

# MODYFIKACJA TYTANU TECHNICZNEGO I STOPU Ti-6Al-4V POPRZEZ AZOTOWANIE JARZENIOWE - MIKROSTRUKTURA I WŁAŚCIWOŚCI

A.CZYRSKA-FILEMONOWICZ\*, T.MOSKALEWICZ\*, M.ŁUCKI\*,  
M.KOT\*, S.ZIMOWSKI\*, W.RAKOWSKI\*, T.WIERZCHOŃ\*\*

\*AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA,  
AL. MICKIEWICZA 30, PL-30 059 KRAKÓW

\*\*POLITECHNIKA WARSZAWSKA,  
UL. NARBUTTA 85, PL-02 524 WARSZAWA

## Streszczenie

*Przeprowadzono charakterystykę mikrostruktury, właściwości mikromechanicznych*

*i tribologicznych tytanu technicznego oraz stopu Ti-6Al-4V po azotowaniu w warunkach wyładowania jarzeniowego. Badania cienkich folii, wykonanych z przekrojów poprzecznych, przeprowadzone za pomocą analitycznej transmisyjnej mikroskopii elektronowej wykazały złożoną mikrostrukturę warstw azotowanych wytworzonych na obu materiałach. Zewnętrzna strefa  $\alpha$ -TiN charakteryzowała się nanokrystaliczną strukturą. Azotowanie jarzeniowe istotnie zwiększa mikrotwardość i odporność na zużycie przez tarcie badanych materiałów.*

*[Inżynieria Biomateriałów, 38-43, (2004), 42-44]*

## Wprowadzenie

Stosowanie tytanu i jego stopów w medycynie jest ograniczone ze względu na możliwość przechodzenia pierwiastków wchodzących w ich skład do otaczającego środowiska biologicznego oraz względnie małą odpornością na zużycie przez tarcie. Z tego względu materiały te są poddawane obróbkom powierzchniowym [1]. Azotowanie jarzeniowe umożliwia wytwarzanie warstw powierzchniowych o kontrolowanej mikrostrukturze [2].

Celem badań była korelacja właściwości mikromechanicznych i tribologicznych z mikro/nanostrukturą dyfuzyjnych warstw azotowanych wytworzonych w warunkach wyładowania jarzeniowego na tytanie technicznym (cp Ti) oraz stopie Ti-6Al-4V.

## Materiał i metodyka badań

Badania przeprowadzono na tytanie technicznym (cp Ti) i dwufazowym ( $\alpha+\beta$ ) stopie Ti-6Al-4V. Materiały do badań, dostarczone w stanie wyżarzonym (700°C/2h), poddano następnie azotowaniu w warunkach wyładowania jarzeniowego. Proces prowadzono w czasie 4 godzin w atmosferze czystego azotu przy ciśnieniu 4 hPa w temperaturze 900°C.

Badania mikrostruktury przeprowadzono przy użyciu mikroskopii świetlnej (LM), skaningowej oraz analitycznej transmisyjnej mikroskopii elektronowej (SEM, TEM). Anali-

# MODIFICATION OF CP Ti AND Ti-6Al-4V BY NITRIDING UNDER GLOW DISCHARGE- MICROSTRUCTURE AND PROPERTIES

A.CZYRSKA-FILEMONOWICZ\*, T.MOSKALEWICZ\*, M.ŁUCKI\*,  
M.KOT\*, S.ZIMOWSKI\*, W.RAKOWSKI\*, T.WIERZCHOŃ\*\*

\* AGH UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY (AGH-UST),  
AL. MICKIEWICZA 30, PL-30 059 KRAKÓW

