

Università degli studi di Napoli 'Federico II'



Scuola di Dottorato In Ingegneria Industriale

*Dottorato di ricerca in Tecnologie e Sistemi di
Produzione*

Dissoluzione Elettrochimica del Can per la Produzione di
Manufatti 'Near Net Shape' in Ti6Al4V ottenuti mediante Hot
Isostatic Pressing

Allievo: ing. Fabio Scherillo

Tutors: prof. A. Squillace, ing. U. Prisco

Coordinatore: prof. L. Carrino

A mia Madre

A mio Nonno Antonio

A mia Nonna Elisa

A mio Zio Lino

INTRODUZIONE.....	3
CAPITOLO1 IL TITANIO E LE SUE LEGHE	6
1.1 Cenni storici	8
1.2 Processi Kroll e Hunter	9
1.3 Caratteristiche del Titanio	14
1.4 Leghe di Titanio	20
1.5 Microstruttura delle leghe di Titanio	27
CAPITOLO 2. LA METALLURGIA DELLE POLVERI	41
1.1 Descrizione tecnologia.....	43
1.1.1 Produzione e miscelazione delle polveri	43
1.1.2 Compattazione e sinterizzazione.....	46
1.1.3 Tecnologie alternative	51
1.1.4 Operazioni secondarie e di finitura.....	53
1.2 L'Hot Isostatic Pressing (Hip).....	54
1.3 Tecniche di rimozione del contenitore metallico (can) dalla billetta HIPpata.....	59
1.3.1 Tecnologie sottrattive convenzionali	59
1.3.1.1 Rimozione di contenitori per tornitura e fresatura	60
1.3.1.2 Lavorazione per abrasione (Rettifica)	66
1.3.2 Tecnologie sottrattive non convenzionali.....	68
1.3.2.1 Lavorazioni ad ultrasuoni	69
1.3.2.2 La tecnologia Water-Jet.....	70
1.3.2.3 Elettroerosione.....	74
CAPITOLO 3 ANALISI DEL MANUFATTO	77
3.1 Materiali e metodi.....	77
3.2 Risultati sperimentali.....	80
CAPITOLO 4-DISSOLOUZIONE ELETTROCHIMICA DEGLI ACCIAI	93
4.1 Meccanismi di dissoluzione degli acciai	94
4.3 Materiali e metodi.....	97

4.4 Risultati Sperimentali	100
4.4.1 Acciaio DC04.....	100
4.4.2 Acciaio AISI 304	107
CAPITOLO 5-LA RIMOZIONE DEL CAN	114
5.1 Risultati sperimentali.....	115
CONCLUSIONI.....	120
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	122

Introduzione

Il seguente lavoro di tesi si inserisce all'interno del progetto di ricerca "TitaForm", inserito nella costellazione "Titanium", che rappresenta un'iniziativa industriale italiana per le tecnologie del titanio ad uso aeronautico.

L'utilizzo sempre crescente della percentuale di composito a matrice polimerica richiede, parimenti, una percentuale di titanio sempre crescente nelle strutture aeronautiche primarie, non solo dei motori ed asservimenti.

L'industria aeronautica moderna deve rispondere a due pressanti richieste: abbattere i consumi di esercizio (quindi l'inquinamento correlato, in ottemperanza alle linee guida di normativa internazionale), ed i costi di produzione legati alle tecnologie e materiali. Gli orientamenti delle nuove costruzioni aeronautiche hanno individuato la risposta ad entrambe queste esigenze nell'incremento della quota di materiale composito a matrice polimerica che però necessita dell'accoppiamento a strutture di lega di titanio, che ha come risultato finale un complessivo incremento della quota di utilizzo del titanio fino ad oltre il 18% del peso totale.

Le tecnologie di fabbricazione di componenti in lega di titanio oggi in uso comportano una forte perdita di materiale (che è molto costoso: più di 10 volte rispetto le leghe di alluminio), nelle lavorazioni di macchina.

In particolare se consideriamo per un componente di titanio generico, la quota parte di materiale acquistato (Buy) rispetto a quello che in realtà è utilizzato e quindi posto in volo (Fly), tale rapporto Buy/Fly oggi per i componenti di titanio vale almeno 20.

L'innovazione è cominciata a partire dagli anni Ottanta con la realizzazione di strutture secondarie (parti mobili) in fibra di carbonio, fino ad arrivare oggi giorno alla produzione di strutture primarie (impennaggi) ed intere parti di fusoliera.

L'importanza di questa profonda evoluzione nei processi produttivi offre grandi vantaggi in termini di costi di esercizio e di impatto ambientale, grazie a un risparmio di carburante dell'ordine del 20%, sia per l'acquisizione di competenze industriali e ingegneristiche.

Tuttavia, la carboresina non può sostituire completamente le leghe metalliche per la realizzazione di tutti gli elementi che compongono un velivolo. L'utilizzo delle leghe metalliche, infatti, è indispensabile per quelle parti strutturali soggette a forti carichi concentrati o che richiedono spessori minimi. Inoltre, l'introduzione del materiale composito ha implicato problematiche inerenti ai fenomeni di corrosione da

accoppiamento galvanico che si generano all'interfaccia tra componenti in composito e componenti in leghe metalliche convenzionali.

Gli studi effettuati verso la ricerca di leghe metalliche compatibili con i materiali compositi, hanno dimostrato che le leghe di titanio presentano elevata resistenza alla corrosione e valori del coefficiente di dilatazione termica prossimi a quelli dei materiali compositi. Tali caratteristiche, unitamente alle eccellenti proprietà fisiche e meccaniche, le rendono idonee all'applicazione in strutture aeronautiche, permettendo la sostituzione delle tradizionali leghe di alluminio.

L'uso del titanio in quantità sempre più ampie comporta un eccessivo costo di fabbricazione dovuto: (i) al costo della materia prima, (ii) agli elevati volumi di sfridi e (iii) alle complesse e costose lavorazioni di finitura.

L'industria del titanio è orientata quindi allo studio di tecnologie ad elevato rapporto Buy/Fly, numerose sono le vie che si possono percorrere per raggiungere l'obiettivo, tra queste le più importanti sono le tecnologie basate sulla deformazione a caldo e sulla tecnologia delle polveri.

Nell'ambito di quest'ultima classe la compattazione ad alta pressione, conosciuta come Hot Isostatic Pressing (HIP), presenta caratteristiche molto promettenti. Infatti consente, rispetto alla sinterizzazione tradizionale, di ottenere compattati privi di anisotropia e con porosità residue molto basse.

Per ottenere un compattato mediante HIP si procede al riempimento, mediante opportune tecniche, di un contenitore (Can) che poi viene posto in forno ad elevata pressione. Dato che, in linea teorica, al Can è possibile dare qualunque forma l'HIP è da considerarsi una tecnologia Near Net Shape.

Nel caso delle leghe di titanio, il contenitore è generalmente di acciaio inox e le temperature e le pressioni di compattazione sono dell'ordine degli 800-1100 °C e 1000-1300 bar. In queste condizioni operative tra il compattato ed il Can si crea un forte legame basato su processi diffusivi in fase solida con formazione di intermetallici. Per la rimozione del Can esistono diverse tecniche, da quelle tradizionali basate sull'asportazione di truciolo a tecnologie non convenzionali come la rimozione agli ultrasuoni o la rimozione elettrochimica.

Nel presente lavoro di tesi è stata studiata la rimozione elettrochimica utilizzando due diverse soluzioni, una contenente solo cloruri e l'altra costituita da cloruri con l'aggiunta di un agente complessante in grado di formare con gli ioni metallici composti particolarmente solubili. I risultati ottenuti hanno mostrato la validità della

dissoluzione elettrochimica come strumento della rimozione del Can, in particolare l'aggiunta dei complessanti consente di spingere la rimozione fino al bulk del compattato rendendo la somma dei processi di Hot Isostatic Pressing-Rimozione elettrochimica una vera tecnologia "near Net Shape"

Capitolo1 Il Titanio e le sue leghe

Il titanio è ampiamente distribuito in tutto l'Universo; ne è stata infatti scoperta la presenza nelle stelle, nella polvere interstellare, nelle meteoriti e sulla superficie terrestre. È situato nel IV gruppo della tavola periodica degli elementi con numero atomico 22 e peso atomico 47,9 (Fig. 1.1). In condizioni standard, è un metallo allo stato solido di color argento con un basso peso specifico (circa 4,5 g/cm³).

