

TRATTAMENTI SUPERFICIALI E RESISTENZA ALLA OSSIDAZIONE DI UNA LEGA γ -TiAl (TiAl 30.5 Al 9W 0.4 Si)

M. Mandelli, G. Ischia, P. Mosaner, A. Nollo, S. Gialanella

Le leghe basate sulla fase intermetallica γ -TiAl presentano delle interessanti proprietà meccaniche specifiche, anche a temperature relativamente elevate, i.e., maggiori di 800 °C. Per questo motivo sono attivamente studiate e hanno trovato diversi impieghi per componenti operanti ad alta temperatura come alcuni componenti di turbogas e motori a scoppio. Nel presente lavoro sono presentati i risultati di uno studio sperimentale nel corso del quale è stato indagato il comportamento ad ossidazione di una lega TiAl nelle condizioni di fornitura e dopo due diversi trattamenti superficiali. In un caso, preliminarmente ai trattamenti ossidativi è stato fatto diffondere all'interno della lega del cromo, deposto sulla superficie dei campioni con una tecnica PVD (physical vapour deposition) basata sull'ablazione laser. La medesima tecnica è stata impiegata per il secondo trattamento superficiale, nel corso del quale la superficie della lega è stata fatta fondere e solidificare così rapidamente da indurre la formazione di uno strato di materiale con dimensione nanometrica della grana cristallina. Una grana cristallina di dimensioni nanometriche implica la attivazione di ulteriori percorsi di diffusione, in aggiunta alla diffusione all'interno dei grani cristallini. Nel caso specifico, questa condizione rende possibile un bilanciamento tra i flussi diffusivi di titanio e di alluminio verso la superficie della lega per reagire con l'ossigeno contenuto nell'atmosfera. Lo strato di ossido superficiale risultante, sia per una composizione più ricca in allumina sia per le sue caratteristiche microstrutturali, ha determinato una più contenuta cinetica di ossidazione, rispetto a quella osservata nella lega non trattata. Eccezionalmente basse si sono rivelate le cinetiche di ossidazione dei campioni la cui superficie è stata preliminarmente arricchita di cromo. I risultati cinetici, opportunamente modellati, forniscono delle indicazioni circa i meccanismi che dominano la ossidazione della lega nelle tre diverse condizioni e possono essere utilmente impiegati per migliorare ulteriormente i trattamenti superficiali.

PAROLE CHIAVE: titanio e leghe, ossidazione, intermetallici, trattamenti superficiali, modellazione

INTRODUZIONE

Le leghe basate sulla fase intermetallica γ -TiAl sono da anni attivamente studiate in vista delle loro interessanti pro-

prietà meccaniche specifiche, anche a temperature relativamente elevate, i.e., maggiori di 800 °C. Per questo motivo hanno di già trovato diversi impieghi per componenti di turbogas e motori a scoppio[8],[9]. In sostituzione non solo delle leghe del titanio ma anche di superleghe e acciai, con un evidente vantaggio in termini di riduzione di peso, visti i valori di densità significativamente più bassi di queste leghe, dell'ordine del 50% delle densità delle altre leghe citate. Una riduzione di massa può avere, tra l'altro, dei notevoli benefici laddove vi sia interesse a ridurre i momenti di inerzia, come nel caso di parti in rapido movimento oscillatorio, e.g., palette rotoriche di turbine a gas, valvole per motori a scoppio, etc. A fronte di eccellenti proprietà meccaniche, permangono alcuni aspetti che ancora limitano l'impiego su vasta scala delle leghe TiAl. Tra questi forse uno dei più critici è la resistenza ad ossidazione relativamente limitata.

M. Mandelli

Dipartimento di Ingegneria Meccanica
e Gestionale, Università di Padova

G. Ischia, A. Nollo, S. Gialanella

Dipartimento di Ingegneria dei Materiali
e Tecnologie Industriali, Università di Trento

P. Mosaner

Dipartimento di Fisica,
Università di Trento

In questo tipo di leghe [1] lo strato di ossido nativo contiene due fasi principali: l'allumina e la titania. L'allumina tenderebbe di per sé a formare strati compatti e protettivi [10]. La titania invece, che forma cristalli colonnari, rende lo strato di ossidi misti che cresce sulla superficie di una lega TiAl poco o niente affatto protettivo.

In alcune condizioni, vista anche la elevata affinità del titanio per l'azoto, si possono formare nitrucci, che hanno effetti particolarmente detrimentalmente sulle caratteristiche della interfaccia tra la lega e lo strato di ossido superficiale. Tale effetto può peraltro essere contenuto introducendo in lega moderate concentrazioni di elementi quali, ad esempio, W, Si e Y [2],[12]

Alla luce di questo quadro è evidente che, ai fini di una efficace protezione della lega in ambiente ossidante, sarebbe preferibile la formazione di uno strato superficiale in cui prevalesse l'allumina.

Tuttavia la formazione della titania è favorita rispetto a quella dell'allumina poiché il titanio è grado di diffondere più rapidamente dell'alluminio verso l'esterno, pur essendo simili le attività dei due elementi nei confronti dell'ossigeno.

Vari sono gli approcci percorribili per favorire la formazione di allumina:

- aumentare la concentrazione di alluminio in lega (compatibilmente con le variazioni non desiderabili delle proprietà meccaniche)
- aggiungere altri elementi che alterino i diagrammi di stabilità degli ossidi
- far aumentare la diffusività dell'alluminio nei confronti di quella del titanio

In riferimento all'ultimo punto, va sottolineato che se un elemento è in grado di diffondere con una velocità sufficiente a garantire l'approvvigionamento all'interfaccia lega - atmosfera ossidante, sarà possibile la formazione continua dell'ossido di tale elemento. Quando invece questo flusso è insufficiente, si ha una "cinetica a controllo diffusivo", per la quale inizieranno ad ossidarsi altri elementi all'interno della lega. Ciò determinerà, in tempi più o meno lunghi, in relazione alla effettiva composizione della lega, un danneggiamento dello strato di ossidi nativi.

