www.dii.unipd.it

Università degli Studi di Padova – Dipartimento di Ingegneria Industriale

Corso di Laurea in Ingegneria Meccanica – Curriculum Formativo

Nitrurazione al plasma delle leghe di titanio

Tutor universitario: Prof. Manuele Dabalà

Laureando: Carlo Lucchini

Padova, 15/03/2023

SOMMARIO

www.dii.unipd.it

1. NITRURAZIONE AL PLASMA
2. NITRURAZIONE DEL TITANIO
3. CARATTERISTICHE DEL TITANIO NITRURATO
4. APPLICAZIONI DELLE LEGHE DI TITANIO NITRURATE

1.1. I FONDAMENTI DEL PROCESSO

www.dii.unipd.it

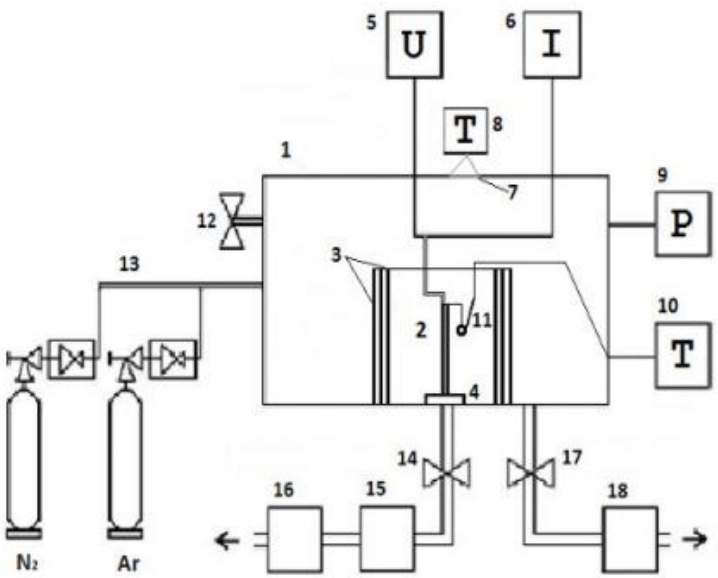

Figura 1: Schema dell'impianto sperimentale per lo studio della nitrurazione al plasma. 1-Camera sottovuoto; 2-Portacampione (catodo); 3-Scudo termico (anodo); 4-Isolante ceramico; 5-Generatore elettrico; 6-Oscillografo; 7-Finestra di visualizzazione; 8-Pirometro a infrarosso; 9-Misuratore di pressione; 10-Multimetro; 11-Termocoppia; 12,14,17-Valvole del vuoto; 13-Sistema di immissione del gas; 15-Pompa turbomolecolare; 16,18-Pompa meccanica.

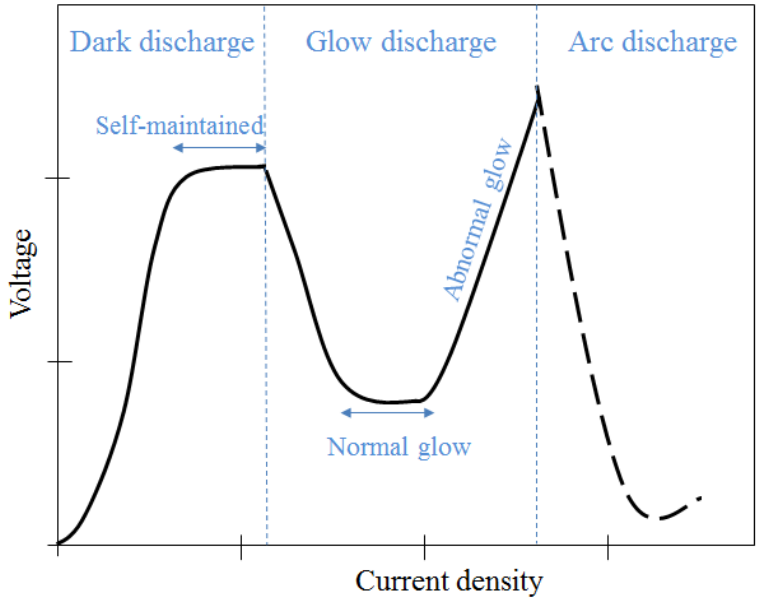

Figura 2: Illustrazione schematica della relazione tra tensione e densità di corrente per una scarica elettrica a bagliore.

1.1. I FONDAMENTI DEL PROCESSO

www.dii.unipd.it

- Dinamica del processo:
  1. gli elettroni accelerano dal catodo verso l'anodo
  2. entrano in collisione con le molecole del gas dell'atmosfera
  3. si genera un ambiente di ioni positivi e negativi, di elettroni e di atomi neutri
  4. gli ioni positivi accelerano verso il catodo
  5. si generano fenomeni come lo sputtering e la diffusione superficiale
  6. si ottiene la modifica della superficie

- Modelli che spiegano il trasferimento di massa:
  - Modello Kölbel
    1. pulizia a spruzzo della superficie
    2. reazione degli atomi spruzzati con l'azoto
    3. deposizione di composti di nitruri
  - Modello del radicale NH^+
    1. generazione di ioni $N_mH_n^+$ molecolari e radicali in presenza di idrogeno nella miscela di gas nitruranti
    2. adsorbimento di tali ioni sulla superficie
    3. diffusione di atomi di azoto

1.2. NITRURAZIONE AL PLASMA CON CATODO SECONDARIO

www.dii.unipd.it

- Il sistema è dotato di due catodi: convenzionale e ausiliario
- CONVEZIONALE:
  - è la parte nitrurata
- AUSILIARIO:
  - è costituito dal materiale da inglobare nella superficie della parte nitrurata
  - la sua superficie è ricoperta di fori
  - intensifica la scarica principale
  - viene sottoposto a evaporazione intensiva