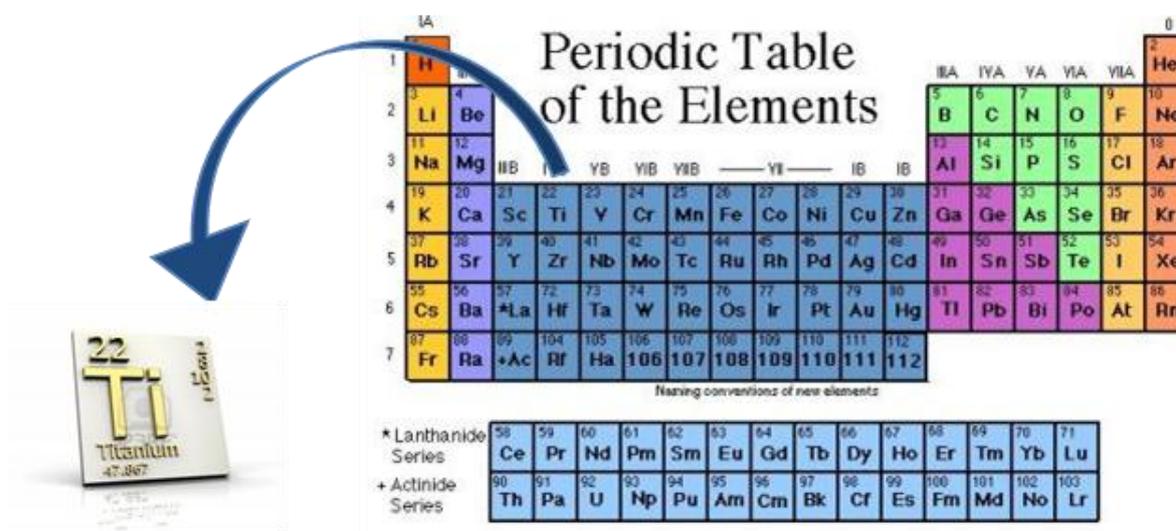


Fig. 1.1: Posizione del titanio nella tavola periodica degli elementi

Sulla superficie terrestre è il nono elemento più diffuso allo stato naturale (dopo ossigeno, silicio, alluminio, ferro, magnesio, calcio, sodio, potassio) costituendone infatti lo 0,6% ed è il quarto metallo strutturale più abbondante dopo l'alluminio, il ferro ed il magnesio (la sua concentrazione è circa 1/20 di quella dell'alluminio ed 1/10 di quella del ferro).

Poiché il raggio ionico del titanio è simile a quello della maggior parte dei comuni elementi (Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+}), gran parte dei minerali, ciottoli e suolo contengono tracce di titanio. Tuttavia è difficile da trovare in elevate concentrazioni e mai allo stato puro; esso si presenta, infatti, sotto forma di ossidi complessi, generalmente diossido di titanio cristallino (TiO_2) in cui sono presenti varie impurità (soprattutto ferro ed elementi alcalini) che conferiscono una colorazione scura (eliminando il bianco candido del diossido allo stato puro ed impedendone l'utilizzo diretto come pigmento). Inoltre, la riduzione del metallo è industrialmente conveniente effettuarla

dai minerali con un contenuto di titanio superiore all'1% i quali si trovano, però, in poche località. Il titanio si trova principalmente in rocce ignee, dove costituisce il componente acido di magmi basici ed il componente basico di magmi acidi. Nel primo caso il titanio è presente sotto forma di titanati, i più importanti dei quali sono l'ilmenite (FeTiO_3), il leucoxene (ilmenite alterata) e la perovskite (CaTiO_3), mentre nel secondo caso i minerali contengono titanio nella forma di ossidi, principalmente rutilo ed anatasio (entrambi TiO_2 , sono forme polimorfe).

Fonti concentrate del metallo sono l'anatasio, il rutilo e la brookite (tre forme minerali diverse di TiO_2), l'ilmenite (FeTiO_3) e la titanomagnetite (Fe_2TiO_4). L'ilmenite è ematite (Fe_2O_3) in cui metà del ferro è stato sostituito dal titanio, e la titanomagnetite è magnetite (Fe_3O_4) in cui 1/3 del ferro è stato sostituito dal titanio. In natura l'ilmenite si trova in forma di particelle di ematite in una matrice di ilmenite, mentre la titanomagnetite è magnetite che contiene strisce allungate di ilmenite. In generale, i minerali di titanio più importanti sono l'ilmenite ed il rutilo per la maggiore facilità con la quale questi minerali possono essere processati per produrre titanio (Fig. 1.2).



a)



b)

Fig. 1.2: Minerali del titanio: ilmenite (a) e rutilo (b)

Sebbene il rutilo abbia una maggiore percentuale di diossido di Titanio nella sua formula rispetto all'ilmenite, si cerca di sfruttare maggiormente quest'ultima dato che i suoi giacimenti (ignei o sedimentari) sono molto più comuni di quelli di rutilo (solo sedimentari), che peraltro stanno progressivamente esaurendosi.

1.1 Cenni storici

Il Titanio, rispetto ad altri metalli in uso fin dall'età preistorica come ferro, rame e bronzo, è stato scoperto relativamente di recente, infatti esso fu individuato, ma non isolato, quasi contemporaneamente in Inghilterra ed in Germania nel XVIII secolo.

Nel 1791 lo scopre il reverendo inglese William Gregor (1761-1817), chimico dilettante, durante uno studio delle sabbie del fiume locale Herford in Cornovaglia che oggi si sa essere ricche di ilmenite (FeTiO_3), il minerale più diffuso del Titanio.

Quattro anni dopo, nel 1795, un altro chimico, il tedesco Martin Heinrich Klaproth, riconobbe la presenza di questo nuovo elemento in un minerale che oggi conosciamo come rutilo (TiO_2). Klaproth dimostrò che l'elemento da lui isolato era uguale a quello individuato da Gregor. Il nuovo metallo, per le sue caratteristiche meccaniche eccezionali, e fino ad allora irraggiungibili, fu battezzato da Klaproth con il nome dei mitologici Titani, figli di Giove ed Era, che secondo la mitologia greca non erano dei, ma erano abbastanza potenti da ribellarsi a loro. Il Titanio allo stato elementare fu isolato, ma in un campione molto impuro, solo nel 1825 da J. J. Berzelius. Nel 1887 Lars Nilson e Otto Pettersson riuscirono ad isolare il metallo puro al 95%.

Qualche anno dopo, Henri Moissan individuò un metodo per isolare il prezioso materiale puro al 98% ma occorre addirittura arrivare al secondo decennio del 20esimo secolo per poterlo studiare in laboratorio quando, nel 1910, Matthew A. Hunter del Rensselaer Polytechnic Institute in collaborazione con la General Electric Company, produsse una quantità di titanio sufficientemente pura (99.9%) tramite riscaldamento di TiCl_4 con del sodio a $700-800^\circ\text{C}$, avviando quindi gli studi sulle proprietà di questo nuovo elemento.

Nonostante questo, la produzione del titanio a livello industriale non si realizzò fino alla fine della seconda guerra mondiale, infatti il metallo rimase una curiosità da Museo delle Scienze fino al momento in cui, nel 1946, il Lussemburghese William J. Kroll sviluppa il processo che apre la strada all'applicazione industriale del materiale. Nonostante i numerosi tentativi di estrarlo per via elettrochimica, come succede anche per l'alluminio, il Titanio viene tuttora prodotto tramite riduzione del tetracloruro di titanio con il magnesio come quasi 70 anni fa ha fatto Kroll, il quale, per questo motivo, viene generalmente chiamato il padre dell'industrializzazione del Titanio.

Fu proprio la pubblicazione del Rapporto del 1946 del Bureau of Mines a stimolare un'ondata di ricerche in tutto il mondo. In un periodo molto breve centinaia di nuove composizioni per potenziali leghe vennero alla luce. Tuttavia nessuna di queste raggiunse il successo nelle vendite poiché, nella corsa verso la commercializzazione, i ricercatori avevano trascurato la metallurgia di base del titanio. Fu grazie all'Army Titanium Program dell'Esercito Americano che si diede impulso ad un'attività di sviluppo finalmente coordinata ed impostata su basi rigorose. I primi semilavorati commerciali furono realizzati dalla Titanium Metal Company of America (TMCA). Da quell'epoca ad oggi la produzione del metallo è cresciuta ad un tasso annuale di circa l'8%, anche se con un'ampia fluttuazione della domanda. Infatti il mercato principale del titanio nei primi anni è stato quello dell'industria aeronautica che è proprio caratterizzato da questo andamento. Ma fin dagli inizi degli anni '60 c'è stata una crescita annuale del 13% del settore civile che ha bilanciato la diminuzione della richiesta nel militare, stabilizzando i volumi produttivi. Grazie all'elevato rapporto resistenza/peso e all'elevata resistenza alla corrosione, le strutture aeronautiche ed i componenti dei motori per aviazione hanno ampiamente beneficiato dell'introduzione del titanio. Nel campo non aeronautico le applicazioni includono palette di turbina, serbatoi per idrogeno, superconduttori, tubazioni di condensazione per impianti di generazione energia ed altre applicazioni dove è richiesta resistenza alla corrosione quali piattaforme petrolifere, sottomarini, impianti di desalinizzazione, impianti di trattamento rifiuti, industria cartacea, chimica e petrolchimica ed articoli sportivi.

1.2 Processi Kroll e Hunter

Per soddisfare la richiesta di un metallo è importante avere un rifornimento stabile abbondante di minerale base, e da questo punto di vista l'industria del titanio è fortunata. Il biossido di titanio è prodotto in grandi quantità per molte applicazioni al punto che, ad esempio, nel 1977 soltanto una piccola percentuale della produzione mondiale di minerale di titanio fu destinata alla raffinazione della spugna metallica (infatti, la maggior parte del minerale era destinata alla produzione di pigmenti per vernici).

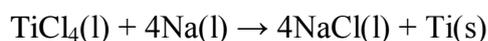
La crescente sensibilità ai problemi energetici ha enfatizzato però un aspetto negativo del processo di raffinazione del metallo: la quantità di energia necessaria. L'energia richiesta per produrre una tonnellata di spugna di titanio dal suo minerale è 16 volte maggiore di quella necessaria per produrre una tonnellata di acciaio, 3,7 volte quella necessaria per il ferrocromo, 1,7 volte quella necessaria per la produzione di alluminio ed un po' di più di quella necessaria per produrre una tonnellata di magnesio. Questo evidenzia la necessità di aumentare l'efficienza energetica del processo di raffinazione del titanio.