Una possibile via per fare aumentare le diffusività degli elementi formatori di ossido, rendendole eventualmente omogenee tra loro in caso di sistemi a più componenti, consiste nell'incrementare i cammini di diffusione disponibili, ad esempio aumentando la densità dei bordi di grano attraverso la riduzione della

grana cristallina. Come mostrato da uno studio sulla superlega a base di nichel, K38G [4], la riduzione delle dimensioni dei grani fino a meno di 0.1 micron favorisce la formazione di uno strato compatto ed uniforme di allumina, sebbene la lega, con microstruttura a grana micrometrica, sia formatrice di cromia.

METODOLOGIE E TECNICHE SPERIMENTALI

Campioni di lega Ti 30.5 Al 9W 0.4 Si (wt.%) sono stati ricavati per taglio da barre a sezione circolare di 26 mm di diametro, ottenuta per fusione a plasma e successiva pressatura isostatica a caldo. I campioni per la deposizione di cromo sono stati lappati con carta abrasiva grit 4000, mentre quelli per l'ablazione laser con carta grit 1200 per evitare problemi legati alla riflessione del raggio laser. I trattamenti di ossidazione per i campioni ablati sono stati condotti a temperature di 750 °C e 900 °C, mentre quelli per i campioni con interdiffusione di cromo hanno avuto luogo a 800 °C, 900 °C e 1000 °C. Le sessioni ossidative si sono svolte in un forno a muffola con termoregolazione automatica.

Per tutte le temperature i test si sono fermati a 500 ore.

I trattamenti di deposizione hanno portato a spessori superficiali di cromo compresi tra 5.5 e 8 micron.

Per tutti i campioni sono state fatte analisi SEM (per misurare gli spessori d'ossido, gli strati superficiali alterati e rilevare i profili di concentrazione tramite EDXS) e diffrattometrie (per determinare le fasi presenti).

Unicamente per i campioni nanocristallizzati sono state fatte analisi TEM (per quantificare l'entità della dimensione della grana).

TRATTAMENTI SUPERFICIALI

La deposizione del cromo metallico sulla superficie della lega con la successiva operazione d'interdiffusione mira ad avere una particolare concentrazione di cromo in prossimità della superficie, che da un lato dovrebbe favorire l'ossidazione dell'alluminio, rispetto a quella del titanio [3], senza altresì promuovere la formazione di una frazione eccessiva di cromia.

Il valore desiderabile di cromo [7] in superficie è circa il 15% [at.]: per determinare il tempo di interdiffusione in base allo strato depo-

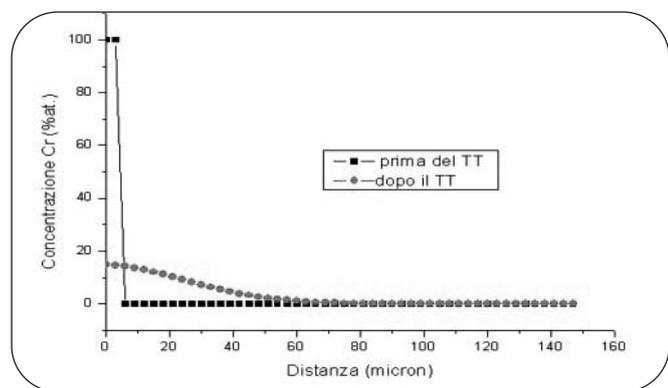


Fig. 1

Profilo di concentrazione stimato di cromo prima e dopo il trattamento di interdiffusione.

Modelled Cr concentration profile before and after the thermal ageing treatment.

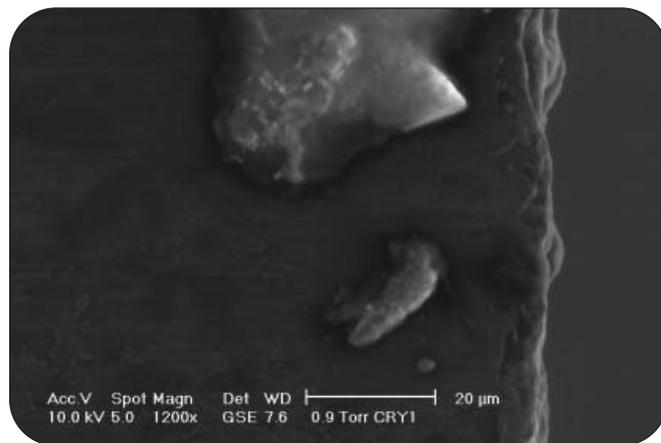


Fig. 2

Micrografia SEM che mostra la sezione della lega sulla quale è stato depositato uno strato di cromo prima del TT di interdiffusione.

SEM micrograph displaying the section of the alloy surface after Cr deposition, before the diffusion treatment, that was subsequently performed at a temperature of 900 °C.

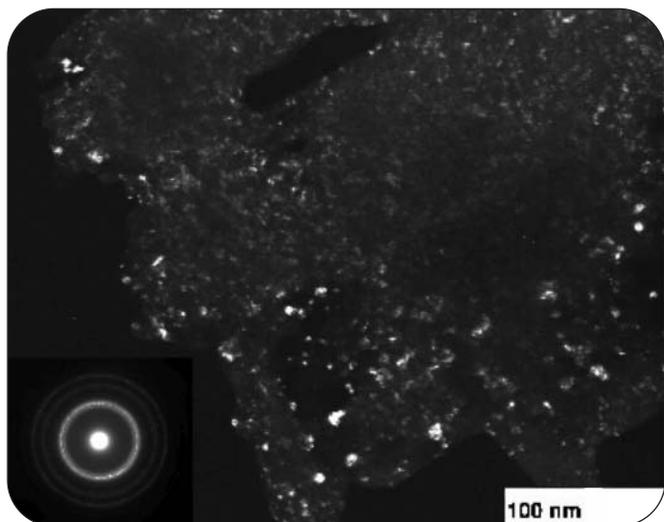


Fig. 3

Micrografia TEM che permette di valutare l'effetto dell'ablazione sulla grana cristallina.