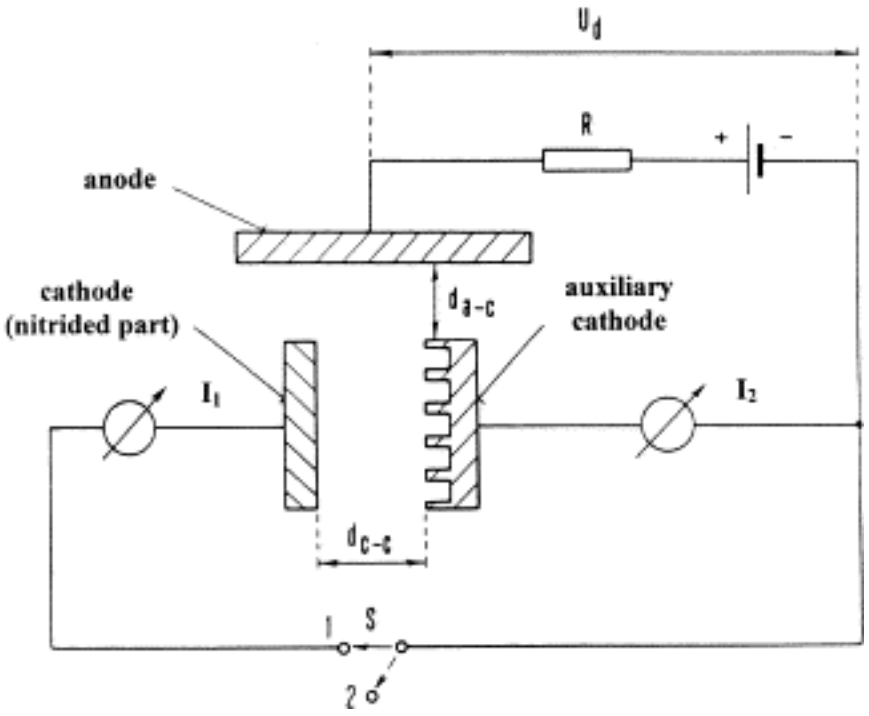

Figura 3: Schema del dispositivo di nitrurazione con catodo ausiliario provvisto di fori di specifico diametro e profondità.

2.1. LA DINAMICA DI PROCESSO

www.dii.unipd.it

- I principali processi di nitrurazione al plasma del titanio sono:
  - Nitrurazione ionica
  - PVD (deposizione fisica da vapore)
- Schema della formazione degli strati nitrurati:
  1. formazione di una soluzione solida interstiziale nella struttura HCP di α-titanio: α(N)
  2. formazione del nitruro Ti_2N
  3. formazione del nitruro TiN

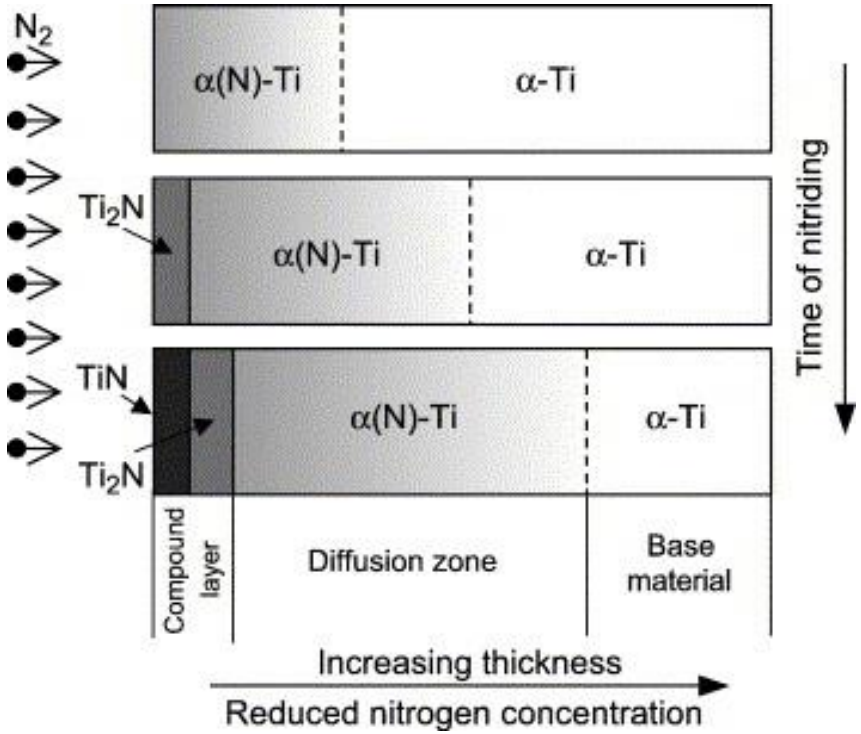

Figura 4: Una presentazione schematica della cinetica di formazione e crescita degli strati superficiali durante la nitrurazione del titanio.

$$\alpha - Ti \Rightarrow \alpha(N) - Ti \Rightarrow Ti_2N \Rightarrow TiN$$

2.1. La dinamica di processo

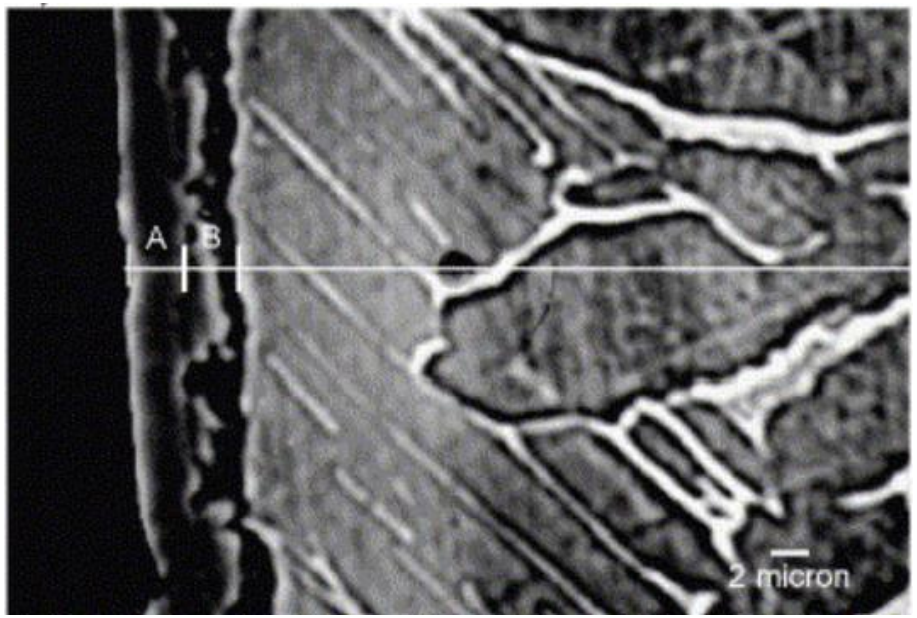

Figura 5: Micrografia SEM di Ti–6Al–4V, nitrurato al plasma a 900°C per 6 ore con A-TiN e B-Ti_2N.