I processi più diffusi a livello industriale per la preparazione del titanio metallico sono il processo Kroll e il processo Hunter. A questi se ne affiancano altri di minor diffusione, che pur presentando alcuni vantaggi specifici non hanno mai avuto un significativo sviluppo industriale a causa dei costi elevati di realizzazione. Entrambi i processi consistono nella riduzione del tetracloruro di titanio, ottenuto a partire dal rutilo o dall'ilmenite, attraverso una clorurazione del minerale realizzata ad una temperatura di circa 800°C e una successiva distillazione.

Il processo Hunter è stato il primo metodo in assoluto che ha permesso di ottenere del titanio metallico puro al 99,9%. Consta in una prima fase nella quale avviene la preparazione di una miscela di rutilo, cloro e coke. Portando la miscela ad una temperatura di circa 800°C, il coke funge da fonte di carbonio per fissare l'ossigeno del TiO₂ e si ottiene tetracloruro di titanio (TiCl₄) e diossido di carbonio (CO₂):

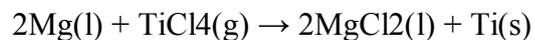


Nella seconda fase, che costituisce il processo di Hunter vero e proprio, il tetracloruro di titanio è ridotto con del sodio per formare titanio metallico:



Questa reazione è pericolosa sia perché utilizza sodio elementare, sia perché avviene in modo esplosivo. Proprio la pericolosità del processo e la sua scarsa efficienza lo rendono poco adatto alla produzione di titanio in grandi quantità. Il processo Kroll, invece, è basato sulla riduzione di tetracloruro di titanio con del magnesio (il magnesio bolle a 1120°C e il cloruro di magnesio fonde a 711°C). L'odierno processo Kroll è cambiato pochissimo da quello sviluppato agli inizi del

Novecento. L'elevata purezza del magnesio utilizzato ed il range di temperatura coinvolto nel processo sono condizioni molto vantaggiose per la produzione industriale di titanio a partire da TiCl_4 . Brevemente, questo processo consta nelle seguenti fasi: un reattore pulito ed essiccato, in cui è stato fatto il vuoto, costituito da piani di acciaio al carbonio ed acciaio al cromo-nichel, con lo strato più interno rivestito in titanio, viene riempito di argon. In seguito, viene introdotta nel reattore una quantità di magnesio puro sufficiente a ridurre tutto il TiCl_4 , più un eccesso del 15-30%. Quando la temperatura del reattore raggiunge gli 850°C , il TiCl_4 purificato viene fatto scorrere lentamente dall'alto verso il basso o viene insufflato come vapore. Il magnesio riduce il TiCl_4 secondo la reazione:



Il titanio che si forma con questo processo è una massa porosa che somiglia ad una spugna, la quale si deposita sulle pareti del reattore e forma una crosta solida sopra il magnesio fuso. La temperatura del reattore non deve superare i 1025°C per impedire la reazione tra il titanio e il ferro di cui è costituito il reattore. Il range di temperatura che può essere utilizzato nella pratica è di $850\text{-}950^\circ\text{C}$, temperature minori portano a tempi di reazione più lunghi, ma anche ad una spugna di titanio più pura. Alla spugna di titanio estratta vengono aggiunti alcuni elementi metallici in lega e, a volte, alcuni pezzi di titanio. Tutto ciò in seguito viene fuso più volte per produrre un lingotto uniforme e rimuovere le inclusioni. In teoria la produzione di 1 kg di spugna di titanio richiede 3.96 kg di TiCl_4 , 1.015 kg di magnesio e 3.975 kg di MgCl_2 , ma nella pratica solo il 65/70 % del magnesio prende parte al processo di riduzione, mentre la parte rimanente può essere in gran parte recuperato attraverso distillazione sotto vuoto. La spugna di titanio, infine, viene convertita in titanio metallico.

L'energia necessaria è di circa 30 kWh per ogni chilogrammo di spugna di titanio ottenuta, il che rende tale processo molto costoso.

Entrambi i metodi sono utilizzati a livello industriale, anche se il processo Kroll è molto più utilizzato, ed entrambi producono una spugna di titanio di purezza sufficientemente alta. Il sodio ha un punto di fusione più basso del magnesio e quindi può essere trasportato allo stato fuso ma la riduzione con sodio richiede circa il 130% della quantità stechiometrica richiesta dal magnesio. Il processo Hunter

presenta il vantaggio che la spugna di titanio può essere facilmente allontanata dal reattore in quanto il cloruro di sodio è solubile in acqua e questo rende tale metodo più economico rispetto a quello di purificazione in vuoto della spugna di titanio prodotta tramite riduzione con magnesio. La densità della spugna ridotta con magnesio è di 1.0-1.2g/cm³, mentre quella ridotta con sodio 0.7-0.9 g/cm³. Il titanio del processo Kroll ha un più basso contenuto di ossigeno rispetto a quello ottenuto dalla riduzione con sodio che invece ha un più basso contenuto di ferro.

I costi della riduzione con sodio sono usualmente il 10% più bassi di quelli della riduzione con magnesio, ma l'economicità del processo Kroll può essere migliorata adoperando grandi reattori di riduzione e ottimizzando la distillazione in vuoto. Ciò nonostante nel 2005 il 98% della produzione mondiale di spugna di titanio è stata ottenuta con il processo Kroll.

Sul processo Kroll sono stati effettuati pochi studi teorici e di conseguenza rimane molto da imparare a tal proposito. Probabilmente una migliore comprensione delle reazioni coinvolte nel processo Kroll condurrebbe a miglioramenti del processo stesso. Possibili miglioramenti comprendono la riduzione della quantità di magnesio puro in eccesso richiesta, o la riduzione della quantità di spugna di titanio inutilizzabile a causa della contaminazione con le pareti del reattore, oppure, ancora, un miglior controllo delle inclusioni di nitruro. Potrebbe persino essere possibile modificare i due processi con l'intento di renderli continui. Tuttavia è improbabile che un miglioramento nel processo Kroll provochi una drastica riduzione del prezzo del titanio, ma cambiamenti evolutivi che producono molti piccoli miglioramenti possono condurre senz'altro a costi di produzione meno elevati.

Il processo di raffinazione del lingotto è seguito da quelli di **fabbricazione primaria** che includono tutte le operazioni necessarie a convertire il lingotto in semilavorati (billette, barre, piastre, lamiere, nastri, estrusi, tubi e fili) che poi possono essere riutilizzati nelle operazioni di fabbricazione secondaria per la realizzazione di parti o strutture.

In ciascuna di queste fasi le proprietà meccaniche e fisiche del titanio nel semilavorato finale possono essere influenzate da parecchi fattori quali: quantità di elementi alliganti specifici e di impurezze, processo di fusione usato per produrre il lingotto, metodi per la trasformazione del lingotto nel semilavorato, processi di fabbricazione o trattamenti nella realizzazione della parte finale. La dipendenza delle proprietà dai parametri di processo richiede quindi uno stretto controllo delle

condizioni della loro conduzione. Variando parametri termici o meccanici od entrambi si può ottenere un'ampia gamma di proprietà speciali nel titanio commercialmente puro (cp) e nelle leghe di titanio. I tipici processi di formatura quali la forgiatura, l'estrusione, la rullatura, la trafilatura sono applicabili utilizzando le stesse attrezzature usate in siderurgia per la produzione di semilavorati di acciaio adattando in modo appropriato i parametri di processo al titanio.

Una volta completato il processo di fusione, ed indipendentemente dal metodo di fusione applicato, il lingotto solidificato subisce un condizionamento meccanico per creare una superficie liscia e libera da punti di concentrazione delle tensioni che possono indurre fessurazioni durante la sbazzatura del lingotto e nelle operazioni di trasformazione. Questo processo può essere eseguito attraverso molatura o tornitura di lingotti tondi, oppure attraverso molatura di bramme. Successivamente, prima della lavorazione a caldo, viene generalmente eseguita una ricottura di omogeneizzazione.

Il processo di deformazione plastica seguente è realizzato in una pressa di forgiatura attraverso una serie di successivi raffreddamenti in aria e riscaldamenti a temperatura opportuna per migliorare l'omogeneità della composizione e l'uniformità strutturale della lega con una migliore risposta ai successivi processi termo-meccanici.

A questo punto, le restanti fasi di lavoro sono principalmente determinate dalla forma che il lingotto deve assumere (billette, piastre, lamiera, o barre). Prima di continuare, il pezzo è ispezionato per crepe, rotture o discontinuità con bordi acuti che potrebbero propagarsi durante la lavorazione; se presenti, sono eliminate con un opportuno condizionamento.