TEM image: the effects of laser ablation on grain morphology are well visible.

sto è stato implementato un programma alle differenze finite che si basa sulle leggi di Fick.

Il trattamento di interdizione avviene alla temperatura di 900 °C. Il trattamento termico consiste in una diffusione in gas inerte (Ar) per non ossidare il cromo. Il modello alle differenze finite appositamente implementato permette di calcolare il tempo di interdizione in funzione della quantità di cromo deposta. A tal riguardo in Fig. 1 viene mostrata la concentrazione di cromo prima e dopo il T.T. In Fig. 2 vi è una immagine SEM della superficie dopo la deposizione dello strato di cromo. Mediamente i campioni della prova sono stati ricoperti con 5.5 µm di cromo, che comporta un trattamento termico di circa 10 h.

Visivamente dove lo spessore di cromo è esiguo (sotto i tre micron) si delinea un color viola, mentre dove lo spessore è maggiore la superficie assume un colore grigio - argento.

Da prove di diffrattometria è apparso che il cromo rimane in soluzione, anche dopo i processi ossidativi e le fasi presenti sono le γ -TiAl e α -Ti₃Al oltre che gli ossidi TiO₂ ed α -Al₂O₃.

La riduzione della grana cristallina viene indotta dalla rapida solidificazione dello strato della superficie del campione fusa da un impulso laser [6]. Sono state utilizzate due densità di energia: 22.1 mJ/mm² e 11.5 mJ/mm².

Il trattamento ha prodotto una grana di circa 10-15 nm in entrambi i casi, come verificato con osservazioni al microscopio elettronico in trasmissione. In Fig. 3 è presente una micrografia TEM nella quale si può apprezzare l'entità della nanocristallizzazione.

Le modifiche superficiali si estendono in entrambi i casi per 2-3 micron. Nel corso di osservazioni SEM usando elettroni retrodiffusi, la sezione dello strato alterato dall'ablazione laser risulta leggermente più chiara del substrato: tale aspetto è stato ascritto a una minore percentuale locale di alluminio, verosimilmente è evaporato dalla superficie. Peraltro anche in questo caso le fasi presenti sono le γ -TiAl e α -Ti₃Al.

Il processo di ablazione ha indotto la formazione di una fitta rete superficiale di fratture, che raggiungono la superficie della lega. Come si vede nella Fig. 4 tali fratture sono ottimi siti di accrescimento dell'ossido.

La formazione di fratture è stata osservata per entrambe le densità di energia.

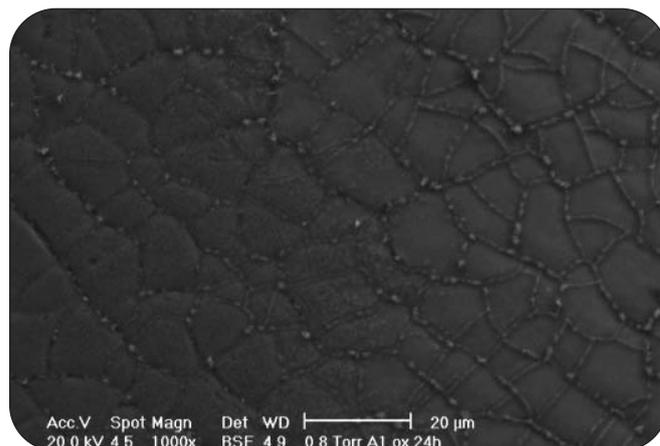


Fig. 4

Superficie del campione sottoposto al trattamento di ablazione laser superficiale ad alta energia, ossidato per 24h a 750 °C. Si osserva la presenza di una fratturazione diffusa.

Cracked alloy surface after high energy laser treatment; a light oxide scale is present, particularly along the crack as an oxidation treatment for 24 h at 750 °C in air was conducted on this sample.

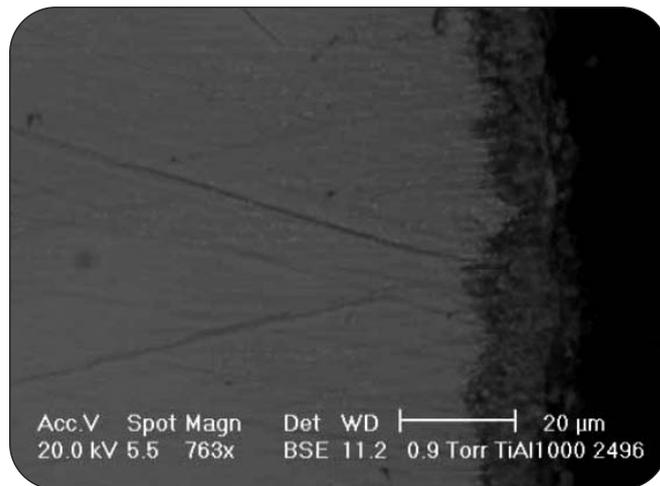


Fig. 5

Sezione di campione dopo il trattamento di interdizione di cromo ed ossidato per 296 h a 1000 °C.

SEM micrograph of the cross section of a Cr-enriched sample oxidised for 296 h at 1000 °C.