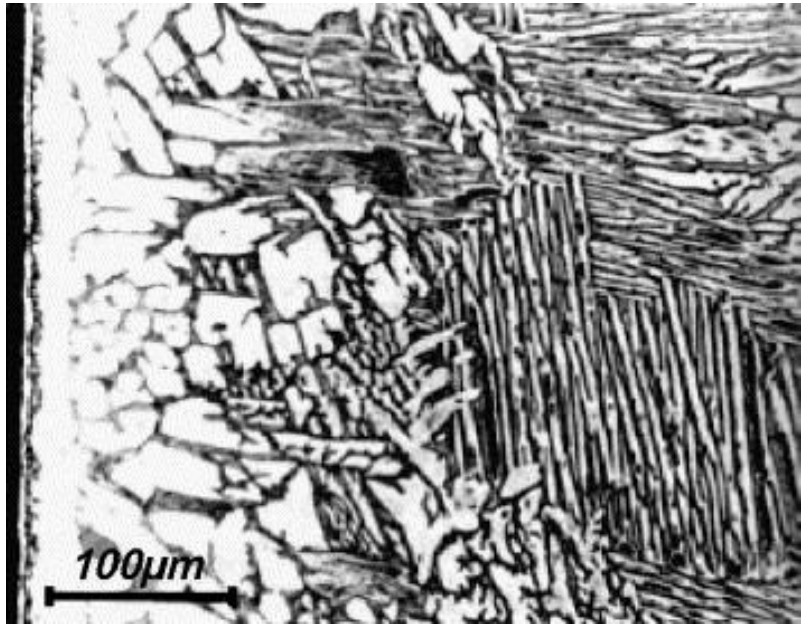

Figura 6: Micrografia ottica della sezione trasversale della lega Ti–6Al–4V nitrurata al plasma per 14 ore a 900°C in azoto.

2.2. Processo di deposizione fisica da vapore

www.dii.unipd.it

- È un processo di rivestimento eseguito sottovuoto
- L'attrezzatura utilizzata richiede poca manutenzione
- Il rivestimento cresce sul substrato atomo per atomo
- Comporta la vaporizzazione di materiale da una sorgente solida (il bersaglio)
- I metodi di rivestimento superficiali più comuni sono:
  - **Evaporazione**:
    - non consente un controllo accurato dello spessore
    - maggiore contaminazione dovuta da impurità evaporate dalla sorgente
    - velocità di deposizione elevata
    - nessun limite di spessore
  - **Sputtering**:
    - maggiore qualità morfologica delle superfici
    - migliore densificazione del film
    - riduzione delle sollecitazioni residue del substrato

2.2. Processo di deposizione fisica da vapore (PVD)

www.dii.unipd.it

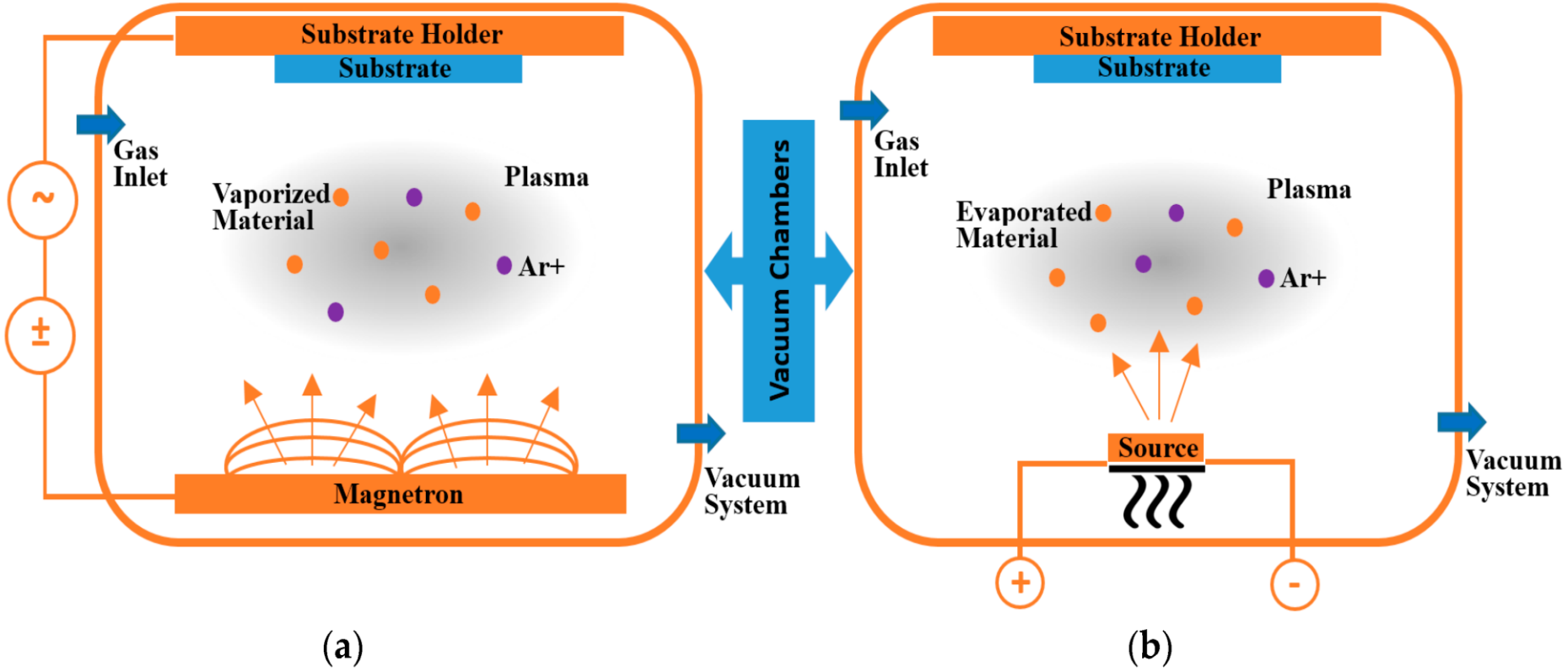

*Figura 7: Disegno schematico di due processi PVD convenzionali: (**a**) sputtering e (**b**) evaporazione utilizzando gas argon (Ar^+) ionizzato.*

2.4. NITRURAZIONE DI TI–6AL–4V A PRESSIONE ATMOSFERICA

www.dii.unipd.it

- Per lo studio di tale processo si considerata la lega Ti-6Al-4V
- Il getto di plasma viene convogliato sulla superficie a pressione atmosferica
- La nitrurazione è stata ottenuta utilizzando un getto al plasma ad arco pulsato di una miscela di gas N_2/H_2
- Si usa il getto al plasma ad arco pulsato per i seguenti motivi:
  - la temperatura del flusso di plasma può essere facilmente controllata
  - consente la nitrurazione di materiali metallici senza fondere o irruvidire la superficie
- I principali vantaggi dell'intero processo sono:
  - assenza di dispositivi necessari per generare il vuoto
  - assenza di concentrazione del campo elettrico

