiazione è stato di 3 oppure 10.

Prima della deposizione di zirconio, nello stesso ciclo di vuoto, ogni disco di titanio è stato irradiato con fascio di elettroni (EB(30;20) = irradiazione con 30 impulsi da 20 keV). Scopo di tale pretrattamento è stato quello di decontaminare e omogeneizzare la superficie prima della deposizione per evitare la delaminazione degli strati depositi [12]. In Tabella 2 sono elencati i campioni e i trattamenti a cui sono stati sottoposti. Il campione I2 costituisce il riferimento di titanio trattato EB. La dicitura, ad esempio, $10 \times [M(0,05)+EB(3;20)]$ significa 10 cicli composti da deposizione PVD di 0,05 μm di Zr, seguita da 3 impulsi di elettroni da 20 keV. Ogni disco con la lega Ti-Zr di superficie è stato quindi tagliato in quattro settori, uno dei quali è stato utilizzato per le caratterizzazioni.

RISULTATI E DISCUSSIONE

Microdurezza superficiale

Le prove di microindentazione, effettuate su tutti i campioni, compreso il titanio tal quale, sono state effettuate a diversi carichi ($F = 10, 25, 50, 100, 150, 250$ e 500 mN). Il grafico di Fig. 1 mostra che i valori di microdurezza del titanio trattato a fascio elettronico sono maggiori di quelli del titanio tal quale e convergono con questi ad un valore asintotico di circa 180 HV. Questo risultato è in accordo con le osservazioni di Zhang et al. [13, 14] i quali affermano che la regione superficiale fusa e risolidificata è costituita da grani ultrafini di una fase che

Campione	Pretrattamento Ti EB(30,20)	Cicli deposizione PVD Zr + trattamento EB
		N. cicli (PVD+EB)
I2	X	—
II4, III4	X	$10 \times [M(0,05)+EB(3;20)]$
V2, V3	X	$5 \times [M(0,1)+EB(3;20)]$
II1, II2	X	$2 \times [M(0,25)+EB(3;20)]$
VI2, VI3	X	$1 \times [M(0,5)+EB(3;20)]$
III2, III3	X	$10 \times [M(0,05)+EB(10;20)]$
VII3, IX3	X	$5 \times [M(0,1)+EB(10;20)]$
VII1	X	$2 \times [M(0,25)+EB(10;20)]$
VI4, VII4	X	$1 \times [M(0,5)+EB(10;20)]$

Tab. 2 - Campioni utilizzati per la caratterizzazione

Tab. 2 - List of samples.

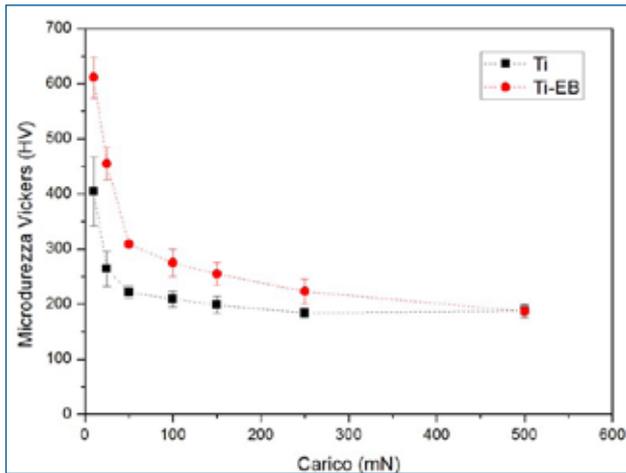


Fig. 1 - Microdurezza Vickers (ISO 14577) dei campioni di titanio, tal quale (Ti) e trattato con fascio elettronico (Ti-EB = I2).

Fig. 1 - Vickers microhardness (ISO 14577) of the titanium samples, as received (Ti) and electron beam treated (Ti-EB = I2).

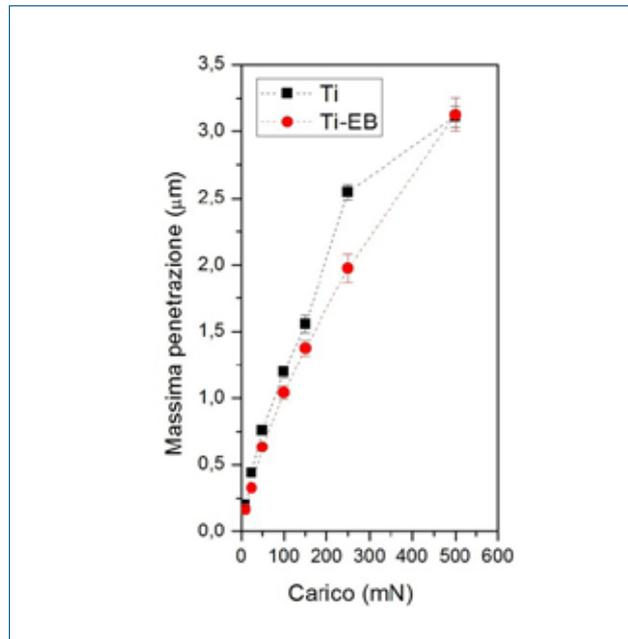


Fig. 2 - Andamento della massima penetrazione in funzione del carico applicato dei campioni di titanio tal quale (Ti) e trattato con fascio elettronico (Ti-EB = I2).

Fig. 2 - Penetration depth as a function of applied load of the titanium samples, as received (Ti) and electron beam treated (Ti-EB = I2).

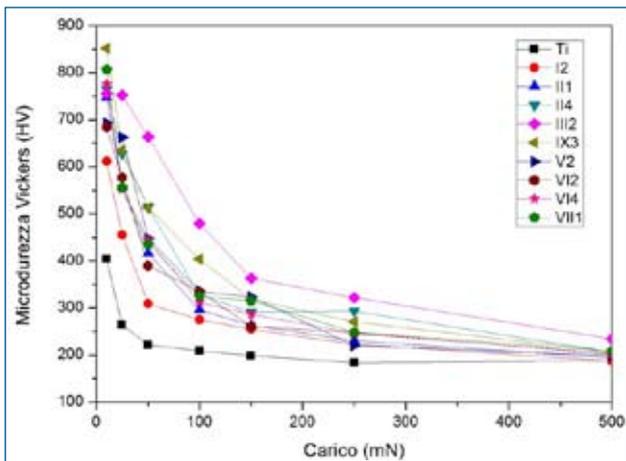


Fig. 3 - Microdurezza Vickers (ISO 14577) dei campioni Ti, Ti-EB (I2), II1, II4, III2, IX3, V2, VI2, VI4 e VII1 al variare del carico applicato.

Fig. 3 - Vickers microhardness as a function of applied load (ISO 14577) of samples Ti, Ti-EB (I2), II1, II4, III2, IX3, V2, VI2, VI4 and VII1.

ha subito una trasformazione martensitica e che causa un aumento della durezza.