PROVE DI OSSIDAZIONE

I campioni cromati sono stati ossidati a 800 °C, 900 °C e 1000 °C. Lo strato superficiale di ossido dei campioni cromati si presenta di color rubino scuro o nero ed è composto da una struttura di lamelle di titania (ed in misura molto minore di cromia) "annegate" nell'allumina. La morfologia dell'ossido alle varie temperature presenta alcune analogie, sebbene, specificatamente nel caso dei campioni ossidati a 900 °C è possibile osservare sulla superficie dei grani isolati di cromia che peraltro non sembrano crescere in luoghi preferenziali. A 1000 °C tali grani non si osservano poiché la cromia tende ad evaporare. In Fig. 5 si vede la sezione dell'ossido dopo 296 h 1000 °C: si nota che è uniforme e ben aderente.

Le analisi EDXS, diffrattometriche e l'acquisizione di mappe

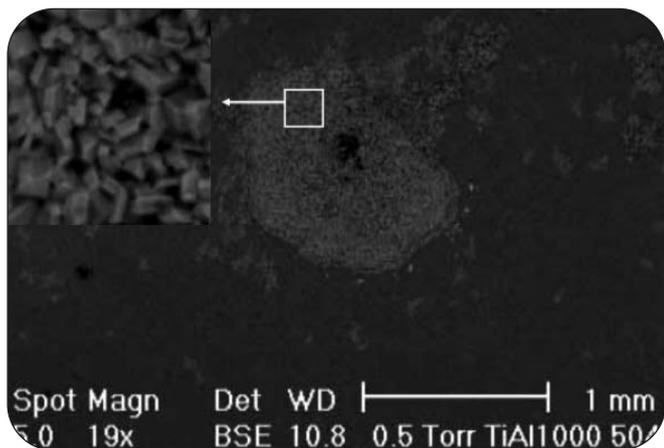


Fig. 6

Immagine SEM di un campione ossidato per 504 ore a 1000 °C con un difetto nella deposizione del cromo.
SEM image of an oxidised sample (504 h at 1000 °C) with a defect originally present in the starting chromium deposit.

degli elementi hanno mostrato che nella lega trattata con il cromo:

- Lo strato superficiale è composto da una miscela di ossidi di alluminio e di titanio.
- Lo strato superficiale presenta basse concentrazioni di cromo. Questo indica che tale elemento non viene consumato in misura sensibile. Ciò è sicuramente utile ai fini della durezza del sistema protettivo considerato, la cui efficacia tende a diminuire al diminuire della concentrazione del cromo.
- Ad alta temperatura sembra favorita la formazione di uno strato di ossidi nativi molto più ricco di allumina che non a bassa temperatura: questa tendenza seppur molto meno marcata era presente anche nella lega non trattata per questioni probabilmente legate all'attività dell'alluminio nei confronti dell'ossigeno. Ora è da attribuire ad un maggior guadagno in termini di diffusività dell'alluminio rispetto al titanio col crescere della temperatura. Questo è corroborato dal fatto che la zona di svuotamento dell'alluminio a ridosso dell'interfaccia tra lega ed ossido è praticamente inesistente per temperature fino a 900 °C.

Se i tempi di ossidazione sono lunghi e la cinetica ossidativa è a controllo diffusivo in genere la crescita dell'ossido segue una legge parabolica del tipo $s = \sqrt{K_p \cdot t}$ dove "s" è lo spessore d'ossido e K_p il "parametro di ossidazione parabolica".

K_p segue una legge tipo Arrhenius, tipica dei fenomeni termicamente attivati per cui:

$K_p = K_0 \cdot \exp(-E_{att} / (TR))$ dove K_0 è una costante ed E_{att} l'energia del processo attivato

Il valore di K_p quindi è un ottimo parametro per valutare la resistenza dell'ossidazione di un materiale, adesione e plasticità della scaglia a parte.

Per i campioni cromati si è trovato che:

Sotto i 900 °C $K_p = 38.344 \cdot \exp(-71704 / (TR))$ [$\mu\text{m}^2\text{h}^{-1}$]
Sopra i 900 °C $K_p = 1.58 \cdot 10^{19} \cdot \exp(-467314 / (TR))$ [$\mu\text{m}^2\text{h}^{-1}$]

Per i campioni nanocristallizzati si è trovato invece:

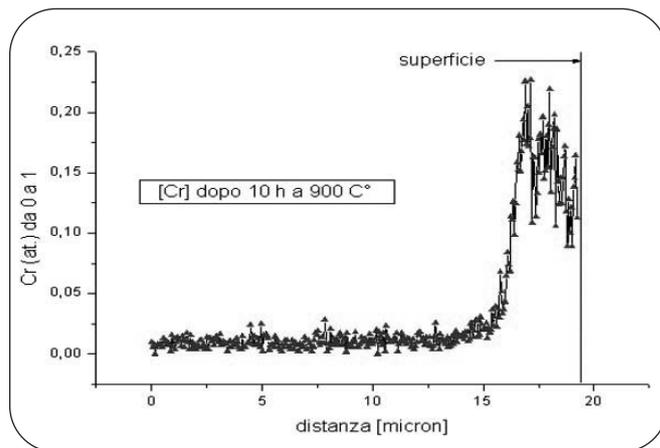


Fig. 7

Profilo sperimentale della concentrazione di cromo dopo il trattamento di interdiffusione, condotto a 900 °C per 10 ore.

Experimental chromium concentration profile after the diffusion treatment, performed for 10 h at 900 °C in an inert gas (Ar).

$$K_p = 0.6 \cdot 10^{23} \cdot \exp(-510549 / (TR)) \text{ } [\mu\text{m}^2\text{h}^{-1}]$$

In seguito a prove ossidative di 500h a 900 °C e 500h a 1000 °C la lega con interdiffusione di cromo ha dato luogo ad una scaglia spessa 3.5 e 23 micron rispettivamente mentre la lega base nelle stesse condizioni ha formato un ossido superficiale di 32 e 250 μm . Questo comporta una diminuzione del K_p di 83 e 118 volte circa.

I vantaggi della nanocristallizzazione non sono tuttavia minimamente comparabili con quelli dell'interdiffusione superficiale di cromo. In genere la nanocristallizzazione produce un dimezzamento del valore di K_p a 700 °C ed una riduzione di un terzo a 900 °C (rispetto alla lega non trattata) [14].