2.4. Nitrurazione di Ti–6Al–4V a pressione atmosferica

www.dii.unipd.it

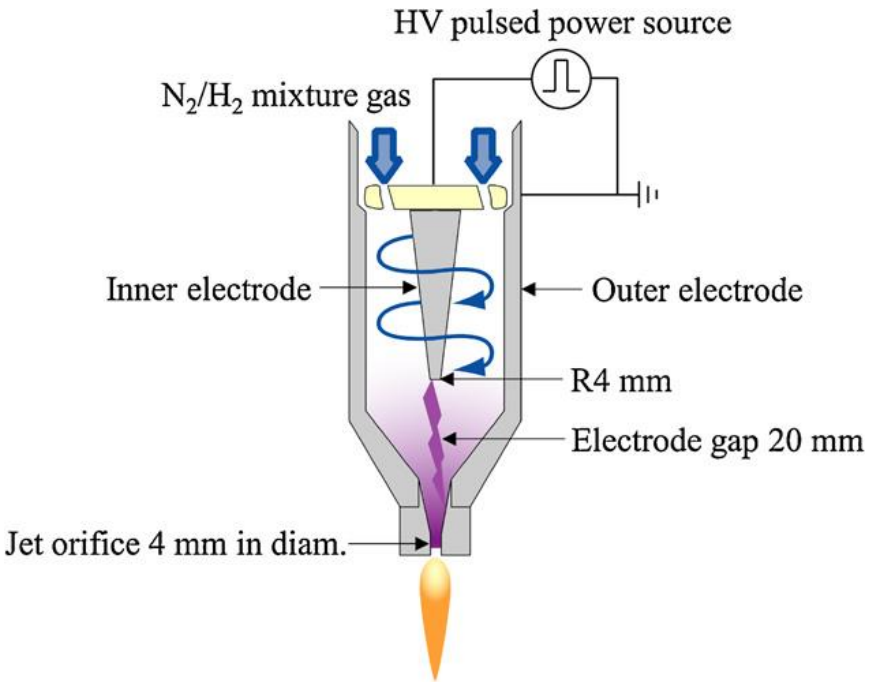

Figura 8: Diagramma schematico del sistema a getto di plasma ad arco pulsato.

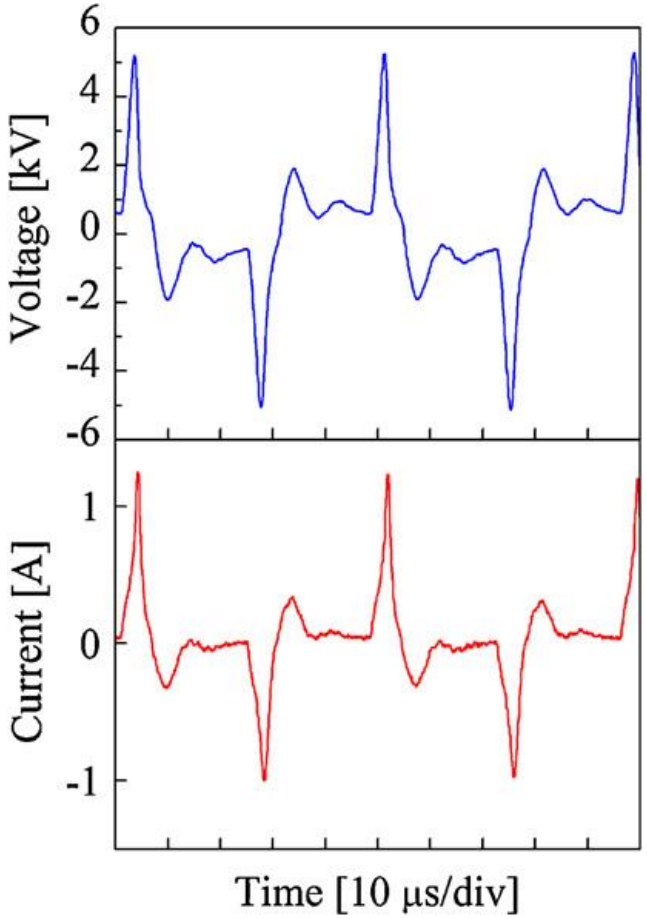

Figura 9: Forme d'onda tipiche della tensione applicata e della corrente di scarica.

2.4. Nitrurazione di Ti–6Al–4V a pressione atmosferica

www.dii.unipd.it

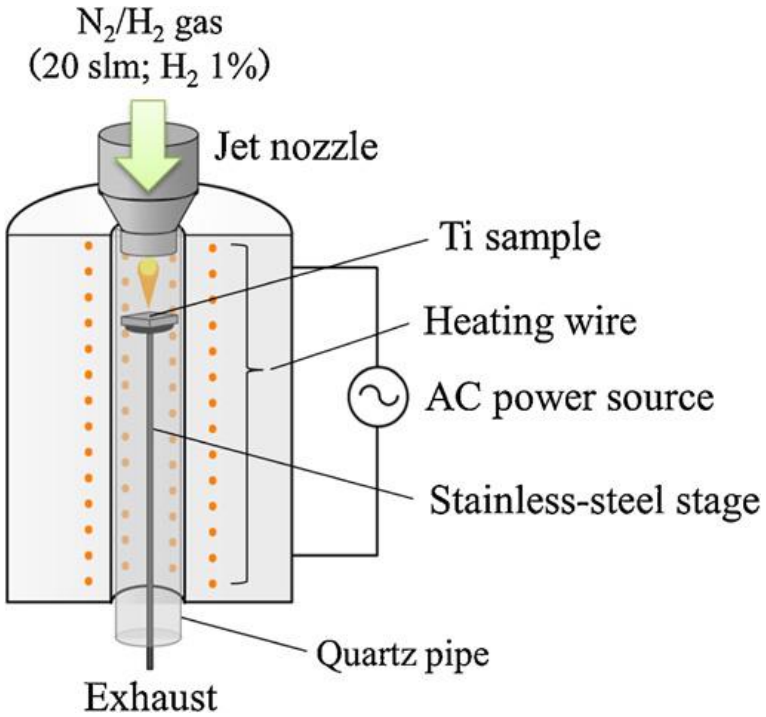

Figura 10: Vista schematica del setup sperimentale.

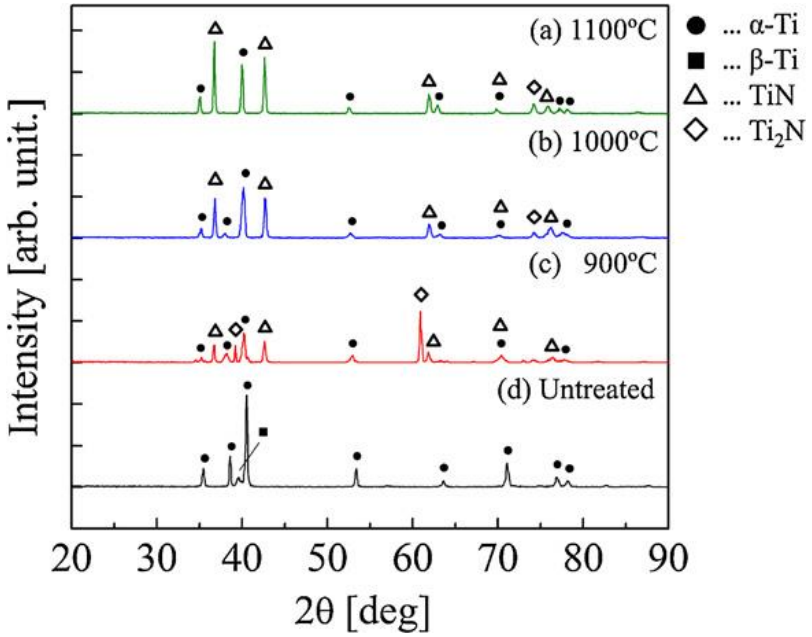

Figura 11: Difrattogrammi XRD di superfici campione trattate a varie temperature: a) 1100°C; b) 1000°C; c) 900°C.