In Fig. 2 è mostrato l'andamento della massima penetrazione dell'indentatore in funzione del carico applicato. La massima penetrazione raggiunta dall'indentatore fornisce una misura indiretta del volume deformato e, nel caso considerato, risulta pari a circa 3 μm, al carico di 500 mN. Dato che per questo valore del carico i valori di durezza del Ti trattato EB convergono a quelli del Ti tal quale, si può ritenere che lo spessore dello strato trattato sia maggiore o uguale a 3 μm. Dalla letteratura sull'argomento si ricava che, utilizzando parametri del fascio di elettroni simili (tensione di accelerazione 25,2 kV, densità di corrente 10²-10³ A/cm², durata dell'impulso ~1,5 μs, ripetizio-

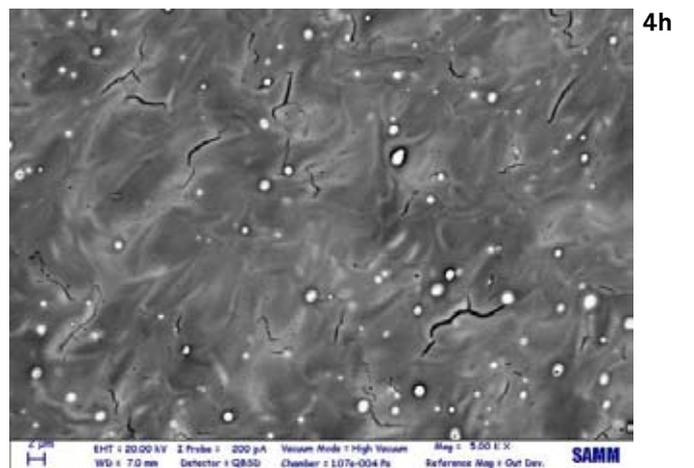
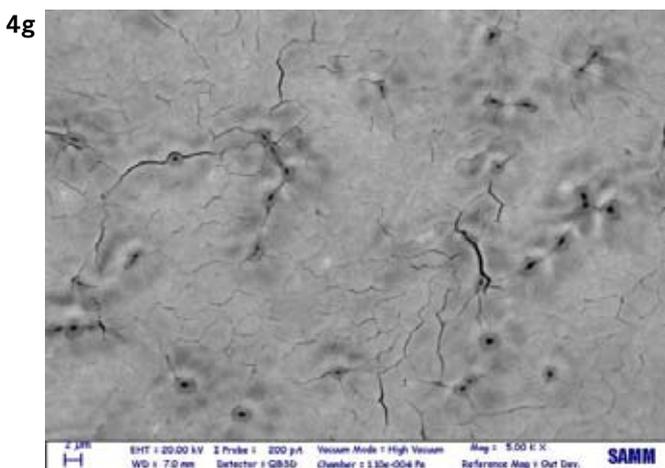
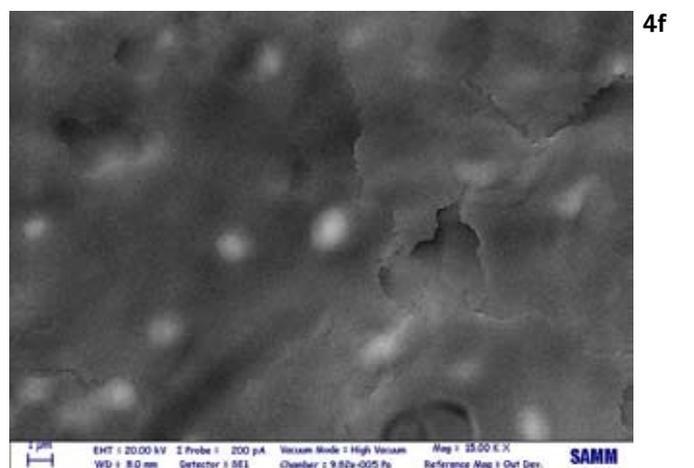
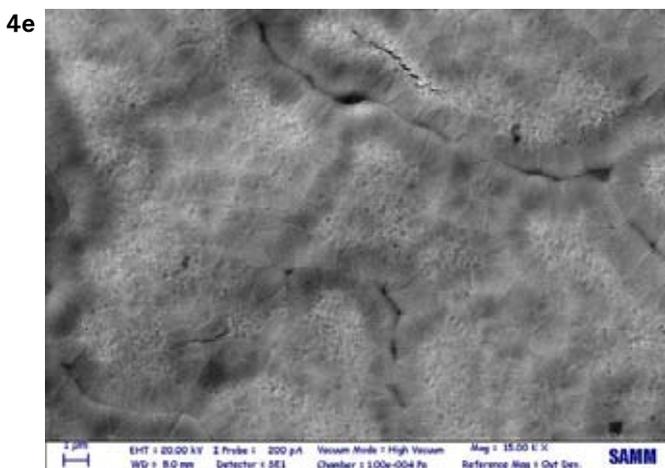
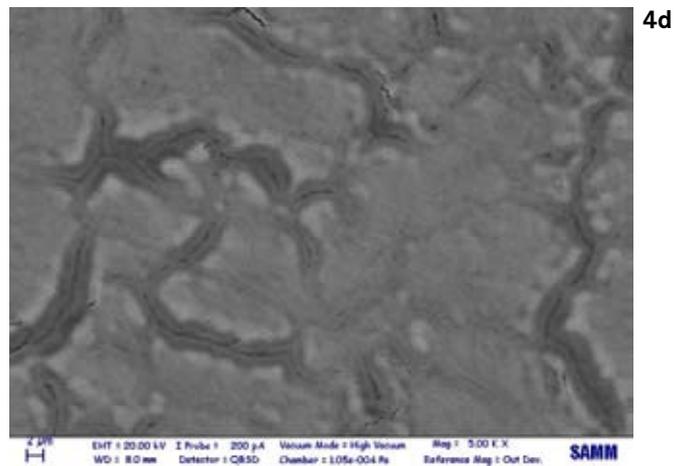
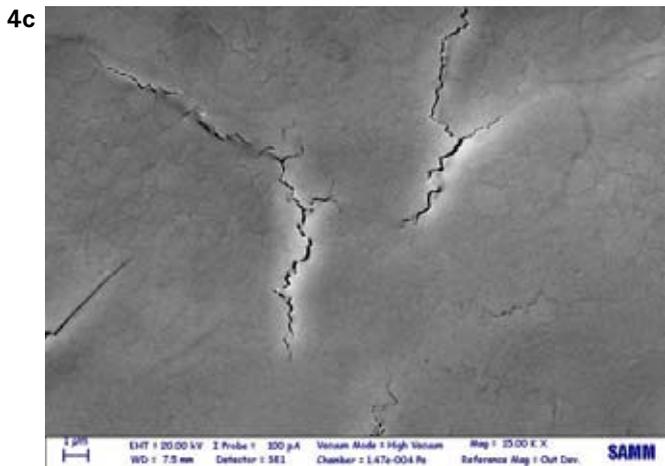
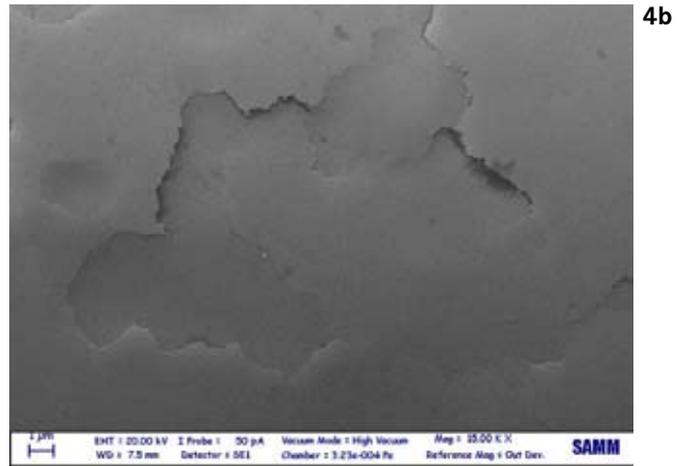
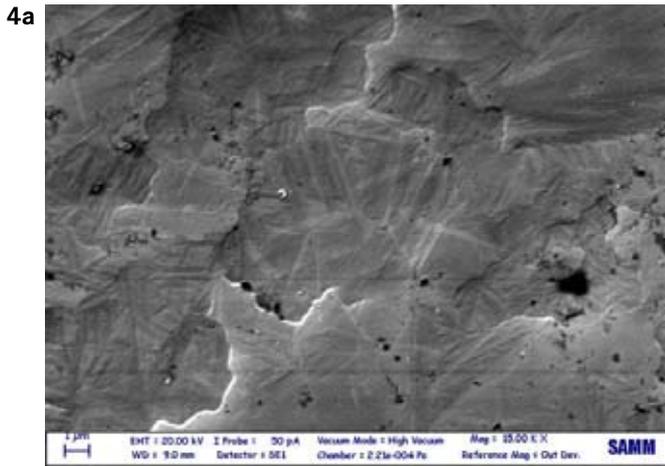
ni dell'impulso 15 - 20), la regione del titanio che subisce fusione e risolidificazione ha uno spessore di circa 4,4 μm [13]. In Fig. 3 sono riportate le curve di microdurezza Vickers in funzione del carico applicato per alcuni campioni di lega Ti-Zr. La presenza di zirconio in lega fa aumentare la microdurezza a bassi carichi in modo sostanziale rispetto al titanio tal quale ed al titanio trattato EB. Nel caso del campione III2 la microdurezza si mantiene elevata anche per alti carichi (maggiori profondità) e questo è in accordo con l'andamento del profilo di concentrazione dello zirconio (vedi Fig. 14) che si mantiene elevato nello spessore del materiale.