La nanocristallizzazione indotta con la minor densità di energia si è mostrata la migliore. Si pensa sulla base di misure quantitative EDXS che ciò sia dovuto al fatto che una ablazione meno intensa faccia evaporare una quantità inferiore di alluminio dalla superficie.

Dove lo spessore di cromo depositato è insufficiente, come ad esempio in corrispondenza di difetti presenti sul substrato precedentemente alla deposizione (Fig. 6), durante l'ossidazione si ha formazione prevalente di titanina in forma di grani prismatici: visivamente queste zone appaiono come isole giallastre. Altrove l'ossido, se osservato in superficie, risulta molto omogeneo ed aderente.

È stato messo a punto un modello per il calcolo dello spessore critico da deporre che si basa sulla cinetica di diffusione ed ossidazione del cromo e sulla velocità di evaporazione della cromia (che avviene sopra i 900 °C).

Si sta valutando la possibilità di incrementare la concentrazione di cromo nella lega, al fine di fornire maggiore resistenza e durezza all'ossido risultante anche a temperature superiori. In tal modo, questi materiali risulterebbero in una certa misura competitivi con le superleghe.

DISCUSSIONE DEI RISULTATI E MODELLAZIONE DELLA CINETICA DI OSSIDAZIONE

Da uno studio del profilo di interdiffusione del cromo nel corso di un trattamento termico di prova condotto a 900 °C per

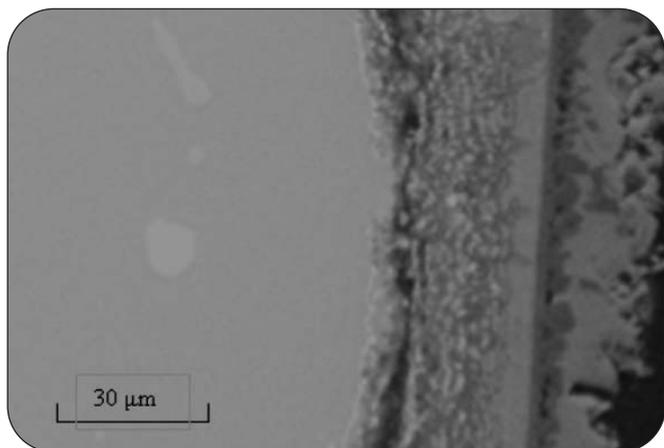


Fig. 8

Immagine SEM dello strato di ossido di un campione non ablatato con il laser e ossidato per 1000 ore a 900 °C.

SEM micrograph of a thick oxide scale observed on the surface of an untreated alloy sample, when oxidized for 1000 h at 900 °C.

20 h si è trovato che la diffusività del cromo alla stessa temperatura vale

$$D_{Cr} = 1.576 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$$

Questa è da considerarsi una "diffusività efficace" in quanto si è supposto che sia il solo cromo a diffondere all'interno della lega, mentre in realtà anche Al e Ti si muoveranno verso l'esterno nello strato depositato.

Con il codice alle differenze finite è possibile ricavare una espressione empirica per il tempo di diffusione del cromo all'interno della lega: $t_{TT} = -0,555 + 0,325 \cdot s + 0,225 \cdot s^2$

t_{TT} è il tempo di trattamento espresso in ore, mentre "s" rappresenta lo spessore di cromo depositato, misurato in micron.

Si è visto che per garantire la resistenza ad ossidazione a 900 °C sono sufficienti 5 micron di cromo depositato, mentre per i 1000 °C sono necessari almeno 7 micron: questo significa che nei due casi è richiesto un trattamento di 8 - 15 ore rispettivamente.

Per meglio comprendere invece l'effetto della nanocristallizzazione è necessario considerare ora anche il contributo diffusivo dei bordi grano per il quale è conveniente introdurre il concetto di diffusività efficace definita come media pesata rispetto alle aree della diffusività attraverso il grano e lungo il bordograno;

Supponendo che la sezione di diffusione attraverso i grani sia idealmente esagonale e parallela alla superficie del provino, si avrà [5]:

$$D_{eff} = \frac{D_{gb} \cdot A_{gb} + D_s \cdot A_s}{A_{gb} + A_s} = \frac{\sqrt{3} \delta d D_{gb} + \frac{\sqrt{3}}{2} (d - \delta) d D_s}{\sqrt{3} \delta d + \frac{\sqrt{3}}{2} (d - \delta) d} \quad (1)$$

essendo "d" il diametro del grano e "δ" lo spessore del bordograno che può essere considerato con buona approssimazione pari a 1 nm [5].

La modellazione ossidativa di una lega tipo TiAl è abbastanza complessa. Infatti le specie di ossido che si formano (principalmente allumina e titania) mutano la percentuale complessiva in cui esse sono presenti col passare del tempo o meglio con l'"aggiornarsi" dei profili di concentrazione dei suoi costituenti. È infatti frequente vedere delle stratificazioni d'ossido ben definite. Questo ci suggerisce che il modello matematico rappresentativo del fenomeno debba basarsi sull'ipotesi che esista