2.4. Nitrurazione di Ti–6Al–4V a pressione atmosferica

www.dii.unipd.it

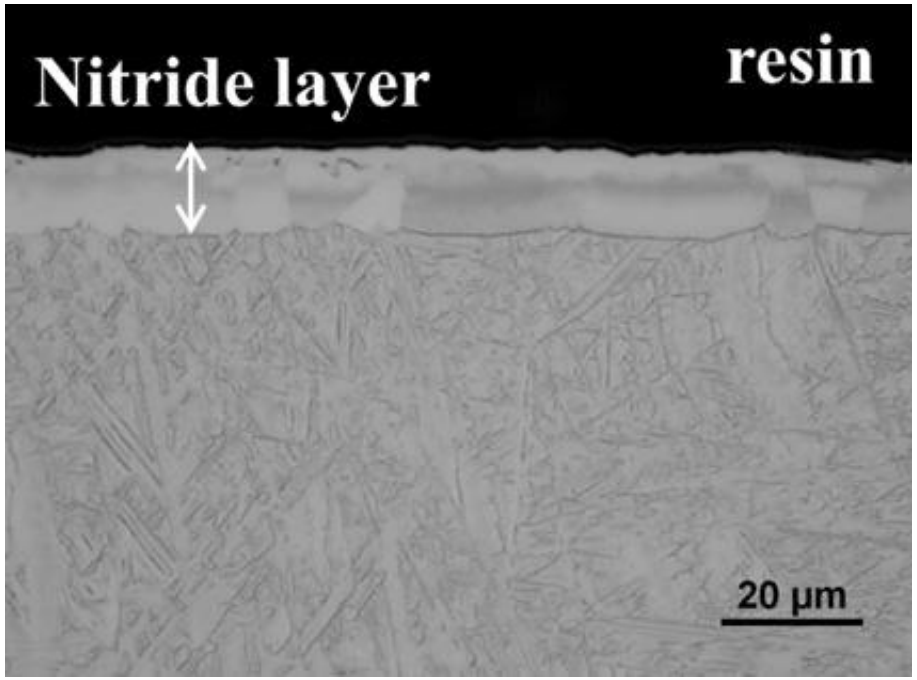

Figura 12: Micrografia metallografica della sezione trasversale del campione trattato a 1000 °C per 2 h.

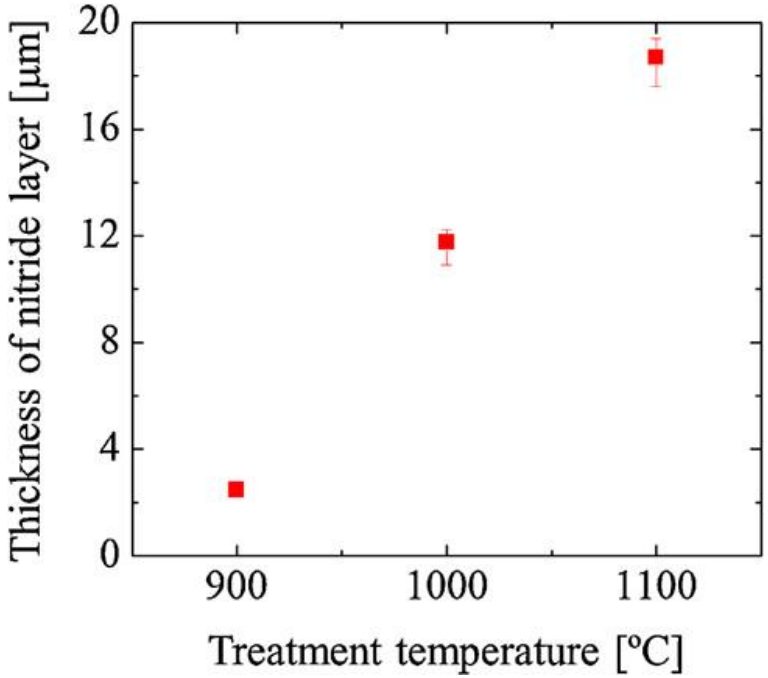

Figura 13: Spessore dello strato di nitruro per ogni temperatura di trattamento.

3.1. CENNO ALLA CARATTERISTICHE DELLE LEGHE NON TRATTATE

www.dii.unipd.it

- Le principali proprietà del titanio e le sue leghe sono:
  - eccellente resistenza alla corrosione e all'erosione
  - bassa densità
  - in alcuni casi proprietà criogeniche
- Gli elementi in lega hanno diverse influenze sul titanio:
  - aumento del valore del carico di snervamento e di rottura a trazione → Al, V, Fe, Cr, Sn
  - aumento della resistenza al calore → Al, Zr, Mo
  - aumento della resistenza alla corrosione → Mo, Zr, Nb, Ta, Pd
- In base agli elementi presenti le leghe possono essere classificate come:
  - **leghe α** → resistenza, tenacità, saldabilità soddisfacenti; bassa forgiabilità; adatte per applicazioni criogeniche
  - **leghe α+β** → buona fabbricabilità; elevata resistenza a temperatura ambiente e moderata resistenza ad alta temperatura (Ti-6Al-4V)
  - **leghe β** → estremamente formabili; non adatte ad applicazioni criogeniche (Ti–10V–2Fe–3Al, Ti–15V–3Cr–3Al–2Sn, Ti-13V-11Cr-3Al)

3.2. PROPRIETÀ TRIBOLOGICHE

www.dii.unipd.it

- La resistenza ad usura delle leghe di titanio nitrurate al plasma dipende da:
  - parametri di processo
  - microstruttura
  - composizione chimica del substrato
  - condizioni di scorrimento
- Il comportamento ad usura migliora proporzionalmente con temperatura e tempo di trattamento, ma l'eccesiva temperatura porta il materiale ad indebolirsi (superiore a 900°C)
- L'efficienza dei lubrificanti si riduce con il trattamento di nitrurazione
- L'effetto di rafforzamento degli atomi di azoto in soluzione all'interno della zona di diffusione fornisce supporto meccanico per lo strato dei composti
- La propagazione della cricca è bloccata dalle particelle β