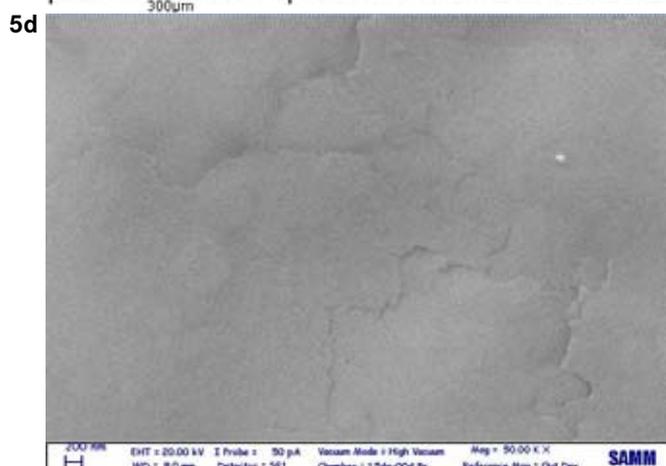
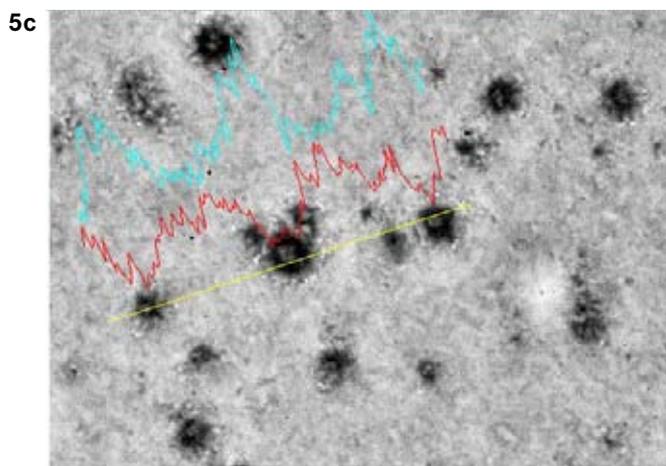
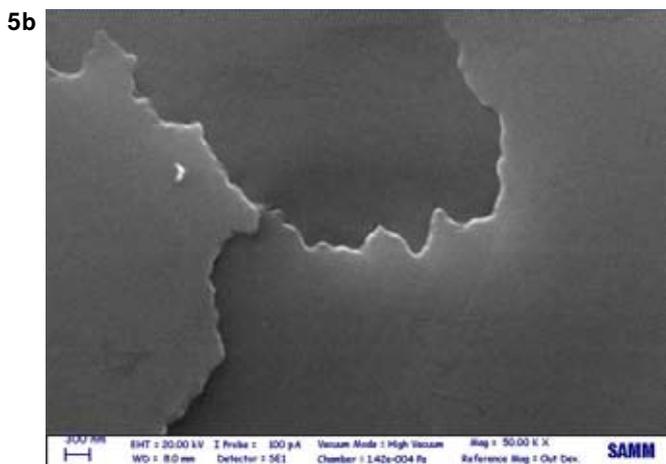
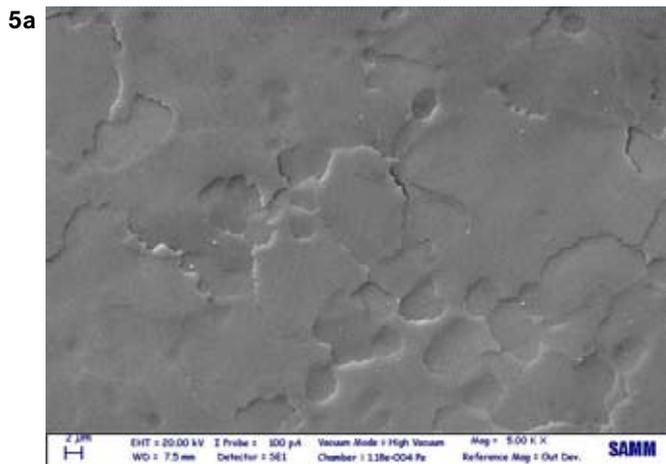
Caratterizzazione morfologica e composizionale

I campioni I2, II4, V2, II1, VI2, III2, VII3, VII1 e VI4 sono stati osservati al microscopio elettronico a scansione (SEM) ZEISS EVO 50VP sulla superficie trattata e analizzati con spettrometro EDS.

La superficie del campione di titanio dopo trattamento EB presenta una microstruttura a grani lamellari, di dimensione dell'ordine dei 20 μm, con una substruttura aciculare caratteristica della formazione di martensite (Fig. 4a), come osservato anche da altri autori [13,14]. Si nota una contaminazione abbastanza diffusa, ma superficiale, di carbonio.

La substruttura aciculare non è più visibile nei campioni con il deposito di Zr trattato EB. I grani, nei quali, dall'osservazione SEM, non sono identificabili substrutture, mantengono sempre una forma a lamelle sovrapposte, ma hanno dimensioni anche molto differenti da pochi micrometri fino a 30-40 μm.





La morfologia della superficie e la distribuzione dello Zr variano anche significativamente da campione a campione e, in un paio di casi, anche sullo stesso campione.

Campione II4. La superficie del campione II4 è caratterizzata da grani lamellari grossolani di dimensioni poco più grandi di quelle del campione di titanio (circa 30-40 μm) (Fig. 4b), in cui non si identifica più la struttura aciculare. La composizione è piuttosto omogenea su tutta la superficie: sono state individuate difettosità isolate, caratterizzate da un tenore di Zr molto basso rispetto alla restante superficie.

Campione V2. Nello strato depositato e trattato sono presenti molte cricche dall'andamento prevalentemente intergranulare. Lo Zr è distribuito mediamente in modo abbastanza omogeneo. Ad alti ingrandimenti è possibile vedere una struttura a grani molto fini (Fig. 4c). Come nel caso del campione II4 sono state riscontrate difettosità, a forma di cratere, di diametro attorno ai 100 μm, arricchite in Zr rispetto alla restante superficie o, viceversa, quasi totalmente prive di Zr.

Campione II1. Si notano piccole cricche anche sulla superficie di questo campione. Vi è una considerevole differenza morfologica e di composizione tra la zona più vicina al centro del disco e quella verso il bordo. Nell'area vicina al bordo si notano isole ricche in Zr (chiare nelle immagini ottenute con elettroni retrodiffusi Fig. 4d), di aspetto poroso, contornate da strisce ricche in Ti all'interno delle quali si notano piccole fessure. Ad alti ingrandimenti si identifica una substruttura a grani fini che, a partire dalle fessure o dal centro delle strisce, assumono una forma leggermente allungata verso il centro delle isole (Fig. 4e). L'area più vicina al centro del disco mantiene una struttura a grani lamellari grossolani con una puntinatura diffusa di particelle a forma globulare di Zr (Fig. 4f). Mediamente la zona più vicina al centro ha un contenuto di Zr minore rispetto a quella della periferia del campione.