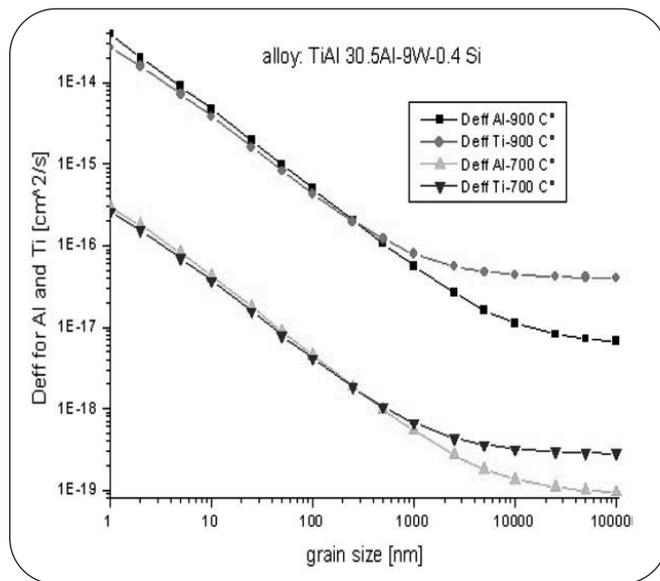


Fig. 9

Andamento di Def, secondo la relazione (1) per Al e Ti al variare della dimensione della grana cristallina. Relationship between Def (for Ti and Al) and the grain diameter as predicted by equation (1).

per l'uno e/o per l'altro elemento una "concentrazione limite", al di sotto della quale sia preclusa completamente o in parte la formazione dei rispettivi ossidi.

Tale concentrazione limite sarà generalmente caratteristica di ciascun elemento.

Il modello pertanto supporrà che il controllo sulla cinetica d'ossidazione evolva con il tempo attraverso tre forme:

1. Inizialmente tutte le specie sono disponibili per essere ossidate: controllo di reazione (nel caso di lega microcristallina questa fase dura poco in quanto l'alluminio, avendo più bassa diffusività, viene presto consumato)
2. per tempi maggiori: passaggio da controllo di reazione a controllo diffusivo
3. per tempi ancora successivi: controllo diffusivo

Il modello poi supporrà che:

- all'interfaccia di svuotamento/substrato non avvengono reazioni di alcun genere: le fasi presenti dovranno essere riconducibili qualitativamente e quantitativamente alla concentrazione locale dei vari elementi.
- alluminio e titanio reagiscono con il solo ossigeno

Il codice di calcolo in questione è un programma [15] alle differenze finite per il calcolo del danneggiamento ossidativo in base alla considerazione di meccanismi ossidativi - interd diffusivi.

Il programma sfrutta la seconda equazione di Fick (problema tri-componente: Al + Ti + O)

Si suppone che le diffusività varino con la temperatura secondo una relazione del tipo Arrhenius, tipica dei fenomeni termicamente attivati.

Le concentrazioni all'interfaccia ossidativa rappresentano la seconda condizione al contorno per risolvere le equazioni di diffusione. La prima invece è data dall'imporre che le concentrazioni a distanza virtualmente infinita siano quelle nominali della lega.

Le condizioni all'interfaccia ossido/zona di svuotamento sono quelle che determinano:

- Cosa verrà ossidato → Concentrazione all'interfaccia di Ti ed

Al + pressione parziale di O₂

• Concentrazione di Al e Ti ossidati → Concentrazione all'interfaccia di Ti ed Al

Le condizioni di ossidazione determineranno quindi i consumi, ovvero i flussi uscenti di Al e Ti.

Fino a questo momento sono stati presi in considerazione solo leghe contenenti unicamente Al e Ti: è risaputo che la presenza di eventuali elementi in lega tipo W e Si, quale è il nostro caso, migliora la resistenza all'ossidazione attraverso la riduzione della diffusività dell'ossigeno. Queste due condizioni facilitano evidentemente la formazione di uno strato esterno più ricco in allumina. Tuttavia in questo caso il tungsteno ha diffusività molto bassa ed il Si è presente in quantità trascurabili: appare ragionevole quindi non considerare tali elementi nel modello di calcolo.

Per poter prevedere la cinetica ossidativa è necessario conoscere le relazioni tra le concentrazioni all'interfaccia ossidativa e le proporzioni tra gli ossidi, che "in concorrenza" si formano.

Ottenere queste relazioni è praticamente molto difficile su campioni nanocristallizzati: il motivo è che la sottile superficie trattata, dello spessore di circa 2-3 micron non è facilmente simulabile in un modello alle differenze finite in cui la maglia nodale è dello stesso ordine di grandezza di tale profondità trattata (quindi i nodi sono in numero ridotto)

Si è pertanto deciso di calcolare le relazioni per la corrispondente lega microcristallina e applicarle quindi al caso nanocristallino. Sarebbe come supporre che i differenti comportamenti siano da attribuire solamente alle diverse diffusività.

Allo scopo è utile definire il "rapporto tra gli ossidi" (Oxyde Ratio), OR, che nel caso di scaglia mista allumina/titania identifichiamo come:

$$O.R. = \frac{\%Al_2O_3[at]}{\%TiO_2[at]}$$

Abbiamo che: $\frac{1}{2} * \frac{1 - O.R.}{O.R.} = \frac{[Ti]}{[Al]}$ (in quanto in una molecola di titania c'è un atomo di metallo e in una di allumina ve ne sono due) e che: $[Al] + [Ti] = 100$ da cui:

$$[Al] = 100 * \left(1 + \frac{1}{2} * \frac{1 - O.R.}{O.R.} \right) \text{ ed } [Ti] = 100 - [Al]$$

È apparso poi che la lega microcristallina dà luogo, tra 700 °C e 900 °C, ad una morfologia d'ossido caratteristica, composta da:

- Uno strato esterno di ossido misto Al₂O₃/TiO₂;
- Uno strato sottostante più ricco in allumina (da 1.5 a 2 volte in più che nello strato esterno);
- Uno strato sottostante ancora misto in cui la percentuale di Al₂O₃ tende a salire col tempo: il motivo è legato alla p.p.O₂, in quanto per bassi valori (↔ scaglia sufficientemente spessa) è favorita la formazione di quest'ultima.

Le percentuali di allumina negli strati misti sono risultati leggermente superiori ad alta temperatura: questo probabilmente anche a causa del fatto che l'attività dell'alluminio nei confronti dell'ossigeno tende ad aumentare.