Ci sono fondamentalmente quattro tipi di semilavorati in lega di titanio: billette, laminati piani (piastre e lamiera), barre ed elettrodi di fusione. La billetta è tipicamente tonda ed è usata come materiale di partenza per fucinati ed anelli rullati. La lamiera è un laminato piano che arriva ad uno spessore massimo di circa 25 mm, mentre la piastra è sempre un laminato piano che è più spesso di 25 mm. La barra può essere tonda, quadrata, oppure può essere sagomata per soddisfare particolari esigenze. L'elettrodo di fusione viene rifuso dal produttore di modo che sia simile ad una billetta nella forma, ma è sagomato al diametro richiesto e tagliato a misura, senza tenere cura della necessità di creare una particolare microstruttura dato che sarà rifuso. Billette e barre di grande diametro sono realizzate usando una macchina

di stampaggio di tipo rotativo (General Forging Machine - GFM) oppure una pressa di forgiatura. Poiché la billetta è un semilavorato usato per realizzare forgiati, la finitura superficiale della billetta deve essere tale da consentire l'ispezione ad ultrasuoni ad alta sensibilità. A seconda della lega e della temperatura della billetta fucinata, può essere richiesta una sgrossatura o una lavorazione di macchina. La barra, d'altro canto, è un prodotto finito. Come tale, la barra richiede sempre molatura o tornitura per conferire una finitura superficiale accettabile ed un diametro uniforme nelle dimensioni e nelle forme desiderate. La finitura superficiale e la concentricità della barra sotto la macchina rotativa sono migliori rispetto a quelle della barra fucinata ottenuta da una pressa di forgiatura. L'altro vantaggio di queste macchine è l'introduzione di una lavorazione a caldo più uniforme ed un minor numero di eventuali riscaldamenti. Le barre di diametro più piccolo sono realizzate in un treno vergella, macchina che presenta una serie di rulli sagomati con aperture sempre più piccole (es. il laminatoio Kocks).

1.3 Caratteristiche del Titanio

In generale, le proprietà dei metalli sono basate sull'esistenza dei legami metallici fra gli atomi nel reticolo cristallino. La mobilità degli elettroni di valenza nel reticolo spiega proprietà quali la conducibilità elettrica, la deformazione plastica per scorrimento degli atomi nel reticolo, le proprietà di alligazione per incorporamento di atomi di impurezza nel reticolo con aumento di durezza e resistenza insieme alla riduzione di duttilità.

In particolare, i metalli hanno una notevole variabilità di peso specifico. Il litio è il più leggero con un peso specifico di $0,5 \text{ g/cm}^3$, mentre l'osmio e l'iridio sono i più pesanti con un peso specifico di $22,5 \text{ g/cm}^3$. Il titanio con il suo peso specifico di $4,51 \text{ g/cm}^3$ è il più pesante dei metalli leggeri. Sebbene pesante il doppio del classico metallo leggero (alluminio) ha soltanto la metà del peso specifico del ferro o del nickel (Fig. 1.3). Le sue caratteristiche meccaniche possono essere accresciute notevolmente con processi di alligazione e deformazione.

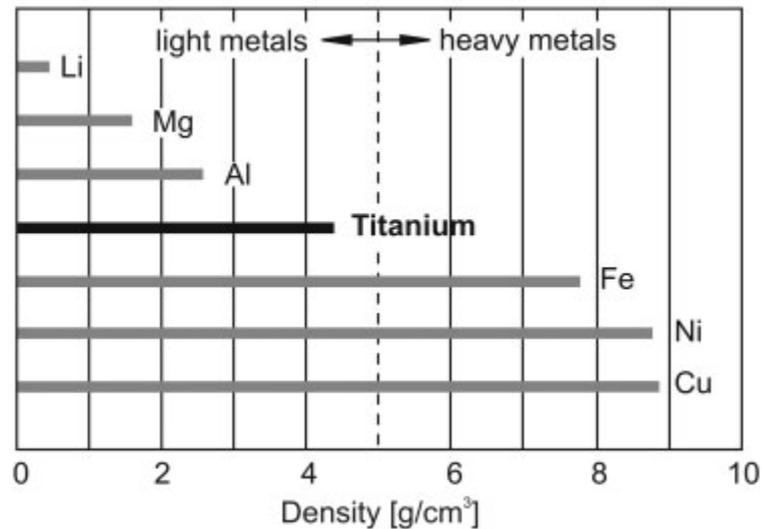


Fig. 1.3: Confronto dei valori di peso specifico di alcuni metalli.

È un metallo non magnetico con buone proprietà di trasferimento di calore, il suo coefficiente di espansione termica è leggermente minore di quello dell'acciaio e meno della metà di quello dell'alluminio. Il titanio e le sue leghe hanno temperatura di fusione più elevata di quella dell'acciaio, con temperature utili per le applicazioni strutturali che variano fra 427°C e 538°C. Ha la capacità di passivarsi e quindi esibire un elevato grado di immunità nei confronti della maggior parte degli acidi minerali e cloruri. Analogamente, offre una spiccata resistenza ad erosione e formazione di cavità. Non è tossico ed è generalmente compatibile con i tessuti umani e le ossa. È da evidenziare che soltanto a temperature al di sotto di 300°C le plastiche rinforzate con fibre di carbonio hanno una resistenza specifica più elevata di quella del titanio (Fig. 1.4). La resistenza specifica delle leghe di titanio risulta particolarmente attraente alle temperature più elevate. Comunque la massima temperatura di applicazione è limitata dal loro comportamento all'ossidazione. Poiché gli alluminuri di titanio bilanciano parzialmente questo svantaggio sono stati oggetto di notevole sviluppo. Mentre per le leghe di titanio convenzionali la temperatura massima è intorno a 500°C, le leghe basate sugli alluminuri competono direttamente con i classici acciai per alta temperatura o le superleghe a base di nickel.

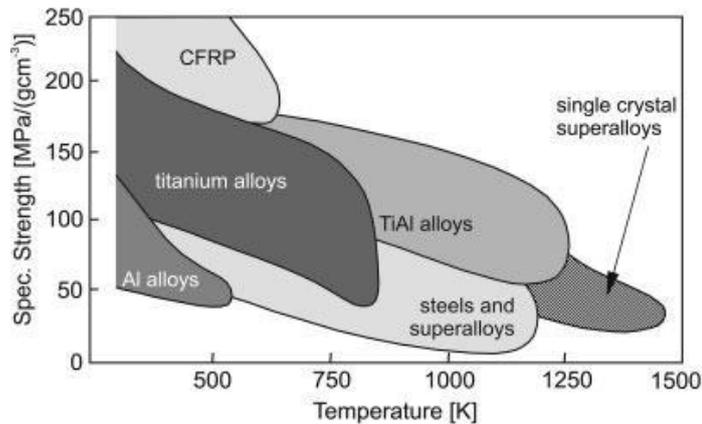


Fig. 1.4: Temperature applicative dei diversi materiali strutturali

Le **proprietà del titanio** ne fanno dunque il materiale di riferimento per tutta una serie di applicazioni caratterizzate da condizioni di impiego particolarmente severe. Il titanio e le sue leghe hanno dimostrato di possedere notevolissime caratteristiche tecniche, una grandissima affidabilità ed un ottimo rapporto costo/prestazioni. Infatti, è vero che il costo di produzione del titanio è piuttosto elevato ma il costo complessivo di un manufatto in titanio, considerato per tutto il suo ciclo di vita, si rivela inferiore a quello dello stesso prodotto realizzato con un metallo sostitutivo. Inoltre, vi è un'ampia gamma di applicazioni per le quali un metallo sostitutivo semplicemente non esiste.

La combinazione di alta resistenza e bassa densità conferisce alle leghe basate sul titanio rapporti resistenza/peso eccezionalmente favorevoli, superiori a quasi tutti gli altri metalli. Pertanto, simili caratteristiche risultano preziose in un vastissimo campo di applicazioni che spaziano dal settore aerospaziale a quello medico, passando per una larga varietà di applicazioni chimiche, industriali, marine, etc.

I principali pregi del titanio possono essere brevemente riassunti:

- **Amagnetività:** la completa amagnetività del titanio ne consente l'utilizzo in campi ove sia da evitare la formazione di interferenze magnetiche.
- **Biocompatibilità - Atossicità:** la biocompatibilità e l'atossicità praticamente totale del materiale ne consente il pieno e vantaggioso utilizzo nel settore sanitario, biomedico, dentistico e chirurgico nonché nel settore della lavorazione e conservazione dei prodotti alimentari. Sono stati condotti vari test per quantificare l'eventuale perdita di metallo per effetto elettrochimico in

soluzioni fisiologiche ma in nessun caso è stata osservata distruzione di tessuto nelle zone contenenti titanio.