Campione VI2. Si notano molti difetti, sempre a forma di cratere, di composizione variabile. Un dualismo di morfologia e composizione simile a quello osservato sul campione II1 si nota anche in questo caso, ma le aree sono invertite, ovvero la zona con la distribuzione di particelle globulari di Zr è verso il bordo e la zona con maggiore contenuto di Zr verso il centro del campione. Inoltre, in quest'ultima

Fig. 4 - Immagini SEM della superficie dei campioni: a) I2; b) II4; c) V2; d) II1, BSE; e) II1; f) II1; g) VI2, BSE; h) VI2, BSE

Fig. 4 - Surface SEM images of the samples: a) I2; b) II4; c) V2; d) II1, BSE; e) II1; f) II1; g) VI2, BSE; h) VI2, BSE

Fig. 5 - Immagini SEM della superficie dei campioni: a) VII3; b) VII1; c) IV4, immagine BSE con profili di concentrazione di Zr (rosso) e Ti (azzurro); d) IV4.

Fig. 5 - Surface SEM images of the samples: a) VII3; b) VII1; c) IV4, BSE image with Zr (red) and Ti (blue) depth profiles; d) IV4.

area, le fasce impoverite in Zr sono ridotte a piccoli “occhielli” (Fig. 4g) che, ad alti ingrandimenti, risultano avere una leggera depressione al centro. I grani sono fini, ma di maggiori dimensioni rispetto al campione II1, e si nota una rete di cricche intergranulari.

Anche la morfologia dell’area più ricca in Ti è differente rispetto alla corrispondente nel campione II1, le particelle globulari di Zr emergono in superficie e i grani mostrano una sorta di corrugamento legato ad una distribuzione di Zr ad “onde” (Fig. 4h, immagine da elettroni retrodiffusi). Nei campioni in cui gli strati di Zr sono stati depositati con la stessa sequenza, ma l’irraggiamento dopo deposizione è stato condotto con un numero maggiore di impulsi (10 anziché 3), si nota una migliore omogeneizzazione della composizione superficiale. I grani grossolani (20-30 μm) sono sempre disposti a lamelle sovrapposte (Fig. 5a,b) e tale effetto appare più marcato rispetto ai campioni trattati con un numero di impulsi minore, tranne che nel campione in cui la deposizione dello Zr è avvenuta in un unico strato (Fig. 5d). Su questo campione è stata riscontrata anche la maggiore difettosità, costituita da numerosi piccoli crateri impoveriti di Zr rispetto alla restante superficie (Fig. 5c).

Sezioni metallografiche

Le sezioni dei campioni I2, II1, VI2, III2 e VI4 sono state preparate metallograficamente per l’osservazione al microscopio. Lo spessore dello strato modificato del Ti trattato EB è risultato non omogeneo con valori compresi tra 3 e 5 μm (Fig. 6), in linea con quanto ricavato indirettamente dalle misure di durezza e dai dati di letteratura.

Anche gli spessori dei campioni di lega Ti-Zr, misurati dai profili di concentrazione degli elementi mediante tecnica EDS, confermano quanto ricavato dalle analisi GDOES. È stato inoltre notato che le disomogeneità di composizione rilevate in superficie sono visibili anche in sezione. Ad esempio, la distribuzione dello zirconio nello spessore della lega superficiale sulla sezione del campione II2 (non riportata) riproduce la medesima distribuzione a macchie osservata sulla superficie.

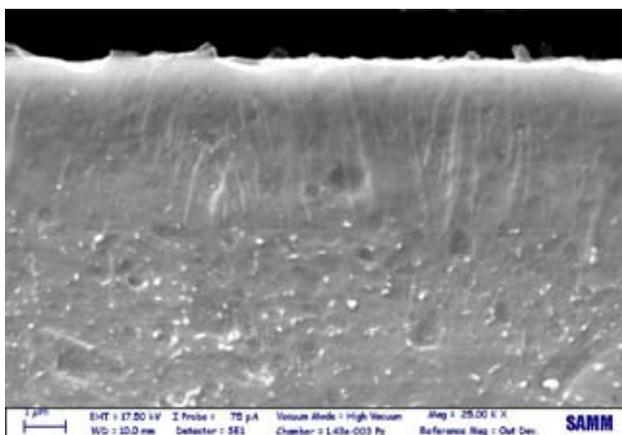


Fig. 6 - Immagine SEM della sezione del campione I2 (Ti-EB).

Fig. 6 - SEM image of the cross section of sample I2 (Ti-EB).

Struttura cristallina

L’identificazione delle fasi presenti sulla superficie è stata condotta mediante diffrattometria di raggi X ad angolo radente (GIXRD), con goniometro Philips PW3020, fissando l’angolo di incidenza $\omega = 1^\circ$, in modo da mantenere la penetrazione dei raggi X entro i primi micrometri.

L’analisi è stata inizialmente effettuata sui campioni di titanio tal quale e trattato a fascio elettronico. In Fig. 7 sono mostrati gli spettri ($2\theta = 30^\circ - 90^\circ$) di diffrazione di raggi X dei due campioni. Si osserva che dopo trattamento con fa-

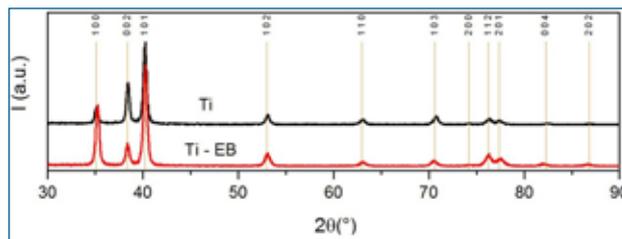


Fig. 7 - Spettro di diffrazione di raggi X dei campioni di titanio grado I, tal quale (Ti) e trattato con fascio elettronico (Ti-EB).

Fig. 7 - XRD pattern of the titanium grade I samples, as received (Ti) and electron beam treated (Ti-EB).

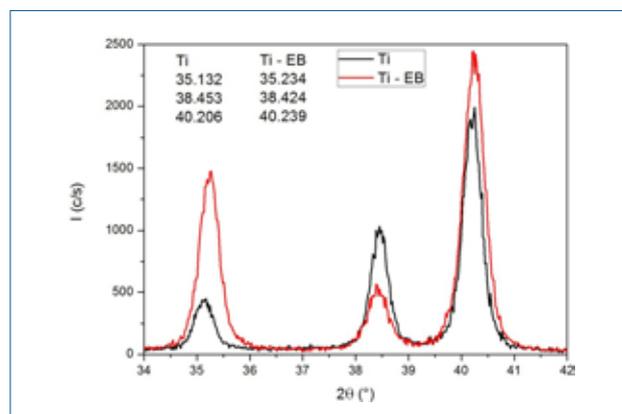


Fig. 8 - Spettro di diffrazione di raggi X dei campioni di titanio grado I, tal quale (Ti) e trattato con fascio elettronico (Ti-EB). Intervallo angolare $2\theta = 34 - 42^\circ$.

Fig. 9 - XRD pattern of the titanium grade I samples, as received (Ti) and electron beam treated (Ti-EB). Angular range $2\theta = 34 - 42^\circ$.

scio elettronico la struttura è sempre esagonale compatta (hcp), ma le intensità relative dei picchi principali cambiano passando da Ti a Ti-EB e questo è compatibile con una differente tessitura cristallografica sulla superficie, come anche altri autori hanno rilevato [8].

In Fig. 8 è mostrata la porzione di spettro compresa tra 34° e 42° per i due campioni. Dall’analisi delle posizioni angolari dei picchi principali risulta che i parametri reticolari per la struttura hcp del titanio tal quale sono $a = 2.947 \text{ \AA}$ e $c = 4.678 \text{ \AA}$ ($c/a = 1.587$), mentre quelli del titanio

trattato sono $a = 2.941 \text{ \AA}$ e $c = 4.683 \text{ \AA}$ ($c/a = 1.592$). Le differenze sono troppo piccole per poterle attribuire a strutture differenti, quanto piuttosto all'incertezza insita nella misura.

Nelle due Figure 9 e 10 è riportata la visione sinottica degli spettri di diffrazione di tutti i campioni con trattamento completo: deposizione di Zr e trattamento EB. Come si può notare, per alcuni campioni, trattati nominalmente in maniera identica, vi sono delle diversità sostanziali negli spettri XRD. Queste differenze, come pure quelle morfologiche e composizionali riscontrate su porzioni dello stesso campione, potrebbero essere dovute alla non uniforme deposizione di zirconio via magnetron sputtering, oppure a disomogenità del trattamento con fascio di elettroni, e in entrambi i casi si tratta di ipotesi da verificare con ulteriori indagini.