E' scaturito che le relazioni che legano le concentrazioni di interfaccia con il rapporto tra gli ossidi nel caso di leghe TiAl contenenti anche W e Si sono del tipo:

$$\bullet \text{ Nello strato esterno misto } O.R. = \frac{C_{Al_2}^n}{C_{Al_2} + C_{Ti_2}} - \frac{C_{Ti_2}^n}{C_{Ti_2}} * f_1 + f_2 \quad (2)$$

$$\bullet \text{ Strato ricco in Al}_2\text{O}_3 \quad O.R. = C * \frac{C_{Al_2}^n}{C_{Ti_2}}$$

$$O.R. = \frac{C_{Al_2}^n}{C_{Ti_2}} + C_1 \quad (3)$$

• Secondo strato misto

Dove:

- C, C₁, C_{Al}, C_{Ti}, n, n₁ sono delle costanti;
- f, f₁ sono funzioni della temperatura;
- "ξ" indica che è riferita all'interfaccia ossidativa;
- "o" indica che è "iniziale", nella lega.

In Fig. 8 vediamo il classico aspetto dello strato di ossido nel caso di lega non ablata.

La Fig. a lato (SEM con filtro per gli e- "backscattered") si riferisce ad un campione ossidato in aria per 1000 ore a 900 °C. La parte più scura è quella a maggior percentuale di allumina (mediamente i 36% [at]).

Dallo studio della lega microcristallina si calcolano quindi gli elementi della matrice delle diffusività di Al e Ti nella lega, che poi verranno nel caso nanocristallino sostituite dalle diffusività attraverso il grano laddove la lega non è stata modificata.

Nel caso nanocristallino è inoltre necessario porre che i termini misti D_{AlTi}, D_{TiAl} della matrice di diffusione siano nulli nello strato modificato: questo per poter avere solo due "diffusività efficaci" (una per l'alluminio e una per il titanio) corrispondenti ai termini D_{AlAl} e D_{TiTi}. (eq 1)

Le diffusività attraverso il grano nel caso microcristallino sono state calcolate sfruttando i profili di concentrazione misurati attraverso la zona di svuotamento. Esse influenzano i valori delle concentrazioni all'interfaccia ossidativa col passare del tempo: da qui il rapporto tra gli ossidi ed infine i consumi di Ti ed Al. I risultati sono riassunti in Tabella 1.

Nel caso nanocristallino, imponendo che nei nodi all'interno dello strato modificato le diffusività siano quelle efficaci e altrove siano quelle "attraverso il grano", in base alla predizione della pressione parziale dell'ossigeno e alla conoscenza delle mappe di stabilità degli ossidi (eq 2,3 che supponiamo valide a partire dai risultati ottenuti sulla lega microcristallina) siamo in grado di predire dalla seconda legge di Fick le concentrazioni all'interfaccia col passare del tempo e quindi di calcolare che quantità di Al e Ti verranno ossidate. Dal rapporto di espansione volumetrico metallo/ossido si determina a questo punto il valore del parametro parabolico di ossidazione (Kp).

L'equilibrio tra le diffusività di Al e Ti dovrebbe avvenire per una grana di circa 250 nm. Al di sopra di questo valore non dovrebbero essere possibili miglioramenti nella resistenza all'ossidazione. In una sessione di prove precedente la nanocristallizzazione è stata ottenuta via VPS (Vacuum Plasma Spray) che ha prodotto dei cristalliti di circa 90nm: anche in questo caso è stato osservato una diminuzione di Kp.

Le diffusività efficaci sono state calcolate con una procedura IPS (Inverse Problem Solving): variandole, variano la composizione della scaglia e lo spessore della stessa. Dalla conoscenza del valore di D_{eff} e della dimensione della grana nanocristallina è possibile calcolare la diffusività attraverso il b.g. e quindi il valore della diffusività efficace col variare della dimensione della grana attraverso l'equazione (1). Si nota che nel caso di lega con grana superficiale nanocristallina le diffusività di Al e Ti sono molto simili. Per questo motivo è più difficile che all'interfaccia ossidativa le concentrazioni dei due elementi possano essere notevolmente differenti: in altri termini la formazione di una scaglia d'ossido stratificata è meno probabile. Nella Tab. 1 sono riportati i valori calcolati per le diffusività per i sistemi "micro" e "nano"

	Elemento	D_{eff} [cm^2/s]	D_{GB} [cm^2/s]	D_{e} [cm^2/s]
750	Al	8.94×10^{-17}	1.74×10^{-15}	9.25×10^{-18}
	Ti	8.35×10^{-17}	1.47×10^{-15}	6.30×10^{-19}
900	Al	3.3×10^{-15}	5.03×10^{-14}	3.58×10^{-16}
	Ti	2.6×10^{-15}	4.01×10^{-14}	3.57×10^{-16}

Tab. 1

Diffusività efficaci, al bordo di grano e attraverso il grano, calcolate per i sistemi nano- e micro-cristallini.
Equivalent diffusivity values along grain boundary and through the grain for the two cases: "nano" and "micro"-metre alloy domain size.

CONCLUSIONI

Sono stati indagati i fenomeni di ossidazione in aria che hanno luogo in una lega TiAl per temperature comprese tra 750 °C e 1000 °C. Sono state inoltre considerate alcune strategie per aumentarne la resistenza ad ossidazione: la nanocristallizzazione superficiale indotta da ablazione laser e la deposizione con successiva interdifferusione di cromo. Questo secondo approccio ha mostrato una efficacia ed una versatilità altissima.

La nanocristallizzazione ha portato a discreti miglioramenti delle proprietà resistenziali, anche se questi sono limitati a temperature strettamente inferiori a 900 °C.

Accattivante sarebbe la ricerca di un metodo semplice ed economico di deposizione del cromo, e.g., per via galvanica, che permetterebbe un uso semplice e sicuro di questi materiali a temperature anche fino a 1050 °C. Risultano infatti annullati tutti i rischi di distacco che si potrebbero avere nell'uso di rivestimenti metallici dedicati, quali ad esempio quelli del sistema Ti-Al-Cr [7],[13].