3.2. PROPRIETÀ TRIBOLOGICHE

www.dii.unipd.it

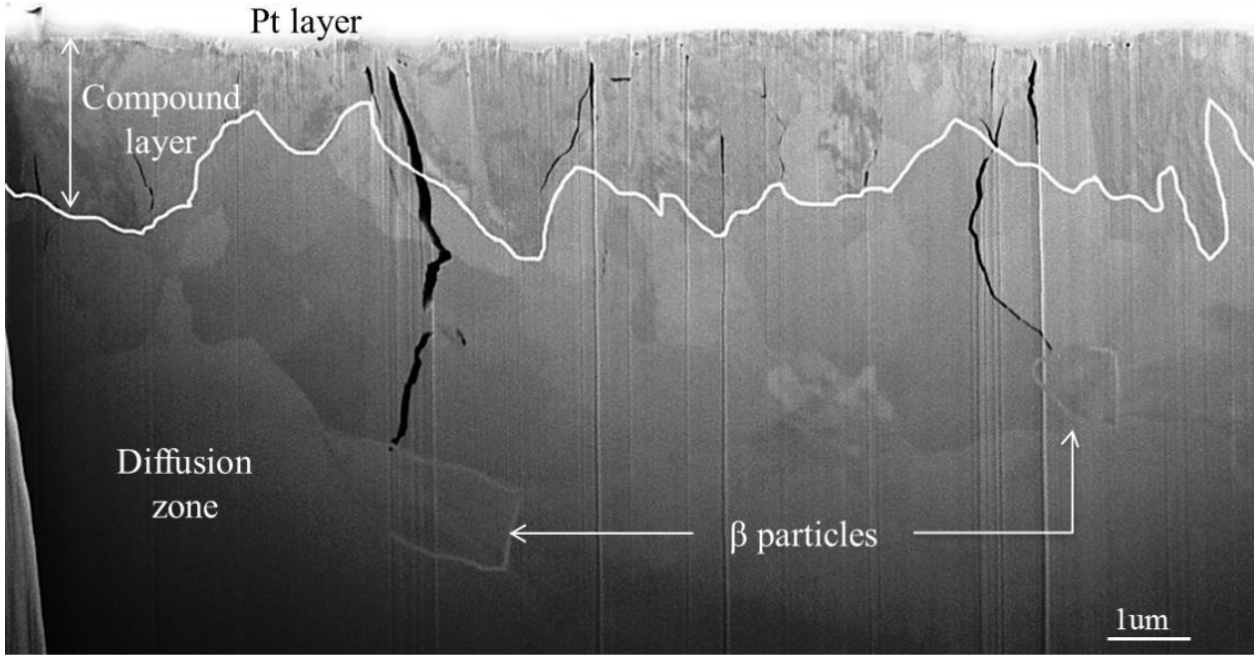

Figura 15: Una tipica immagine SEM della sezione trasversale di Ti-6Al-4V nitrurato al plasma a cui è applicato un carico più alto di 20 N. Si osserva che le microfessure propagate a partire dalla superficie sono state fermate alle particelle β nella zona di diffusione.

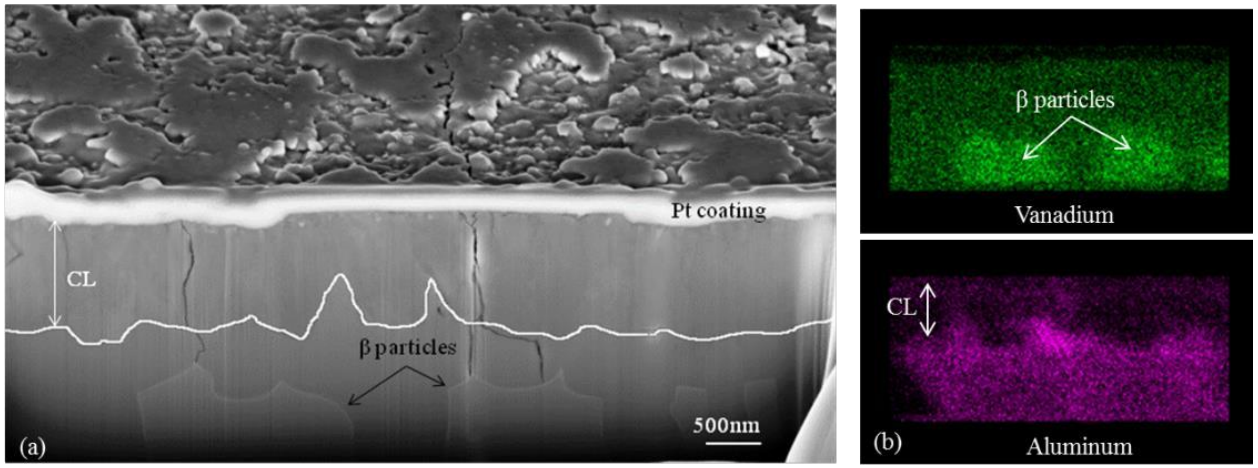

Figura 16: Una tipica immagine SEM della sezione trasversale della cricca sulla superficie di Ti-10V-2Fe-3Al nitrurato al plasma e (b) le corrispondenti mappe EDS per alluminio e vanadio che confermano che le particelle β inibiscono l'ulteriore propagazione della cricca nella regione più interna.

3.3. EFFETTI SULLA DUREZZA

www.dii.unipd.it

- I parametri che influenzano la durezza superficiale sono:
  - temperatura di trattamento
  - tempo di trattamento
  - composizione del gas di nitrurazione
- Con l'aumento della temperatura, la diffusione è fortemente attivata e la formazione di nitruro e la saturazione del gas sono accelerate

Composizione del gas (vol.%)		Durezza superficiale (HV)		Spessore dello strato dei composti (µm)	
N	H	Titanio	Ti–6Al–4V	Titanio	Ti–6Al–4V
100	–	945	808	7–8	5
80	20	1003	830	7	5-6

Tabella 2: Effetto della composizione del gas sulla durezza superficiale e sullo spessore dello strato dei composti dopo nitrurazione al plasma per 14 ore a 900°C.

3.4. RESISTENZA ALLA CORROSIONE

- La resistenza alla corrosione è garantita dalla formazione una pellicola protettiva di ossido sulla superficie della lega di titanio
- Se lo spessore dello strato dei composti non è sufficientemente elevato, la resistenza alla corrosione è peggiore di quella della lega non trattata