\*\*WARSAW UNIVERSITY OF TECHNOLOGY,  
UL. NARBUTTA 85, PL-02 524 WARSZAWA

## Abstract

*The microstructure as well as micro-mechanical and tribological properties of the cp Ti and Ti-6Al-4V alloy after nitriding under glow discharge have been examined. Transmission electron microscopy investigation of cross-section thin foils revealed a complex microstructure of the nitrided multilayers formed on both materials. The outermost  $\alpha$ -TiN sublayers were nanocrystalline. Nitriding under glow discharge significantly improved microhardness and wear resistance of both alloy.*

*[Engineering of Biomaterials, 38-43, (2004), 42-44]*

## Introduction

The application of titanium and its alloys as biomaterials is limited by the release of elements into the surrounding cells or tissues in biological environment and relatively poor wear resistance, therefore their surface treatment is required [1]. Nitriding under glow discharge allows for formation of layers with sophisticated shapes and controlled microstructure [2].

The goal of this study was to correlate the micro-mechanical and tribological properties of the nitrided layer formed by diffusion under a glow discharge on the cp Ti and Ti-6Al-4V alloy with their micro/nanostructure.

## Materials and methods

The investigation was performed on commercially pure titanium (cp Ti) and on two phase ( $\alpha+\beta$ ) alloy, Ti-6Al-4V. Delivered as mill annealed (700°C/2h) materials were subsequently nitrided under a glow discharge during 4h at 900°C in a nitrogen atmosphere with a pressure of 4 hPa.

The microstructural analyses were performed by light microscopy (LM), scanning electron microscopy (SEM) and analytical transmission electron microscopy (TEM). Analytical TEM includes energy dispersive X-ray spectrometry (EDS) and electron energy-loss spectrometry (EELS). Phase identification was performed by means of electron diffraction and EDS. The diffraction patterns were interpreted with the JEMS [3] software.

The microhardness and Young's modulus were meas-

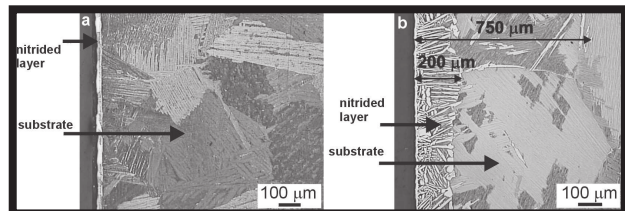
tyczna TEM obejmowała spektroskopię promieniowania rentgenowskiego z dyspersją energii (EDS) i spektroskopię strat energii elektronów przechodzących przez próbkę i nieulegających ugięciu (EELS). Identyfikację fazową przeprowadzono metodami selektywnej dyfrakcji elektronów oraz EDS. Do interpretacji dyfraktogramów elektronowych stosowano program komputerowy JEMS [3].

Pomiary mikrotwardości i modułu Younga przeprowadzono na przekrojach poprzecznych próbek za pomocą urządzenia Micro Combi Tester (MCT) firmy CSEM Instruments stosując wgłębnik Vickers'a. Badania odporności na zużycie przez tarcie wykonano za pomocą tribotestera typu "kulatarcza" stosując kulę  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Szczegóły eksperymentu podano w pracach [4, 5].