Analizzando gli spettri di diffrazione di raggi X dei campioni non è stato possibile attribuire i picchi ad una struttura hcp. Tuttavia, l'analisi della letteratura mette in evidenza come la fase prevalente che si forma a seguito del rapido raffreddamento da lega solida di tipo cubico a corpo centrato (β), oppure da lega liquida, sia quella hcp. Ad esempio, l'analisi della trasformazione martensitica nelle leghe binarie Ti-Zr è stata studiata da Banerjee e Krishnan [15]. Essi hanno osservato che in seguito a raffreddamento rapido delle soluzioni solide cubiche a corpo centrato (β) si ottengono, per trasformazione martensitica, delle leghe nelle quali non si ha più traccia di fase β . L'analisi di diffrazione di raggi X, da essi condotta, ha rivelato che le leghe temprate sono composte dalla sola fase hcp (α') e che non c'è evidenza della presenza di fase β residua. Gli autori hanno osservato che questo è in contrasto con quanto riportato da Duwez [16], il quale ha mostrato che, nel caso di leghe Ti-Zr con $\text{Ti} > 6,7 \text{ \% at.}$, è possibile che della fase β permanga dopo tempra, unitamente alla fase α . Secondo lo studio di Hatt e Williams [17] la presenza di fase β negli esperimenti di Duwez è da attribuire al contenuto di impurezze nella lega, quali ossigeno e azoto, che favoriscono il trattenimento, dopo tempra, della fase cubica a corpo centrato anche bassa temperatura.

In uno studio più recente condotto da Nagase et al. [18] sono riportati i risultati della preparazione di fili in lega Ti-Zr ($\text{Ti}_{100-x}\text{Zr}_x$, con $x = 10, 20, 40, 50, 60$ e 80 \% at.). Gli autori hanno utilizzato Ti e Zr con purezza $> 99,9\%$ per preparare le leghe fuse con cui hanno ottenuto, per rapida solidificazione, fili con struttura cristallina hcp. Gli spettri di Nagase et al. sono attribuibili alla struttura hcp, tuttavia rimangono alcuni picchi ($2\theta \approx 54^\circ$ e 68°) non indicizzati che sono stati riscontrati anche nel presente lavoro e sono di difficile interpretazione.

La formazione di strutture di tipo hcp è riportata anche da Zhao et al. in uno studio sulle leghe Ti-30Zr-xMo per usi biomedicali [19]. Le leghe sono state preparate partendo da Ti con purezza $99,7\%$ e Zr con purezza $99,6\%$. Analogamente, Li et al. utilizzando elementi di elevata purezza hanno ottenuto leghe Ti-Zr che, dopo omogeneizzazione ad alta temperatura e tempra, avevano una struttura hcp [20]. Risultato simile è stato ottenuto da Hu et al. per leghe Ti-10Zr [21].

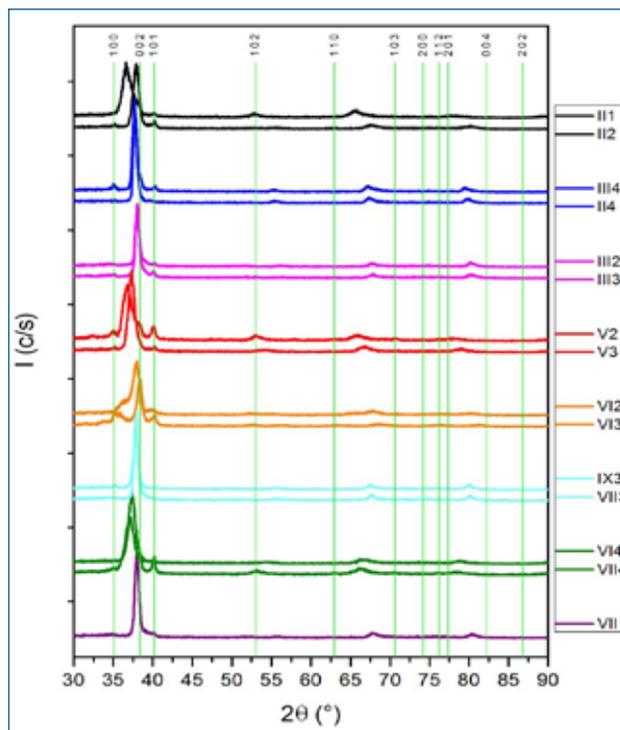


Fig. 9 - Spettri di diffrazione di raggi X dei campioni di lega Ti-Zr. In verde sono riportate le posizioni angolari del titanio hcp.

Fig. 9 - XRD patterns of the alloy samples Ti-Zr. Green lines refer to the angular positions of titanium hcp.

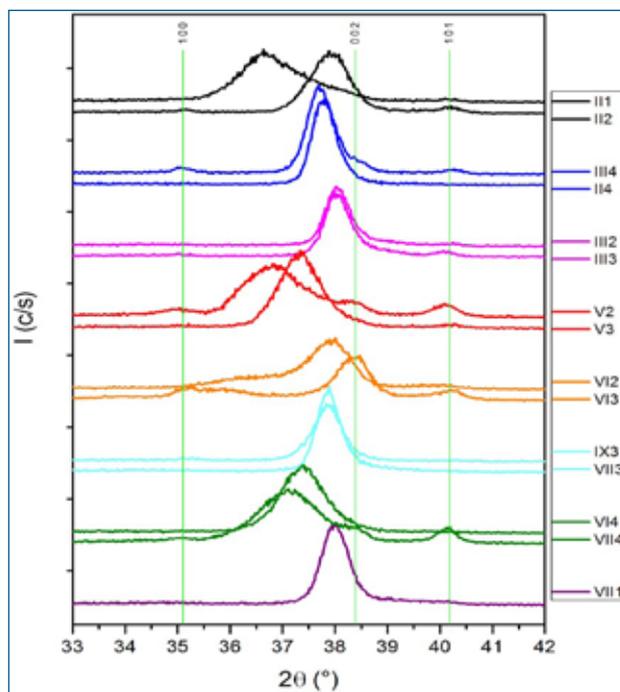


Fig. 10 - Spettri di diffrazione di raggi X dei campioni di lega Ti-Zr. Intervallo angolare $2\theta = 33 - 42^\circ$. In verde sono riportate le posizioni angolari del titanio hcp.

Fig. 10 - XRD patterns of the alloy samples Ti-Zr. Angular range $2\theta = 33 - 42^\circ$. Green lines refer to the angular positions of titanium hcp.

Periodo	Metalli d							
4°	Ti: -	V: 15	Cr: 7	Mn: 6	Fe: 5	Co: 7	Ni: 8	Cu: 11
5°	Zr: -	Nb: 23	Mo: 5	Tc: -	Ru: 33	Rh: 4	Pd: 11	Ag: -
6°	Hf: -	Ta: 35	W: 10	Re: 5	Os: 3	Ir: 3	Pt: 7	Au: -

Tab. 3 - Minima concentrazione dell'elemento alligante X per la completa stabilizzazione della fase β nelle leghe binarie Ti-X con metalli d dei periodi 4°, 5° e 6° (X in % at).

Tab. 3 - Minimum concentration of the alloying element X necessary for the complete stabilization of the β phase in the binary Ti-X alloys with d-metals of the 4, 5 and 6 periods (X in at. %).

Periodo	Metalli d							
4°	Ti: -	V: 4,2	Cr: 4,1	Mn: 4,2	Fe: 4,2	Co: 4,4	Ni: 4,5	Cu: 4,8
5°	Zr: -	Nb: 4,2	Mo: 4,1	Tc: -	Ru: 5,3	Rh: 4,2	Pd: 4,7	Ag: -
6°	Hf: -	Ta: 4,4	W: 4,2	Re: 4,2	Os: 4,1	Ir: 4,2	Pt: 4,4	Au: -

Tab. 4 - Rapporto (e/a) corrispondente alla minima concentrazione dell'elemento alligante X per la completa stabilizzazione della fase β nelle leghe binarie Ti-X con metalli d dei periodi 4°, 5° e 6° (X in % at).