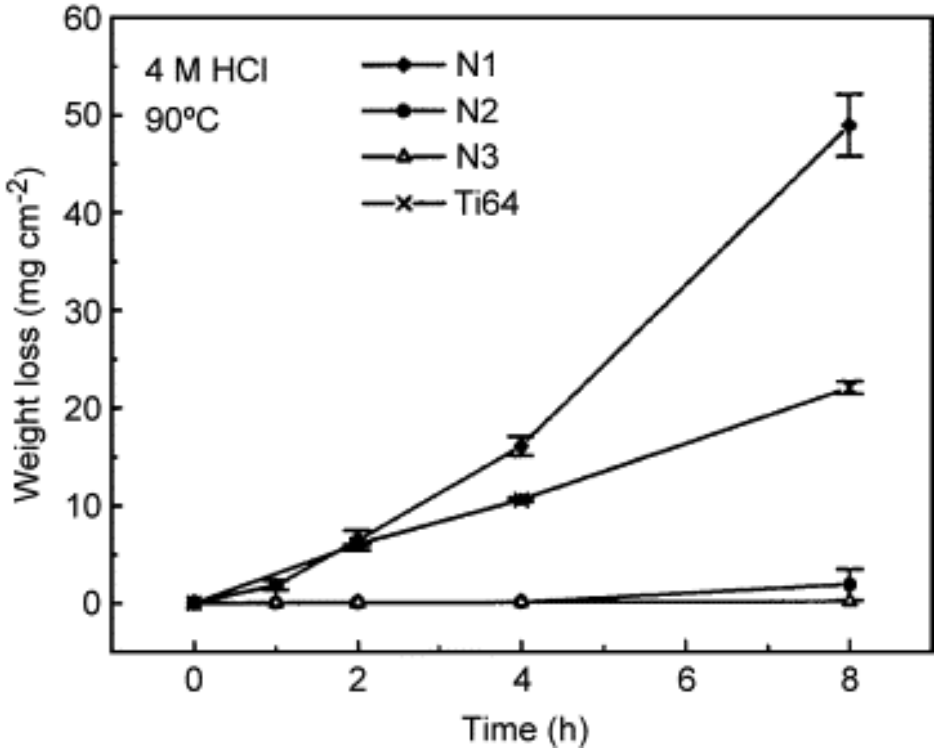

Figura 17: Perdita di peso di campioni diversamente nitrurati di Ti–6Al–4V in soluzione 4M di HCl a 90°C: N1-700°C, 2 ore (♦); N2-900°C, 2 ore (●); N3-900°C, 8 ore (▵); Ti–6Al–4V non trattato (x).

3.5. PROPRIETÀ MECCANICHE

www.dii.unipd.it

- La nitrurazione delle leghe di titanio non promuove meccanismi di rafforzamento dati dalle precipitazioni
- La formazione di caratteristiche fragili nelle vicinanze della superficie e i cambiamenti microstrutturali di massa sono i principali fattori che contribuiscono all'inizio prematuro del cedimento
- I cambiamenti microstrutturali di massa sono:
  - una sostanziale crescita del grano (aumento del 370%)
  - trasformazione da grani equiassici a grani lamellari grossolani (valore di dimensione media del grano ~5 volte superiore)
- Il limite di resistenza a fatica è inversamente correlato alla temperatura di nitrurazione
- L'incorporazione di Ar nel plasma di nitrurazione ha ridotto la resistenza all'innesco della cricca

3.5. PROPRIETÀ MECCANICHE

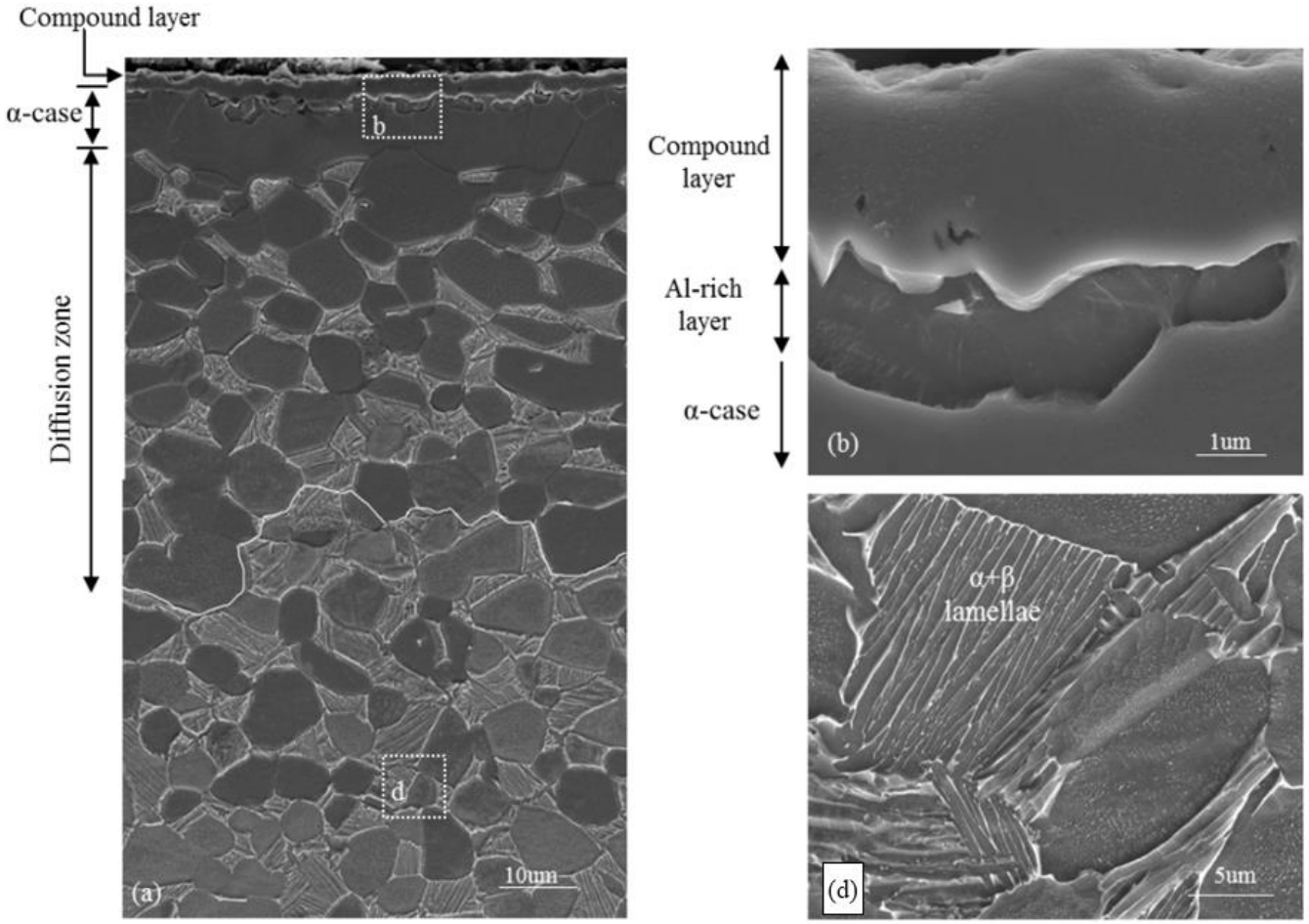

Figura 18: Tipiche micrografie SEM in sezione trasversale della microstruttura di Ti–6Al–4V nitrurato al plasma trattato a 900°C.