## Wyniki i dyskusja badań

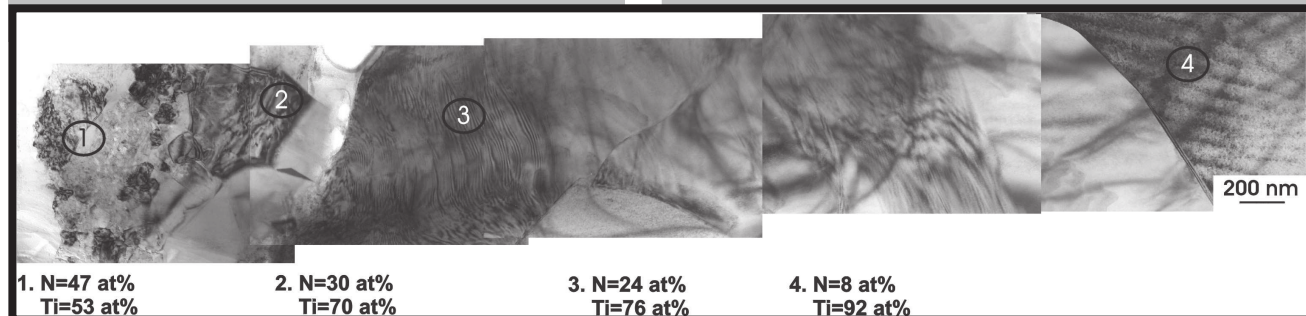
Grubość warstw azotowanych oszacowana przy użyciu LM na próbkach z przekroju poprzecznego wynosiła ok. 30  $\mu\text{m}$  (dla cp Ti) i od ok. 130 do ok. 200  $\mu\text{m}$  (dla stopu Ti-6Al-4V) (RYS. 1a, b). Jednak w przypadku stopu Ti-6Al-4V zmiany mikrostruktury wywołane azotowaniem obserwowano w niewielkich obszarach nawet w odległości 750  $\mu\text{m}$  od powierzchni (RYS. 1b).

Badania cienkich folii wykonanych z przekroju poprzecznego przeprowadzone za pomocą analitycznej TEM wykazały złożoną mikrostrukturę warstwy azotowanej na obu materiałach. Typową mikrostrukturę warstwy wytworzonej na stopie Ti-6Al-4V pokazano na RYSUNKU 2. Zewnętrzna, nanokrystaliczna strefa (o grubości ok. 0,3-0,5  $\mu\text{m}$ ) zbudowana jest z azotka tytanu  $\alpha$ -TiN (faza równoważna TiN osbornite, A1). Jako kolejne strefy zidentyfikowano:  $\text{Ti}_2\text{N}$  o strukturze tetragonalnej przestrzennie centrowanej,  $\text{Ti}_2\text{N}$  o strukturze tetragonalnej prymitywnej,  $\text{Ti}_2\text{AlN}$  i sporadycznie inne fazy. Ostatnią strefę stanowił roztwór stały  $a(\text{N})$ .



RYS. 1. Mikrostruktura tytanu technicznego (a) i stopu Ti-6Al-4V (b) po azotowaniu: warstwa azotowana oraz podłoże; LM - przekrój poprzeczny.

FIG. 1. Microstructure of the nitrided cp Ti (a) and Ti-6Al-4V alloy (b): surface and substrate (bulk); LM-cross section image.



RYS. 2. Mikrostruktura warstwy azotowanej wytworzonej na stopie Ti-6Al-4V, TEM. Kolejnymi cyframi (1,2,3,4) zaznaczono miejsca analizy zawartości azotu wykonanej metodą EELS.

FIG. 2. Microstructure of the multilayer formed on Ti-6Al-4V alloy, BF TEM. The results of EELS analysis taken in areas marked as 1,2,3,4 are attached.

ured on cross-section samples using Micro Combi Tester (MCT) of CSEM Instruments with a Vickers' indenter. Friction wear resistance was tested by means of the "ball-on-disc" method using a ball of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . The experimental details are given in refs. 4, 5.