Tab. 4 - Ratio (e/a) corresponding to the minimum concentration of the alloying element X necessary for the complete stabilization of the β phase in the binary Ti-X alloys with d-metals of the 4, 5 and 6 periods (X in at. %).

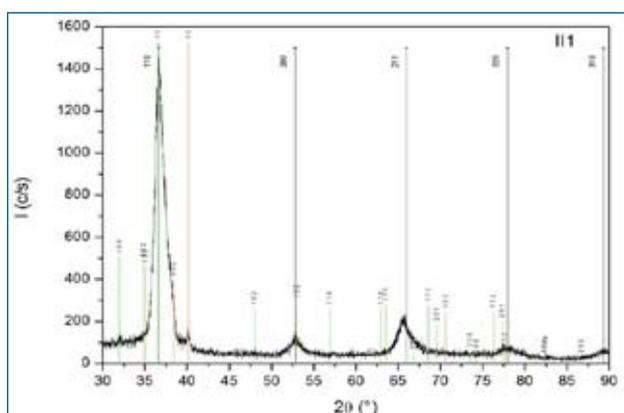


Fig. 11 - Spettro XRD del campione II1. In arancione le posizioni del titanio, in verde le posizioni dello zirconio. In nero le posizioni angolari dei piani bcc ($a = 3,465 \text{ \AA}$).

Fig. 11 - XRD pattern of the sample II1. Orange lines refer to titanium, green lines to zirconium. Black lines refer to the angular positions of bcc planes ($a = 3.465 \text{ \AA}$).

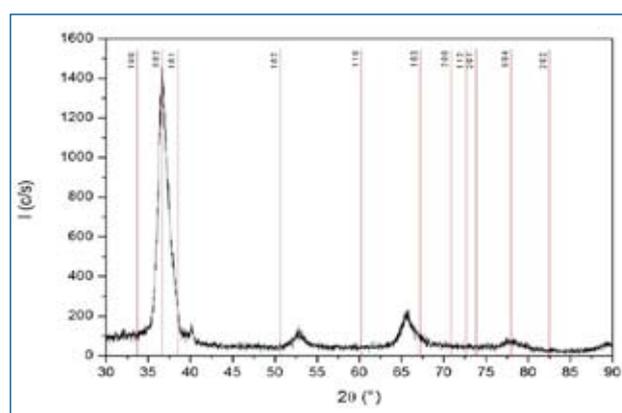


Fig. 12 - Spettro XRD del campione II1. In rosso le posizioni angolari dei piani hcp ($a = 3,070 \text{ \AA}$ e $c = 4,900 \text{ \AA}$).

Fig. 12 - XRD pattern of the sample II1. Red lines refer to the angular positions of hcp planes ($a = 3.070 \text{ \AA}$ and $c = 4.900 \text{ \AA}$).

In molte leghe Ti-X (X metallo di transizione, V, Nb, Ta, Mo, ecc.) quando la martensite è sovrassatura oltre un certo limite, la struttura hcp (α') della martensite è distorta in un reticolo ortorombico (α'') [22, 23]. La distorsione ortorombica aumenta all'aumentare del tenore di soluto. Brown et al. hanno mostrato che la struttura ortorombica deriva dalla distorsione della cella esagonale in cui l'asse c, ortorombico, coincide con quello esagonale, mentre gli assi a e b corrispondono agli assi ortogonali della cella esagonale [24].

Recentemente, Dobromyslov e Elkin hanno correlato la concentrazione minima di alligante necessaria per la stabilizzazione della fase β dopo tempra (Tabella 3) al numero di elettroni per atomo (e/a) della lega [25]. I rapporti (e/a) corrispondenti a tali valori sono riportati in Tabella 2. Il

calcolo è effettuato considerando gli elettroni (d+s). La formazione di martensite ortorombica α'' può avvenire anche per effetto dell'applicazione di una sollecitazione esterna che induce la trasformazione della fase β metastabile residua dopo tempra.

Sono allora state fatte delle simulazioni per attribuire le posizioni angolari dei picchi alla struttura bcc e ortorombica e poste in relazione al tenore di zirconio misurato tramite GDOES. Gli spettri di diffrazione sono stati analizzati attribuendo i picchi ad una struttura hcp. In nessun caso, dei 15 campioni di cui è stata fatta l'analisi XRD, è stato possibile attribuire lo spettro ad una struttura hcp. Prendendo ad esempio il campione II 1, si può osservare (Fig. 11 e Fig. 12) come la struttura cubica sia quella che meglio si adatta al diffrattogramma sperimentale. L'indicizzazione migliore è quella nella quale si è utilizzata una struttura di tipo cubico bcc per la quale il vincolo $a = b = c$ viene rimosso.

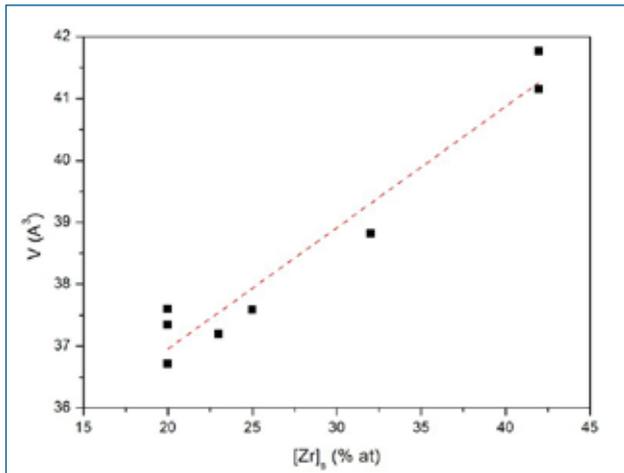


Fig. 13 - Relazione tra il tenore di zirconio negli strati superficiali dei campioni e il volume della cella cubica ottenuto dall'analisi XRD.

Fig.13 - Relationship between zirconium content in the surface layers of the Ti-Zr alloy samples and the volume of the cubic cell obtained from XRD analysis.

	II1	II2	II4	III2	III3	III4	IX3	V2	V3	VI2
a (Å)	3,471	3,483	3,270	3,224	3,279	3,266	3,256	3,421	3,481	3,291
b (Å)	3,480	3,313	3,472	3,473	3,418	3,489	3,459	3,482	3,324	3,420
c (Å)	3,458	3,397	3,311	3,279	3,347	3,320	3,322	3,455	3,399	3,340
V(Å ³)	41,77	39,20	37,60	36,71	37,51	37,83	37,42	41,15	39,34	37,59
[Zr] _s (at%)	42		20	20				42		25

	VI3	VI4	VII1	VII3	VII4
a (Å)	3,275	3,307	3,277	3,265	3,390
b (Å)	3,302	3,490	3,421	3,457	3,461
c (Å)	3,467	3,364	3,331	3,296	3,448
V(Å ³)	37,49	38,82	37,34	37,19	40,45

Tab. 5 - Parametri di cella a, b, e c ricavati dall'analisi degli spettri XRD dei campioni di lega Ti-Zr e concentrazione superficiale di zirconio da analisi GDOES

Tab. 5 - Lattice parameters a, b, and c estimated from the analysis of XRD patterns of Ti-Zr alloy samples and zirconium surface concentration obtained from GDOES analysis.

Questa analisi è stata fatta per tutti i campioni e l'insieme di valori per i parametri di cella a, b, e c che ne sono risultati è riportato in Tabella 5. Sulla base dei valori dei parametri ottenuti è stato calcolato il volume della cella e riportato in funzione del tenore di Zr, determinato con GDOES, in Fig. 13.