- **Densità:** il basso peso specifico del titanio (4,5 g/cm³) permette di realizzare, a parità di resistenza meccanica, prodotti più leggeri rispetto a quelli ottenuti con altri materiali.
- **Modulo elastico:** il basso modulo elastico consente al titanio di subire deformazioni considerevoli. Grazie a questa caratteristica, unita alla notevole resistenza meccanica, il titanio è in grado di assorbire molta energia elastica. Questo lo rende particolarmente adatto, per esempio, alla fabbricazione di molle.
- **Periodo di dimezzamento radioattivo:** il titanio possiede un periodo di dimezzamento radioattivo particolarmente basso, il che lo rende adatto ad un impiego in ambito nucleare.
- **Rapporto resistenza/peso:** tale rapporto, che può essere ugualmente inteso come rapporto del carico di snervamento o di rottura rispetto al peso specifico, nel caso del titanio raggiunge valori notevolmente elevati.
- **Rapporto tra carico di snervamento e carico di rottura:** nel caso del titanio questo valore raggiunge 0,9-0,95 (il più elevato tra i metalli) ed implica la possibilità di sollecitare un elemento in titanio fin quasi al livello di rottura senza entrare in campo plastico e recuperando le deformazioni. Comunque questo aspetto risulta molto legato alla velocità di applicazione del carico. In ogni caso, si può affermare che le leghe di titanio hanno caratteristiche meccaniche equivalenti se non superiori a quelle dei migliori acciai.
- **Resistenza a corrosione ed erosione:** le leghe di titanio sono pressoché inattaccabili da una vasta gamma di acidi ed ambienti ossidanti o riducenti. Si presta pertanto all'impiego in ambienti marini, così come in molte attività industriali nelle quali tali problemi siano particolarmente severi. La loro resistenza alla corrosione è superiore a quella di qualsiasi altro metallo usato per applicazioni industriali.
- **Resistenza alle temperature elevate:** il titanio, e la maggior parte delle sue leghe, si è rivelato adatto ad impieghi continuativi in presenza di temperature fino a 400-500°C. I bassi coefficienti di conduzione ed espansione termica garantiscono ottime prestazioni in tutta una serie di applicazioni caratterizzate

da alta temperatura di esercizio. In questo senso, anche la temperatura di fusione abbastanza elevata si presenta come un vantaggio.

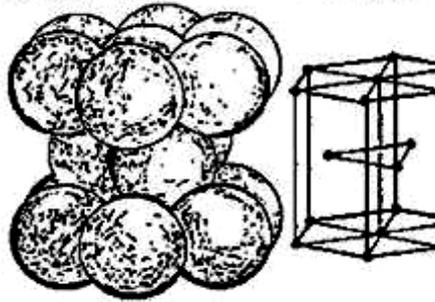
Riassumendo quanto esposto sopra è possibile dire che il Titanio è un metallo duro, leggero e con bassa densità (il 40% di quella dell'acciaio), è altresì importante la resistenza alla corrosione e il rapporto peso/resistenza. Alla temperatura ambiente il Titanio presenta notevoli caratteristiche riassunte nella tabella 1.1 tra le quali spicca il peso specifico, che risulta inferiore del 45% rispetto a quello di un acciaio. Ad alte temperature il Titanio presenta invece delle caratteristiche che lo rendono unico, a 500°C tende ad assorbire Ossigeno, Azoto, Idrogeno e reagisce con il Carbonio, pertanto, è necessario applicare un'adeguata protezione. Esso forma una patina di Ossido passivo se esposto all'aria, ma quando è in un ambiente libero da Ossigeno è molto duttile. Inoltre il Titanio presenta notevoli capacità di attenuare il rumore, e, al contrario della gran parte dei metalli, non è magnetico.

Numero atomico	Peso atomico	Densità (g/cm ³)	Punto di fusione (°C)	Coeffic. termico di esp. (1/°C)	Calore specifico (cal/g/°C)	Conducib. Termica (cal/cm ³ /sec/°C/cm)	Conducib. Elettrica (%IACS)	Modulo di Young (MPa)	Coeffic. di Poisson	Numero atomico	Peso atomico
22	47,90	4,51	1,668	8,4x10 ⁻⁶	0,124	0,041	31	106,000	0,34	22	47,90

Tabella 1.1: Caratteristiche del Titanio.

Il Titanio puro è un elemento che presenta due forme allotropiche: a basse temperature la struttura cristallina è del tipo esagonale compatta, convenzionalmente chiamata fase α , ad alte temperature invece assume una struttura cristallina del tipo cubica a corpo centrato convenzionalmente chiamata fase β (Fig. 1.5).

Struttura esagonale compatta
(Fase α)



Struttura cubica a corpo
centrato
(Fase β)

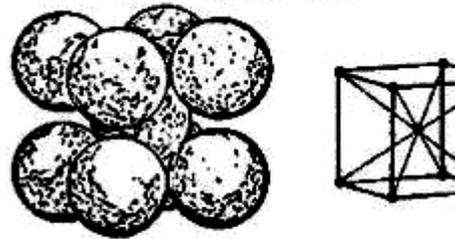


Figura 1.5: I reticoli cristallini EC e CCC del titanio.

La temperatura di transizione da struttura α a struttura β è detta β transus ed è circa pari a 883°C , nelle leghe di titanio invece la β transus è fortemente influenzata dalla presenza di stabilizzanti, ovvero elementi che stabilizzano la fase α o la fase β e in particolare quest'ultimi abbassano la temperatura di β transus.

Ritornando alla struttura cristallina α del Titanio, essa comporta una forte anisotropia delle proprietà fisiche del materiale ed in particolar modo delle costanti elastiche. Il valore del modulo di Young per la struttura esagonale compatta della fase α nelle direzioni perpendicolari all'asse "c" (E_{11}) è di circa 100 GPa mentre nella direzione parallela all'asse "c" (E_{33}) è di circa 145 GPa. L'anisotropia elastica genera due effetti di rilevante importanza pratica: il primo è l'allineamento non casuale dei grani cristallini α (provocando la forte dipendenza direzionale dei moduli elastici); il secondo è che la velocità del suono è proporzionale ai moduli elastici del solido. Il grado di allineamento cristallografico di unità microstrutturali individuali in un materiale è chiamato orientamento preferenziale, struttura cristallografica o semplicemente 'microstruttura'. L'esistenza della microstruttura, nei prodotti in Titanio, dipende dalla storia della lavorazione, la quale si esprime in termini della quantità di deformazione plastica che il materiale ha subito e della temperatura alla quale si sono verificate queste deformazioni.

1.4 Leghe di Titanio

La presenza di forme allotropiche diverse offre la possibilità di formare leghe con strutture diverse secondo il particolare impiego richiesto, aggiungendo degli elementi che stabilizzano rispettivamente la fase α o β . Stabilizzare la fase α significa, in pratica, spostare verso temperature maggiori la transizione, cioè il β transus (vale, ovviamente, anche il viceversa). Quindi gli elementi di alligazione del titanio sono classificati in **α -stabilizzanti** e **β -stabilizzanti**, a seconda che innalzino o abbassino la temperatura di trasformazione α/β rispetto a quella del titanio puro. Esistono poi anche elementi neutrali che hanno una bassissima influenza sulla temperatura di β transus (Fig. 1.5). L'elemento di sostituzione Al e gli elementi interstiziali O, N e C sono tutti dei forti α -stabilizzanti ed innalzano la temperatura di transizione all'aumentare del contenuto di soluto, come si può vedere in Fig. 1.5. L'alluminio è l'elemento di alligazione maggiormente usato nel titanio, perché è l'unico metallo comune che innalza la temperatura di transizione avendo al tempo stesso ampia solubilità sia nella fase α che β . Tra gli elementi interstiziali, l'ossigeno può essere considerato un alligante in quei casi in cui il suo contenuto è usato per ottenere desiderati livelli di resistenza meccanica. Questo è specialmente vero per i differenti gradi di titanio cp. Altri α -stabilizzanti includono B, Ga, Ge e le terre rare ma la loro solubilità allo stato solido è molto più bassa per cui non sono usati comunemente. Gli elementi β -stabilizzanti sono divisi in elementi β isomorfi ed β eutettoidici, a seconda degli specifici diagrammi binari di fase risultanti (Fig. 1.7). Gli elementi β isomorfi maggiormente usati nelle leghe di titanio sono il V, Mo, Nb. Concentrazioni sufficienti di questi elementi stabilizzano la fase β a temperatura ambiente. Invece, fra gli elementi che formano β eutettoidi quelli maggiormente usati in lega di titanio sono Cr, Fe e Si, mentre Ni, Cu, Mn, W, Pd e Bi hanno un uso molto limitato in leghe a scopi speciali. Anche l'H è un β eutettoide ma è limitato a contenuti di 125-150 ppm per problemi di fragilimento. Infine, vi sono degli elementi come Zr, Hf e Sn che hanno un comportamento totalmente neutrale come si vede sempre in Fig. 1.8, in quanto, se presenti in basse concentrazioni, abbassano leggermente la temperatura di trasformazione α/β per poi farla aumentare nuovamente a concentrazioni più elevate. Sono comunque presenti in alcune leghe di titanio in quanto intervengono quali elementi di rinforzo da soluzione solida.