## Results and discussion

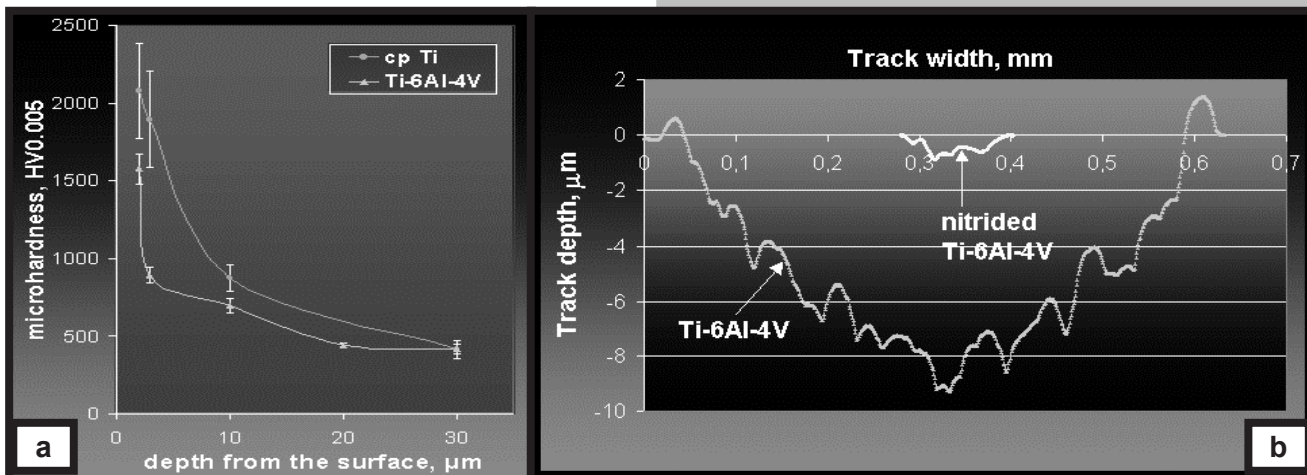
The thickness of the surface layers formed on both materials was measured on the cross-section specimens using LM as 30  $\mu\text{m}$  for cp Ti and varied from about 130 to 200  $\mu\text{m}$  for Ti-6Al-4V alloy (FIGS. 1a, b). However, it was observed in the Ti-6Al-4V alloy some areas where the effect of nitriding is visible up to 750  $\mu\text{m}$  (FIG. 1b).

Analytical TEM investigation of the cross section thin foils revealed a complex microstructure of the nitrided multilayers formed on both materials. As an example, we present a microstructure of the layer formed on Ti-6Al-4V only (FIG.2). Outermost, nanocrystalline sublayer (thickness of 0.3-0.5  $\mu\text{m}$ ) consists of the  $\alpha$ -TiN (equivalent to the TiN osbornite, fcc). The following sublayers consist of  $\text{Ti}_2\text{N}$  tetragonal body centred,  $\text{Ti}_2\text{N}$  tetragonal primitive,  $\text{Ti}_2\text{AlN}$  and other minor phases. The sublayer closest to the underlying bulk material is identified as the  $a(\text{N})$  solid solution. EELS investigations show that the  $a(\text{N})$  solid solution contain up to 24 at% nitrogen. The microstructure of the bulk material consists of the  $a$  phase (hcp) platelets with  $\beta$  (bcc) matrix.

A relationship between surface treated cp Ti and Ti-6Al-4V alloy and their micromechanical and tribological properties was established. It was found that nitrided layers exhibit much better microhardness and wear resistance (FIGS. 3a, b) than those of bulk materials. The nanocrystalline  $\alpha$ -TiN sublayer and  $\text{Ti}_2\text{N}$  sublayer significantly improves microhardness. The result of "ball-on-disc" test shows that friction coefficient of nitrided layer is 0.13 while for a bulk material it is 0.4. Wear resistance of Ti-6Al-4V has been considerably improved by nitriding. The track depth during wear test was measured as 9.0  $\mu\text{m}$  in a case of the untreated material surface, while it was only 0.8  $\mu\text{m}$  for nitrided material. The results show, that the nitriding under glow discharge is a very effective method for improvement of the mechanical and tribological properties of titanium and its alloys.

## Conclusions

1. The nitrided multilayers formed on the cp Ti and Ti-6Al-4V alloy revealed a complex microstructure. Outermost  $\alpha$ -TiN sublayers are nanocrystalline.
2. The microhardness of the nitrided multilayers is strongly dependent on their chemical composition and microstruc-



RYS. 3. Mikrotwardość warstw azotowanych wytworzonych na tytanie technicznym i stopie Ti-6Al-4V (a) oraz odporność na zużycie przez tarcie stopu Ti-6Al-4V przed i po azotowaniu (b).