Composizione della lega superficiale

La composizione e la profondità dello strato superficiale contenente Zr sono state analizzate mediante spettrometro ottico a scarica a bagliore (GDOES) Spektruma GDA750 in radiofrequenza con tensione pari a 700 V e pressione di Ar 2,3 hPa, con anodo da 2,5 mm. Per la conversione dei segnali da intensità vs velocità di sputtering a percentuale

atomica vs profondità è stato usato un metodo calibrato. La misura della profondità è stata inoltre verificata mediante profilometro ottico.

I campioni su cui sono state effettuate le analisi di composizione sono stati gli stessi osservati al SEM: I2, II4, V2, II1 (1, 2), VI2, III2 (1,2), VII3, VII1 e VI4. In Fig. 14 e in Fig. 15 sono riportati i profili di concentrazione di zirconio in funzione della profondità. Un gruppo di campioni è caratterizzato da una concentrazione di zirconio che decresce con la coordinata x (µm) e diventa trascurabile dopo 4 µm circa (VI2, III2 (1), VII3 e VII1). Il secondo gruppo di campioni viceversa ha un tenore di zirconio più elevato in superficie e il gradiente di concentrazione è confinato nei primi 2 µm. Fatta eccezione per i campioni VI4 e VI2, la differenza di profondità di alligazione tra i due gruppi sembra essere principalmente controllata dal numero di impulsi dati per fondere e miscelare lo strato superficiale: a parità di energia del fascio un numero maggiore di impulsi permette di raggiungere maggiori profondità di alligazione. Infatti, il primo gruppo di campioni (VI2, III2 (1), VII3 e VII1), eccetto il campione VI2, è stato ottenuto depositando strati di zirconio di differente spessore che sono successivamente stati trattati con 10 impulsi da 20 keV.

Viceversa, il secondo gruppo di campioni (II4, V2, II1 (1), II1 (2) e VI4), fatta eccezione per il campione VI4, che tuttavia è frutto di un solo ciclo di deposizione da 0,5 µm di Zr e di alligazione a fascio elettronico come del resto il campione VI2, è stato trattato con 3 impulsi da 20 keV.

L'analisi GDOES del campione I2, ossia del titanio trattato con fascio elettronico, rivela l'andamento degli elementi carbonio e ferro. La concentrazione di carbonio in prossimità della superficie è molto elevata e scende a valori trascurabili nei primi 4 µm di profondità. Questo valore è

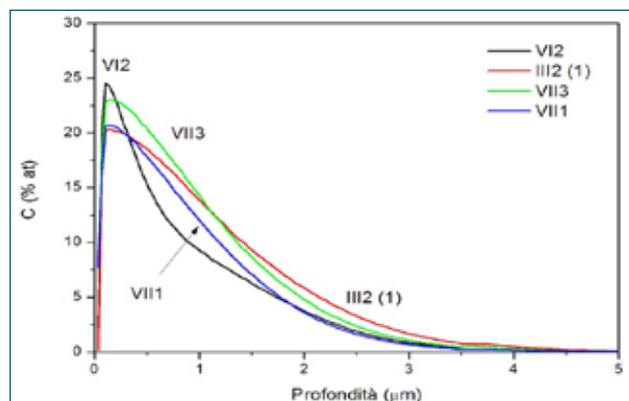


Fig. 14 - Profilo di concentrazione dello zirconio (% at) in funzione della profondità. Campioni: VI2, III2 (1), VII 3 e VII1.
Fig. 14 - Zirconium depth profile (at %). Samples: VI2, III2 (1), VII 3 and VII1.

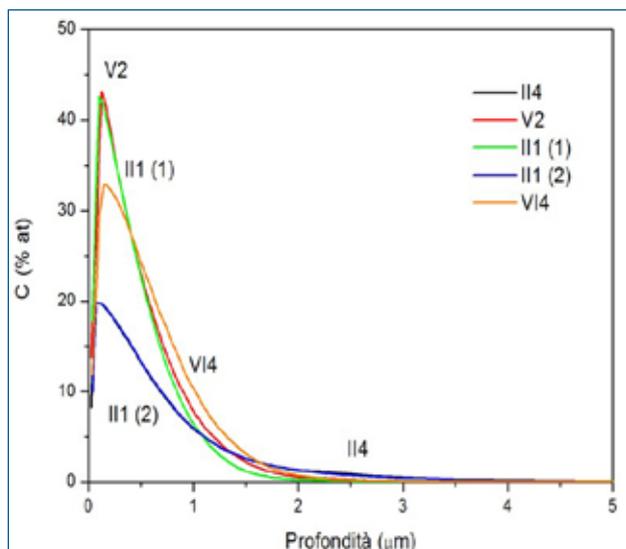


Fig. 15 - Profilo di concentrazione dello zirconio (% at) in funzione della profondità. Campioni: II4, V2, II1(1), II1(2) e VI4

Fig. 15 - Zirconium depth profile (at %). Samples: II4, V2, II1(1), II1(2) and VI4.

in linea con lo spessore della zona fusa e risolidificata stimato dalla misura di durezza.

Alcuni campioni sono caratterizzati da forte disomogeneità. In particolare il campione II2 mostra due differenti andamenti: l'analisi GDOES è stata effettuata in prossimità del bordo del campione (1) e in prossimità del centro (2). Come si nota in Fig 15, le curve per II1 (1) e II1 (2) sono molto differenti tra loro a conferma di quanto osservato con SEM e EDS.

CONCLUSIONI

La tecnica di bombardamento con fascio di elettroni pulsato a bassa energia ed alta corrente (LEHCPEB, Low Energy High Current Pulsed Electron Beam) accoppiata con quella di deposizione PVD magnetron sputtering è stata utilizzata per realizzare strati sottili in lega Ti-Zr. Si è dimostrata la possibilità di ottenere leghe dello spessore compreso tra 2 e 4 μm . Le leghe sono caratterizzate da un gradiente di composizione: la concentrazione dello zirconio decresce dalla superficie ($[\text{Zr}]_{\text{sup}}$ da 43 a 20 % at.) andando verso l'interno del campione. Corrispondentemente alla formazione di leghe Ti-Zr si ha un aumento molto significativo della microdurezza a bassi carichi. L'analisi della struttura cristallina mediante diffrazione di raggi X ha permesso di identificare una struttura di tipo cubico distorto; in nessuno dei casi analizzati è stato possibile attribuire lo spettro di diffrazione ad una struttura di tipo esagonale. Questo significa che è possibile ottenere leghe Ti-Zr ad alti tenori di zirconio aventi una struttura cristallina di tipo cubico e non esagonale, anche a bassa temperatura.