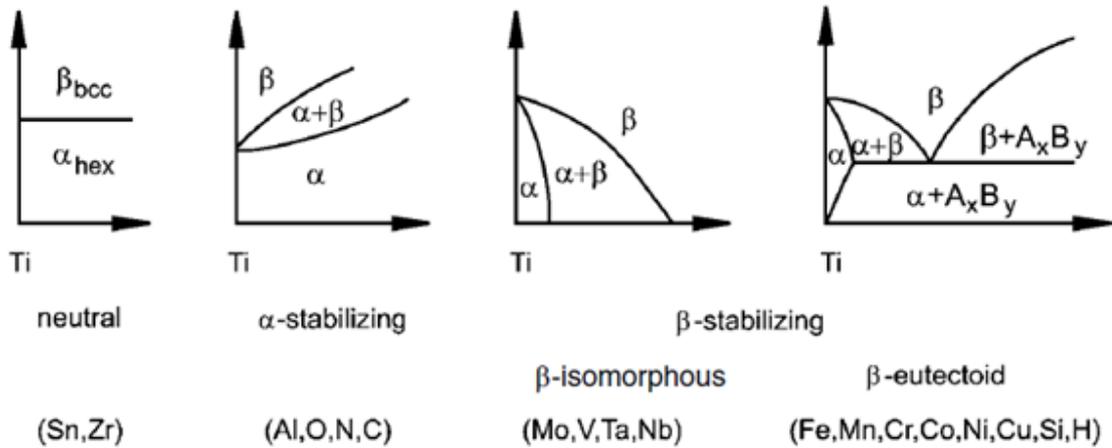


Fig. 1.6 –Effetto degli elementi di alligazione sui diagrammi di fase delle leghe di titanio

Come già evidenziato, l'alluminio è l'elemento α -stabilizzante più importante ed è quindi presente in molte leghe di titanio. Il diagramma di fase binario Ti-Al (Fig. 1.6) mostra che al crescere del contenuto di alluminio si forma una fase Ti_3Al (α_2) e che al di sopra di una temperatura di $500^\circ C$ intorno al 5% di alluminio comincia una regione a due fasi ($\alpha+Ti_3Al$). Per evitare una quantità significativa di precipitati coerenti di Ti_3Al nella fase α , il contenuto di alluminio nella maggior parte delle leghe di titanio viene limitato al 6%. Si può pure vedere che per livelli di alluminio intorno al 6% la temperatura di trasformazione α/β viene innalzata a circa $1000^\circ C$ per la regione a due fasi $\alpha+\beta$.

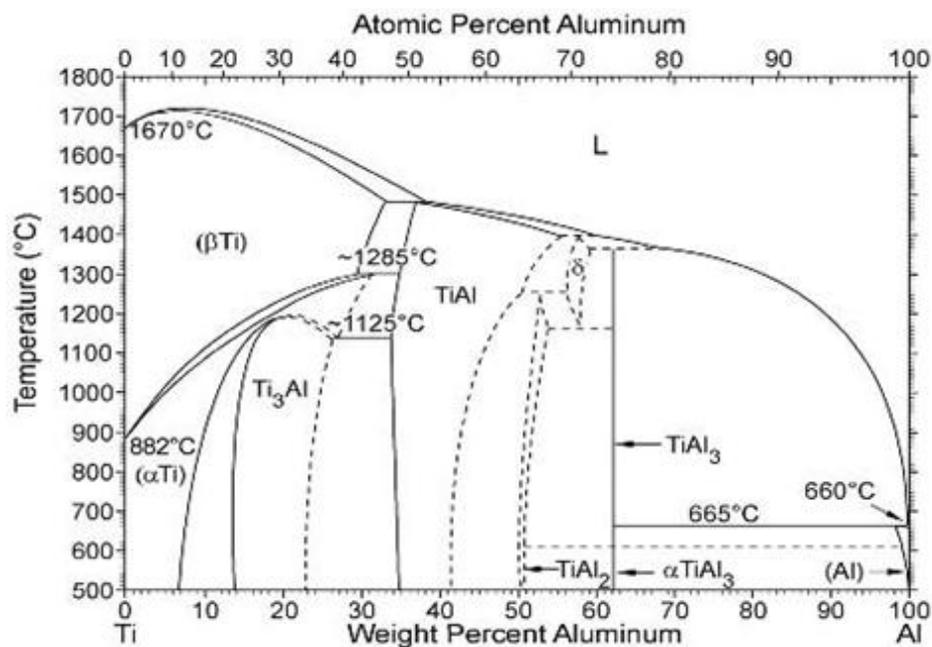


Fig. 1.7: Diagramma di fase binario Ti-Al

Dei tre più importanti elementi β isomorfi (V, Mo e Nb) la Fig. 1.7 mostra il diagramma di fase binario Ti-Mo. Questa scelta è legata alla convenienza di calcolare un contenuto equivalente di Mo per tutti i β -stabilizzanti nelle leghe di titanio multicomponenti. Il diagramma mostra una mancanza di miscibilità al di sopra del 20% di molibdeno, in cui la fase β si separa in due fasi bcc ($\beta'+\beta$) al di fuori del campo di fase ($\alpha+\beta$). Il massimo contenuto di molibdeno nelle leghe di titanio convenzionali si limita al 15%. Questa percentuale abbassa la temperatura di trasformazione da β ad $\alpha+\beta$ a circa 750°C. Inoltre la solubilità allo stato solido del molibdeno nella fase α è molto bassa (al di sotto dell' 1%). I diagrammi di fase Ti-V e Ti-Nb sono qualitativamente simili a quello del Ti-Mo.

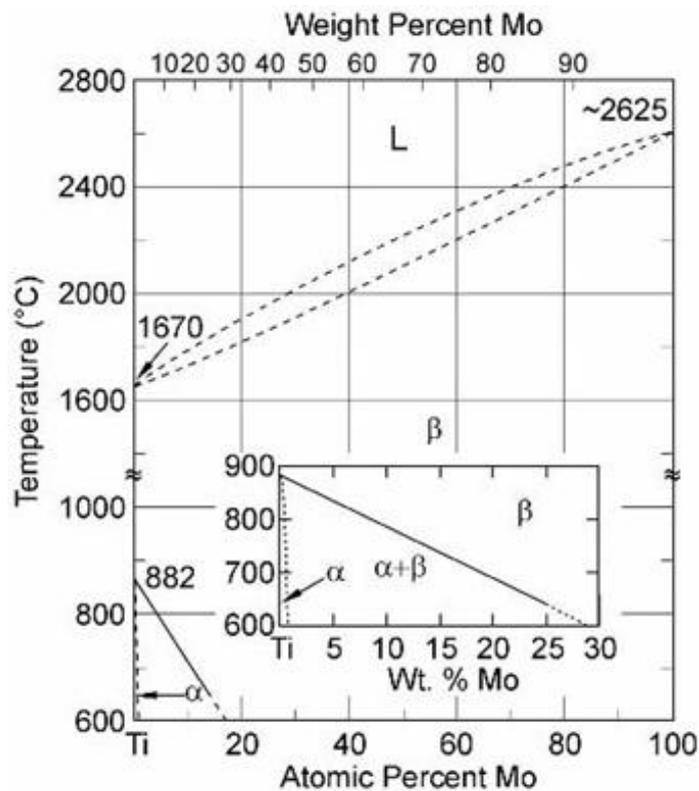


Figura 1.8: Diagramma di fase binario Ti-Mo

Fra gli elementi che formano β eutettoide, la Fig. 1.8 mostra il diagramma di fase binario Ti-Cr. Si può vedere che il cromo è effettivamente un elemento β -stabilizzante, la temperatura dell'eutettoide è di 667°C ed il punto dell'eutettoide si trova al 15% di cromo. È importante che la decomposizione dell'eutettoide sia molto lenta, in modo da evitare la precipitazione del composto intermetallico $TiCr_2$ nelle leghe di titanio con un contenuto di cromo al di sotto del 5%. Una caratteristica di tutti gli elementi che formano β eutettoide è la bassa solubilità nella fase α . Per esempio,

nel sistema Ti-Cr (Fig. 1.9) la massima solubilità è appena intorno allo 0,5%. Di conseguenza, quasi tutte le aggiunte di questi elementi aumentano la fase β .

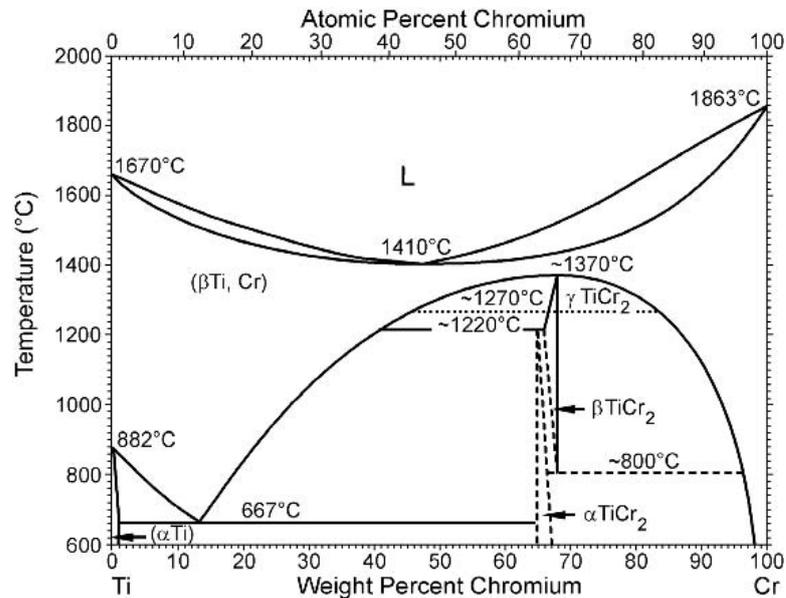


Figura 1.9: Diagramma di fase binario Ti-Cr

Si deve comunque enfatizzare che la maggior parte delle leghe di titanio sono multicomponenti. Quindi, i diagrammi di fase binari costituiscono soltanto una guida qualitativa in quanto si dovrebbero usare i diagrammi ternari o quaternari.

Solitamente le leghe di titanio sono classificate in leghe α , $\alpha+\beta$ e β , con un'ulteriore sottodivisione in leghe quasi α e metastabili β . Questa classificazione è mostrata nel diagramma di fase tridimensionale di Fig 1.10 che risulta dalla composizione di due diagrammi binari con elementi α -stabilizzanti e β -stabilizzanti rispettivamente.