www.dii.unipd.it

3.6. TEST DI BIOCOMPATIBILITÀ

www.dii.unipd.it

- Questo test è stato condotto studiando la crescita delle cellule mesenchimali sul titanio trattato e poi su quello non trattato
- Il numero di cellule cresciute è maggiore sui substrati nitrurati rispetto a quelli non trattati
- La rugosità cresce all'aumentare della temperatura di trattamento, andando a vantaggio della biocompatibilità
- Il profondo interesse che si ha per il titanio e le sue leghe nel campo biomedico è dato dal comportamento degli ioni e degli ossidi presenti all'interfaccia
- Il vanadio è scarsamente biocompatibile

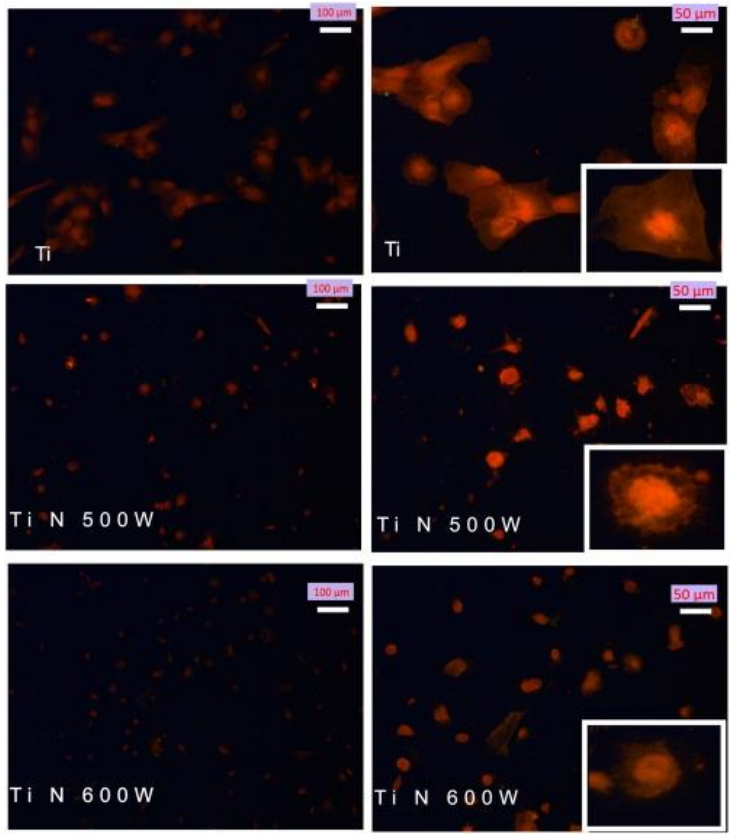

Figure 19: Cellule staminali mesenchimali che crescono sui campioni di titanio non trattati e nitrurati a diverse potenze di elaborazione del plasma.

4. APPLICAZIONI DELLE LEGHE DI TITANIO NITRURATE

www.dii.unipd.it

- Le applicazioni si dividono in:
  - applicazioni funzionali
  - applicazioni estetiche
- Grazie alla biocompatibilità il titanio ha sostituito la protesi d'anca cementata (PMMA) all'ancoraggio diretto
- Il nitruro di titanio, con il suo tipico colore giallo, è utilizzato per abbellire le staffe da equitazione nelle competizioni

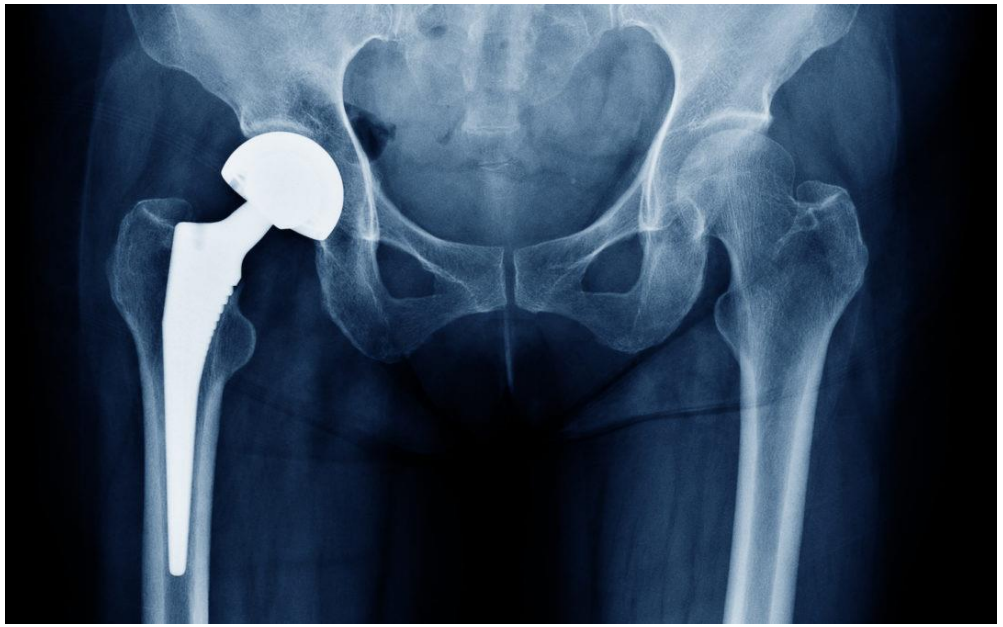

Figura 20: Controllo radiografico post-operatorio.

BIBLIOGRAFIA

[1] *Plasma Nitriding of Titanium Alloys*, A. Edrisy, K. Farokhzadeh, **2016**

[2] *Enhancing the microstructure and properties of titanium alloys through nitriding and other surface engineering methods*, A. Zhecheva, W. Sha, S. Malinov, A. Long, **2004**

[3] *Plasma Nitriding of Titanium Alloy Ti5Al4V2Mo*, Yu.V. Borisyuk, N.M. Oreshnikova, M.A. Berdnikova, A.V. Tumarkin, G.V. Khodachenko, A.A. Pisarev, **2015**

[4] *Tribo-mechanical and electrochemical properties of plasma nitriding titanium*, F.M. El-Hossary, N.Z. Negm, A.M. Abd El-Rahman, M. Raaif, A.A. Seleem, A.A. Abd El-Moula, **2015**

[5] *Recent progress in plasma nitriding*, J Musil, J Vlček, M Růžička, **2000**

[6] *Atmospheric-pressure-plasma nitriding of titanium alloy*, Y. Yoshimitsu, R. Ichiki, K. Kasamura, M. Yoshida, S. Akamine, S. Kanazawa, **2015**

[7] *Sputtering Physical Vapour Deposition (PVD) Coatings: A Critical Review on Process Improvement and Market Trend Demands*, A. Baptista, F. Silva, J. Porteiro, J. Míguez, G. Pinto, **2018**

[8] *Applicazioni del titanio in ambito ortopedico e traumatologico*, E. M. Brach del Prever, A. Massè, E. Vita Finzi Zalman

www.dii.unipd.it