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- 1] M. Takahashi, M. Kikuchi, O. Okuno; Grindability of dental cast Ti-Zr alloys; *Materials Transactions* 50 (2009) 859-863.
- 2] W.F. Ho, C.H. Cheng, W.K. Chen, S.C. Wu, H.C. Lin, H.C. Hsu; Evaluation of low-fusing porcelain bonded to dental cast Ti-Zr alloys; *Journal of Alloys and Compounds* 471 (2009) 185-189.
- 3] H.M. Grandin, S. Berner, M. Dard, A review of titanium zirconium (TiZr) alloys for use in endosseous dental implants, *Materials* 5 (2012), 1348-1360.
- 4] Y. Ikarashi, K. Toyoda, E. Kobayashi, H. Doi, T. Yoneyama, H. Hamanaka, T. Tsuchiya, Improved biocompatibility of titanium-zirconium (Ti-Zr) alloy: tissue reaction and sensitization to Ti-Zr alloy compared with pure Ti and Zr in rat implantation study, *Materials Transactions* 46 (2005) 2260-2267.
- 5] W.G. Kim, H.C. Choe, Y.M. Ko, W.A. Brantley; Nanotube morphology changes for Ti-Zr alloys as Zr content increases; *Thin Solid Films* 517 (2009) 5033-5037.
- 6] H. Habazaki, M. Uozumi, H. Konno, K. Shimizu, S. Nagata, K. Asami, K. Matsumoto, K. Takayama, Y. Oda, P. Skeldon, G.E. Thompson; Influences of structure and composition on growth of anodic oxide films on Ti-Zr alloys; *Electrochimica Acta* 48 (2003) 3257-3266.
- 7] K.F. Kelton, J.J. Hartzell, R.G. Hennig, V.T. Huett, A. Takasaki; Hydrogen storage in Ti-Zr and Ti-Hf-based quasicrystals; *Philosophical Magazine* 86 (2006) 957-964.
- 8] V.P. Rotshtein, D.I. Proskurovsky, G.E. Ozur, Yu.F. Ivanov, A.B. Markov Surface modification and alloying of metallic materials with low-energy high-current electron beams, *Surface and Coatings Technology* 180-181 (2004) 377-381.
- 9] B.Gao, S.Hao, J.Zou, W.Wu, G.Tu, C.Dong; Effect of high current pulsed electron beam treatment on surface microstructure and wear and corrosion resistance of an AZ91HP magnesium alloy, *Surface and Coatings Technology* 201 (2007) 6297-6303.
- 10] S. Hao, B. Gao, A. Wu, J. Zou, Y. Qin, C. Dong, J. An, Q. Guan; Surface modification of steels and magnesium alloy by high current pulsed electron beam, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 240 (2005) 646-652.
- 11] A.B. Markov, A.V. Mikov, G.E. Ozur, A.G. Padei, Machine RITM-SP for formation of surface alloys, *Instruments and Experimental Techniques* 54 (2011) 862-866.
- 12] V.P. Rotshtein, A.B. Markov, N. Shevchenko, H. Reuther, K.V. Oskomov, V.A. Shulov, Surface alloying of Ti-6Al-4V with zirconium by pulsed electron-beam melting of Zr/Ti multilayers, 8th International Conference on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows (8th CMM), 2006, 262-267.
- 13] X.D. Zhang, S.Z. Hao, X.N. Li, C. Dong, T. Grosdidier, Surface modification of pure titanium by pulsed electron beam, *Applied Surface Science* 257 (2011) 5899-5902.
- 14] Yu.F. Ivanov, Yu.A. Kolubaeva, A.D. Teresov, N.N. Koval, L. Feng, L. Guangxun, Gao Yukui, Z. Xiaoyun, T. Zhihui, W. Qiang, Electron beam nanostructuring of titanium alloys surface, 9th International Conference on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows (9th CMM), 2008, 143-146.
- 15] S. Banerjee, R. Krishnan, Martensitic transformation in Zr-Ti alloys, *Metallurgical Transactions* 4 (1973) 1811-1819.
- 16] P. Duwez, Allotropic transformation in titanium-zirconium alloys, *J. Inst. Metals* 80 (1951) 525-527.
- 17] B. A. Hatt, G. L Williams, Some observations on the retention of the

-phase in quenched Zr-50 at.o Ti alloys, *Acta. Met.* 7 (1959) 682 - 683.
 18] T. Nagase, K. Kinoshita, T. Nakano, Y. Umakoshi, Fabrication of Ti-Zr binary metallic wire by arc-melt-type melt-extraction method, *Materials Transactions*, Vol. 50, No. 4 (2009) 872-878.
 19] X. Zhao, M. Niinomi, M. Nakai, T. Ishimoto, T. Nakano; Development of high Zr-containing Ti-based alloys with low Young's modulus for use in removable implants, *Materials Science and Engineering C* 31 (2011) 1436-1444.
 20] Y. Li, Y. Cui, F. Zhang, H. Xu, Shape memory behavior in Ti-Zr alloys, *Scripta Materialia* 64 (2011) 584-587.
 21] W-F. Ho, C-H. Cheng, C-H. Pan, S-C. Wu, H-C. Hsu, Structure, mechanical properties and grindability of dental Ti-10Zr-X alloys, *Materials*

Science and Engineering C 29 (2009) 36-43.
 22] L. A. Bagariatskii, G. I. Nosova, T.V. Tagunova, Factors in the formation of metastable phases in titanium-base alloys, *Sov. Phys. Dokl.* 3 (1959) 1014-1018.
 23] H.M. Flower, R. Davis, D.R.F. West, *Titanium and titanium alloys, Scientific and Technological Aspects* (eds. J.C. Williams e A.F. Below) Plenum Press, New York (1982) p.1703.
 24] A.R.G. Brown, D. Clark, J. Estabrook, K.S. Jepson, The titanium-niobium system, *Nature* 201 (1964) 914-915.
 25] A.V. Dobromyslov e V.A. Elkin, Martensitic transformation and metastable β -phase in binary titanium alloys with d-metals of 4-6 periods, *Scripta Mater.* 44 (2001) 905-910.

Formation and characterization of Ti-Zr surface alloys obtained by magnetron sputtering deposition of thin layers of Zr on Ti substrates and subsequent electron beam treatment

Keywords: titanium and its alloys, coatings, surface treatments, materials characterization, x ray diffraction, electron microscopy

Ti-Zr binary alloys are currently being studied primarily for applications in the biomedical field as a valid substitute for alloys containing Al and V. Although the Ti6Al4V alloys are widely used in the biomedical field, their biocompatibility is considered suspicious due to the toxicity of Al and V ions, while it is generally accepted that the zirconium compounds do not give rise to local or systemic toxic effects. In recent years, studies were also carried out on the anodic oxidation of Ti-Zr alloys with the purpose of obtaining nanostructured surfaces in order to improve the biocompatibility or to investigate their behavior as a dielectric for capacitors. In other areas, the use of Ti-Zr alloys for hydrogen storage systems has been considered.

A very interesting technique for the formation of surface alloys is based on the magnetron sputtering deposition of thin metal layers onto a metal substrate, followed by treatment with low-energy high-current electron beams (LE-HCEB, or for brevity EB)

The EB treatment is a vacuum technique that allows to modify the surface of metal components, for example by improving the mechanical and corrosion resistance properties through microstructural modifications of the surface layers. The EB treatment of a metal surface causes the melting and rapid solidification of a layer, on a large area (electron beam diameter ca. 10 cm), of a thickness up to approximately ten micrometers, thus providing the reduction of roughness and the decrease of the content of impurities in the surface layer. The EB treatment is useful for obtaining smooth surfaces, especially in the case of components with complex shapes, with increased resistance to wear and corrosion.

The EB treatment, applied after the deposition of metal films onto a metal substrate, allows to obtain surface alloys by mixing the deposited layers and the substrate in the liquid phase, reducing the problems of poor adhesion of the coating and their possible delamination. The EB or PVD + EB techniques have found use in increasing the wear resistance of high speed steels, and of WC-Co and WC-TiC-Co inserts, in the treatment of Ti6Al4V or 61Co31Cr6Mo alloys for implants and, in the realization of various types of surface alloys and in the control of the corrosion behavior of steels and magnesium alloys.

The present work is an investigation on the possibility of using the combined technique PVD + EB for making Ti-Zr surface alloys on titanium substrates. The surface alloys were obtained by deposition, by PVD magnetron sputtering, of Zr layers of different thickness onto titanium grade I substrates, followed by EB treatment. The Ti-Zr surface alloys have been investigated by X-ray diffraction (XRD) and glow discharge optical emission spectroscopy (GDOES). The changes in morphology and composition were observed by scanning electron microscopy (SEM) and the mechanical properties were evaluated by means of microindentations experiments.

Ti-Zr surface alloys of thickness in the range between 2 and 4 micrometers were obtained as a function of the number of EB pulses. The number of pulses has also an effect on the morphology and homogeneity of the surface alloys as observed by SEM and EDS.

The alloys are characterized by a composition gradient: the concentration of zirconium from the surface decreases (from 43 to 20 at.%) going into the bulk of the sample. Correspondingly, to the formation of Ti-Zr alloys, there is a very significant increase in the microhardness.

The analysis of the crystalline structure by X-ray diffraction identified a crystal structure of cubic type with some distortion and in none of the analyzed samples it was possible to assign the diffraction pattern to an hexagonal close packed crystal structure. This work demonstrates that it is possible to obtain Ti-Zr alloys with high content of zirconium having a distorted cubic crystal structure even at room temperature.