Secondo questo schema le leghe α includono esclusivamente il titanio alligato con elementi α -stabilizzanti e/o neutri. Se sono aggiunte delle frazioni minori di elementi β -stabilizzanti sono classificate come leghe quasi α . Le leghe $\alpha+\beta$, che costituiscono il gruppo maggiormente utilizzato, seguono questa classe; a temperatura ambiente queste leghe hanno una frazione in volume di fase β che va dal 5% al 40%. Se la proporzione di elementi β -stabilizzanti è aumentata ulteriormente al punto che la fase β non si trasforma più in martensite per effetto di tempra, le leghe restano nel campo bifasico e si raggiunge la classe di leghe metastabili β . Si deve notare che queste leghe mostrano all'equilibrio una frazione in volume di fase α maggiore del 50%. Infine, le leghe a singola fase β segnano la fine della scala di alligazione delle leghe di titanio convenzionali.

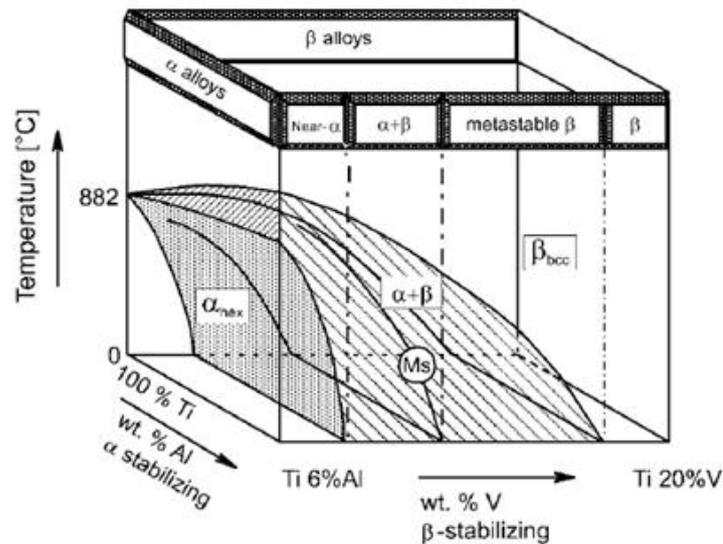


Figura 1.10: Diagramma di fase tridimensionale per classificare schematicamente le leghe di titanio

Lo scopo principale dell'aggiunta di elementi di lega al titanio, è quello di migliorare le sue proprietà meccaniche; di conseguenza le leghe di titanio hanno delle caratteristiche spesso anche più interessanti rispetto al titanio puro e pertanto vengono maggiormente utilizzate ove vi siano zone fortemente sollecitate, soprattutto se in ambiente corrosivo o con alte temperature. Le leghe di Titanio sono infatti in grado di operare a temperature che vanno da sotto lo zero fino a 600 °C, e per pressioni fino a 1200 MPa.

Le proprietà delle leghe di titanio sono determinate principalmente dall'organizzazione, dalla frazione volumetrica e dalle proprietà individuali delle due fasi α e β .

In Tab. 1.2, sono evidenziate le differenze essenziali tra le tre classi di leghe – α , $\alpha+\beta$ e β –sulla base delle proprietà fisiche, meccaniche e tecnologiche.

	α	$\alpha+\beta$	β
Density	+	+	-
Strength	-	+	++
Ductility	-/+	+	+/-
Fracture toughness	+	-/+	+/-
Creep strength	+	+/-	-
Corrosion behavior	++	+	+/-
Oxidation behavior	++	+/-	-
Weldability	+	+/-	-
Cold formability	--	-	-/+

Tab. 1.2: Proprietà delle leghe α , $\alpha+\beta$, β

Le **leghe α** sono leghe a singola fase rinforzate meccanicamente per soluzione solida con l'aggiunta di elementi α -stabilizzanti o neutri. Dal momento che il più importante elemento α -stabilizzante (alluminio) ha soltanto metà del peso specifico del titanio, le leghe α hanno un peso specifico più basso delle leghe β , ancor più perché queste ultime sono estensivamente alligate con elementi pesanti quali molibdeno o vanadio. Di solito, mostrano solo una moderata resistenza in quanto non sono suscettibili di trattamento termico di solubilizzazione ed invecchiamento. Subiscono unicamente trattamenti di distensione per ridurre ed uniformare gli stati di tensione indotti da lavorazioni meccaniche ed inoltre si prestano bene alla saldatura. Sono caratterizzate comunque da una buona stabilità e da buone proprietà ad alta temperatura. Per quanto riguarda la resistenza meccanica, hanno una buona resistenza all'intaglio, discreta duttilità, mentre vantano eccellenti caratteristiche in campo criogenico. Le leghe con maggior tenore di alliganti offrono elevate resistenze al creep ad alte temperature ed all'ossidazione.

Le **leghe quasi α** (o **super α**) sono caratterizzate da piccole aggiunte (1-2%) di β -stabilizzanti per migliorare la resistenza meccanica e la lavorabilità. Sono un buon compromesso fra la resistenza meccanica più elevata delle leghe $\alpha+\beta$ e la resistenza a creep delle leghe semplicemente α . Infatti sono trattabili termicamente (tempra + invecchiamento). Le leghe commerciali resistenti ad alta temperatura di maggiore uso nelle applicazioni aeromotoristiche appartengono a questa classe. Sono principalmente leghe α che contengono una certa quantità di fase β trattenuta nella microstruttura finale.

Le composizioni a struttura esagonale spiccano su tutti i tipi di leghe di titanio per la più alta resistenza all'ossidazione ad alte temperature (300-550°C). Le più rappresentative tra le leghe α sono la Ti-5Al-2,5Sn che è quella di maggior impiego, e la Ti-8Al-1Mo-1V tipica super α . Per quest'ultima sono stati messi a punto particolari cicli di ricottura che ne esaltano la resistenza al creep e la tenacità alla frattura, mentre consentono di mantenere buoni livelli di resistenza a rottura. Le leghe che contengono, oltre all'alluminio e stagno, anche zirconio presentano le migliori caratteristiche per impieghi a caldo (creep) e criogenici. In particolare, le **leghe ELI** (Extra Low Interstitial) a bassissimo tenore di interstiziali mantengono duttilità e tenacità anche a temperature criogeniche. La lega Ti-5Al-2,5Sn ELI è la più usata per applicazioni in questo campo.

Nelle **leghe $\alpha+\beta$** la quantità di elementi di lega α e β -stabilizzanti è bilanciata in modo tale da avere a temperatura ambiente, in condizioni di metastabilità, una certa percentuale di fase β accanto a quella α stabile; le proprietà meccaniche della lega dipendono, dunque, dalla distribuzione delle fasi α e β . Le leghe $\alpha+\beta$ sono quelle che presentano la migliore combinazione di proprietà meccaniche per applicazioni fino a 315-400°C. Di fatto, offrono un vantaggio di peso quali sostituti degli acciai aeronautici di più bassa resistenza e delle leghe di alluminio, presentando al tempo stesso una migliore resistenza a corrosione. Le leghe $\alpha+\beta$, quindi, sono di gran lunga le più usate, comprendendo circa il 70% di tutto il titanio impiegato. Queste leghe hanno, rispetto alle leghe α , più elevata resistenza meccanica, sono trattabili termicamente ma hanno minore formabilità e resistenza al creep. Non presentano problemi alla saldatura. Variano considerevolmente come composizione e, pertanto, come caratteristiche generali.

Vi sono leghe ad alta stabilità della fase β induribili più in profondità (fino a sezioni di circa 6 cm), quali ad esempio la Ti-6Al-6V-2Sn, che presentano alta resistenza meccanica a temperatura ambiente ed intermedia. All'estremo della gamma di tali leghe sono quelle meno ricche di fase β , come ad esempio la **Ti-6Al-4V** (oggetto di studio in questo lavoro di tesi), di cui parleremo più ampiamente nel prossimo paragrafo.

Le **leghe β metastabili** contengono dal 10 al 15% di stabilizzanti β , per cui la fase β è mantenuta a temperatura ambiente in una condizione metastabile. Infatti, a temperatura ambiente presentano una struttura in cui predomina largamente la fase

β , per cui gli elementi predominanti sono i β -stabilizzanti ed in particolare il cromo. Al contrario delle leghe α , quelle β sono suscettibili di indurimento attraverso opportuni trattamenti termici di invecchiamento che, a temperature elevate, determinano la precipitazione di particelle finissime di fase α (è possibile anche la precipitazione del composto $TiCr_2$, indesiderato perché provoca infragilimento). Il trattamento porta alla formazione di una sottile struttura Widmanstätten di fase α in una matrice di β arricchito. Questi precipitati producono caratteristiche meccaniche molto elevate: $\sigma_R \cong 1500$ MPa con allungamenti del 5%. Queste leghe contengono piccole quantità di elementi α -stabilizzanti come agenti di incremento delle caratteristiche meccaniche. Hanno elevata resistenza meccanica, tenacità, eccellente capacità di indurimento e forgiabilità su un'ampia gamma di temperature. Le leghe β metastabili offrono una tenacità a frattura più elevata rispetto alle leghe $\alpha+\beta$ per un determinato livello di resistenza meccanica e stanno trovando un uso crescente nelle applicazioni strutturali in Aeronautica. Infatti, esse presentano mediamente le più alte caratteristiche meccaniche a temperatura ambiente pur presentando un maggior peso specifico. Anche queste leghe si comportano bene quanto a saldabilità e formabilità. Inoltre, si prestano particolarmente bene alla realizzazione di piastre, sezioni spesse, elementi di connessione e molle. Poiché le prime leghe formulate non erano termicamente stabili nella condizione ricotta, sono state sviluppate successivamente leghe β metastabili di maggiore stabilità termica e più alta tenacità alla frattura