BIBLIOGRAFIA

- [1] G.H. Meier, *Fundamentals of the oxidation of high-temperature intermetallics*, tratto dalla raccolta edita da H.J. Grabke e M. Schuetze "Oxidation of intermetallics", Wiley-VCH,(1997) p.1
- [2] A. Tomasi, C. Nosedà, M. Nazmy, S. Gialanella, *Influence of Si and W addition on high temperature oxidation of γ - α_2 Ti-Al alloys*, MRS Symp Proc, Vol 364, 1996, pp 999-1004
- [3] Z. Tang, F. Wang, W. Wu, *Effect of A Sputtered TiAlCr Coating on the oxidation Resistance of TiAl Intermetallic Compound*, Oxid. of metals, vol. 48, p.511-525 (1997).
- [4] L.Hanyi,W.Fuhui,X.Bangjie, and Z. Lixin, *High-Temperature Oxidation Resistance of Sputtered Micro-Grain Superalloy K38G*, Oxid. of Met., Vol.38 (1992) pp. 299-307.
- [5] Y. Mishin, Chr. Herzig *Grain boundary diffusion: recent progress and future research*, Mat. Sci. Eng., Vol. A260 pp. 55-71 (1999).
- [6] P.Mosaner *Termodinamica dell'interazione tra luce laser e materia*.
- [7] M.Mirand, J-L. Bonnentien and J-P. Chevalier *Effects of added interstitial elements in ternary Ti-Al-Cr and quaternary Ti-Al-Cr-Nb* tratto dalla raccolta Gamma titanium Aluminides p.99
- [8] C.M. Austin, T.J. Kelly, K.G. McAllister and J.C. Chesnutt, *Aircraft engine application for Gamma Titanium Aluminide*, tratto dalla raccolta Structural Intermetallics 1997: Proceedings of the International Symposium on Structural Intermetallics, TMS, Warrendale, PA,1997 p.413-426
- [9] S. Isobe and T. Noda, *Automotive application of TiAl intermetallics*, tratto dalla raccolta Structural Intermetallics 1997: Proceedings of the International Symposium on Structural Intermetallics, TMS, Warrendale, PA,1997 p.427-433
- [10] G.H. Meier, *Research on Oxidation and embrittlement of intermetallic compounds, in the U.S* tratto dalla raccolta Oxidation of intermetallics edito da H.J. Grabke and M. Schütze p.16
- [12] Y.Wu,S.K. Hwang,S.W. Nam, N.J. Kim, *The effect of yttrium addition on the oxidation resistance of EPM TiAl-based intermetallics*, Scripta Materialia, 48 (2003), pp 1655-1660.
- [13] C. Leyens, R. Braun, M. Fröhlich, and P. Eh. Hovsepan *Recent Progress in the Coating Protection of Gamma Titanium-Aluminides*, JOM, Vol. 58(1) pp. 17-21 (2006).
- [14] M. Rapezzi *Miglioramento della resistenza all'ossidazione di una lega γ -TiAl per effetto della nanocristallizzazione superficiale*, tesi di laurea, Università degli studi di Trento, Anno Accademico 2002/2003
- [15] *Effect of laser ablation on the surface microstructure and oxidation resistance of a gamma TiAl alloy*. (S. Gialanella, G. Ischia, M. Mandelli, P. Mosaner, A. Nollo To be submitted to Surface Technology)

ABSTRACT

SURFACE TREATMENTS AND OXIDATION RESISTANCE OF A γ - Cr_2 TIAL ALLOY (TI-30.5AL 9W 0.4 SI)

Keywords: titanium alloys, oxidation, intermetallics, surface treatments, modelling

TiAl alloys are potentially interesting for structural applications at temperatures in excess of 800 °C. Their specific mechanical resistance at high temperatures is very good and this fact, with an acceptable oxidation resistance, suggests the use of these materials in applications such as automotive components and turbogas engine blades.

When exposed to oxidising atmospheres, these alloys normally form a poorly protective TiO₂ rich scale. As matter of fact the inadequate oxidation resistance is one of the main life limiting factors of these materials. In this study, an oxidation testing of a TiAl alloy has been performed in air over a temperature range from 750 °C to 1000 °C.

We have followed two strategies for improving oxidation resistance of the alloy: surface nanocrystallisation via laser ablation and Cr surface enrichment.

In the first methodology the extremely high cooling rate (1010 Ks⁻¹ is the calculated value) following surface melting, generates a very thin nanocrystallised layer, in which nanometric grains are visible, as indicated by the TEM micrograph in figure 3. In this case the diffusivity of

aluminium increases by more than hundred times and becomes comparable to the diffusivity of titanium (figure 9). An increased diffusivity helps the oxidation of Al, which would not be the kinetically favoured element for oxidation. Although, this same treatment results in a diffuse cracking of the alloy surface, as displayed by SEM image in figure 4, the formation of a more protective alumina richer scale becomes possible nonetheless.

The second treatment involves the deposition on the alloy surface of a 5-7 micron thick layer of pure chromium, with a subsequent annealing to obtain interdiffusion, performed at a temperature of 900 °C in inert gas for 10h. The expected concentration profile for chromium is depicted in figure 1, whereas the actual microstructure of the deposited surface layer is displayed by figure 2 and the actual chromium concentration profile is shown by figure 7. This approach, exploiting the so-called chromium gettering effect, that reduces the critical aluminium concentration for an outward oxidation, was very successful. The oxidation kinetic of the alloy is more than a hundred times lower (figure 8). The laser ablation nanocrystallisation results are not as good as the ones obtained with chromium treated samples, but still provide indications for an improved oxidational behaviour of the alloy with respect to the untreated condition.

The relationship between diffusivity and oxidation rate was thoroughly studied.