FIG. 3. Microhardness of the nitrided cp Ti and Ti-6Al-4V alloy (a) and frictional wear resistance of the bulk and nitrided Ti-6Al-4V alloy (b).

Analiza zawartości azotu w tej warstwie przeprowadzona metodą EELS wykazała, że roztwór stały  $\alpha(N)$  zawiera do 24% at. azotu. Mikrostruktura podłoża zbudowana jest z płytek fazy  $\alpha(A3)$  w osnowie fazy  $\beta(A2)$ .

Stwierdzono istotny wpływ azotowania jarzeniowego na właściwości mikromechaniczne i tribologiczne badanych materiałów. Warstwy azotowane charakteryzują się znacznie większą mikrotwardością i odpornością na zużycie przez tarcie niż podłoża (RYS.3a,b). Nanokrystaliczna strefa  $\alpha-TiN$  i strefa  $Ti_2N$  istotnie zwiększają mikrotwardość. Wyniki testu tribologicznego wykazały, że współczynnik tarcia warstwy azotowanej wynosi 0,13, zaś materiału podłoża - 0,4. Głębokość wytarcia stopu w stanie dostawy wynosiła 9  $\mu m$ , natomiast stopu po azotowaniu tylko 0,8  $\mu m$ . Można więc stwierdzić, że azotowanie jarzeniowe jest skuteczną metodą poprawy właściwości mechanicznych i tribologicznych tytanu i jego stopów.

## Wnioski

1. Warstwy azotowane wytworzone na tytanie technicznym i stopie Ti-6Al-4V charakteryzują się złożoną mikrostrukturą. Zewnętrzna strefa  $\alpha-TiN$  ma nanokrystaliczną strukturę.
2. Mikrotwardość warstw azotowanych istotnie zależy od ich składu chemicznego i mikrostruktury. Największą mikrotwardość ma nanokrystaliczna strefa  $\alpha-TiN$ .
3. Azotowanie w warunkach wyładowanie jarzeniowego istotnie poprawia odporność stopu Ti-6Al-4V na zużycie przez tarcie.

## Podziękowania

Badania zostały dofinansowane przez AGH-UST (projekt nr 10.10.110.427) oraz KBN (projekty nr 4 T08C 024 24 i PBZ-KBN 082/T08/2002). Autorzy dziękują Prof. Philippe-A. Buffat (EPFL) za pomoc w badaniach i cenną dyskusję.

ture. The nanocrystalline  $\alpha-TiN$  on the top of the  $Ti_2N$  sublayers exhibit the higher microhardness.

3. Nitriding under glow discharge significantly improves a wear resistance of the Ti-6Al-4V alloy.

## Acknowledgment

The study was partially supported by the AGH-UST (project nr 10.10.110.427) and by the KBN (projects nr 4 T08C 024 24 and PBZ-KBN 082/T08/2002). Valuable contribution of Prof. Philippe-A. Buffat (EPFL) is kindly acknowledged.

## Piśmiennictwo

## References

- [1] Brunette, D.M., Tengvall P., Textor M., Thomsen P., Titanium in Medicine, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 2001, ISBN 3-540-66936-1.
- [2] T. Wierzchoń, Materials Science Forum, 4256-423 (2003) 2563-2568.
- [3] P. Stadelmann, EMS Java Electron Microscopy Software, <http://cimewww.epfl.ch/people/stadelmann/jemsWebSite/jems.html>
- [4] M. Łucki, PhD thesis, AGH University of Science and Technology, Kraków 2004.
- [5] A. Czyrska-Filemonowicz, P.A. Buffat, M. Łucki, T. Moskalewicz, W. Rakowski, J. Lekki, T. Wierzchoń, submitted to Acta Materialia.