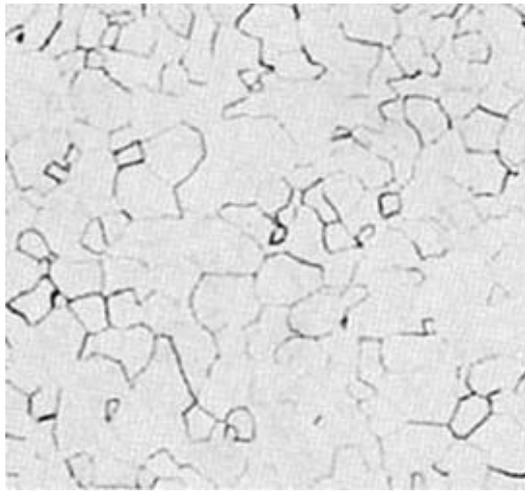
Le **leghe β** sono quelle caratterizzate dall'aggiunta di una grande quantità percentuale di elementi β -stabilizzanti che permettono la presenza di β come fase stabile a temperatura ambiente. Le leghe β somigliano ai metalli refrattari per la loro elevata densità e bassa duttilità e sono usate per applicazioni altamente specializzate quali resistenza alla fiamma e resistenza a corrosione.

1.5 Microstruttura delle leghe di Titanio

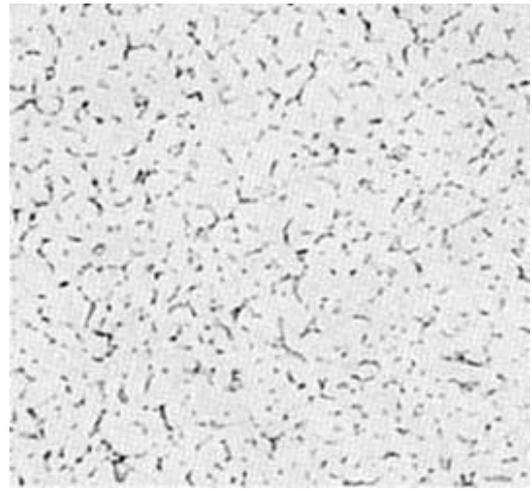
Il titanio e le sue leghe mostrano un'ampia varietà di microstrutture funzione della chimica della lega e del processo termo-meccanico. Questo è reso possibile proprio

dall'ampio campo di trasformazioni di fase che mostrano il titanio e le sue leghe. Alcune di queste trasformazioni sono legate alla trasformazione allotropica dalla fase β alla fase α , mentre altre sono reazioni di precipitazione che coinvolgono la formazione di fasi metastabili di transizione e di fasi di equilibrio che avvengono durante la decomposizione delle fasi α e β metastabili. Le trasformazioni del secondo tipo, di solito, avvengono con leghe con più elevato contenuto di elementi di alligazione e le strutture risultanti sono spesso complesse. Tali variazioni microstrutturali possono inoltre derivare da cambiamenti morfologici delle fasi costituenti dovuti ad altri processi metallurgici (quali la ricristallizzazione e la sferoidizzazione).

Le microstrutture del titanio e delle sue leghe si caratterizzano per le differenze nello sviluppo morfologico della fase α e della fase β che dipendono dalla chimica della lega, dal processo subito, dalla temperatura di inizio raffreddamento e dalla velocità di raffreddamento. Si possono produrre strutture grossolane e strutture fini aciculari, così come strutture equiassiche. La Fig. 1.11 mostra microstrutture tipiche dei vari tipi di lega, anche se vanno intese come rappresentative ma non esaustive di tutte le possibili microstrutture.



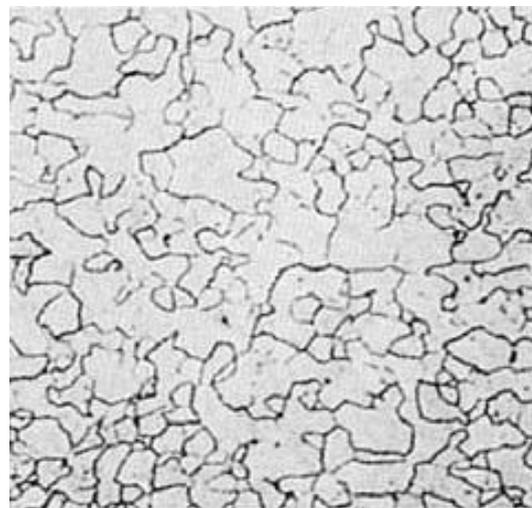
a)



b)



c)



d)

Figura 1.11: Microstrutture tipiche di diverse leghe di titanio. (a) α equiassico in titanio cp dopo 1 h a 699°C. (b) $\alpha+\beta$ equiassico. (c) $\alpha+\beta$ aciculare in Ti-6Al-4V. (d) β equiassico in Ti-13V-11Cr-3Al

Le Fig. 1.12 e 1.13 presentano l'effetto delle temperature iniziali (e della velocità di raffreddamento) sulla microstruttura di una lega di titanio quasi α e di una lega $\alpha+\beta$ rispettivamente.

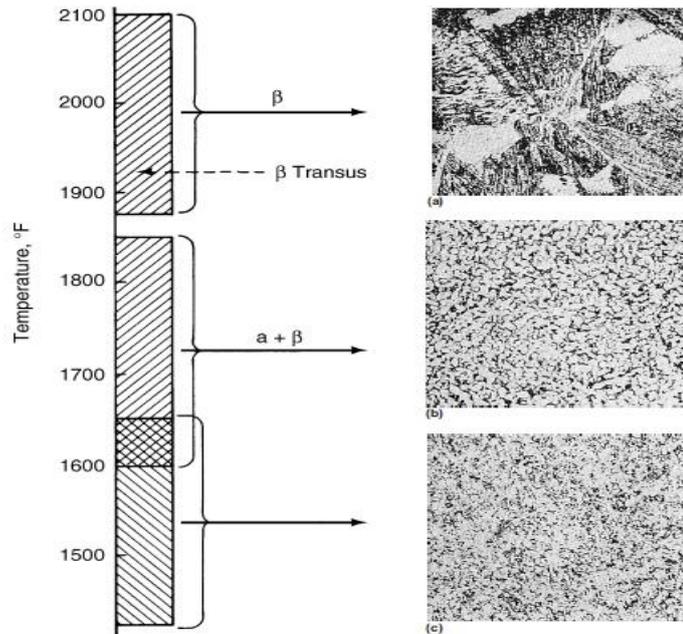


Figura 1.12: Microstruttura di una lega (Ti-8Al-1Mo) quasi α ricotta dopo il raffreddamento da zone differenti del campo di fase. (a) α aciculare. (b) α equiassica e β intergranulare (c) struttura $\alpha+\beta$ sottile

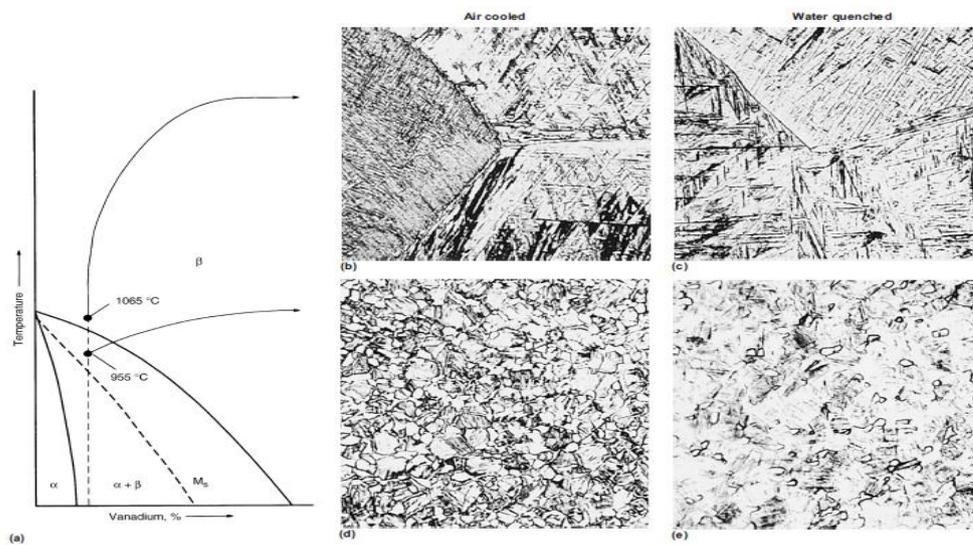


Fig 1.13: Pseudo-diagramma di fase più microstrutture di una lega $\alpha+\beta$ (Ti-6Al-4V) ricotta dopo il raffreddamento da zone diverse del campo di fase. (a) diagramma con la composizione indicata della lega Ti-6Al-4V. (b) α aciculare (β trasformato) con gli originari confini dei grani β . (c) matrice di α primario (martensite) con fase β (scura) e gli originari confini dei grani β . (d) grani di α primario (chiari) in una matrice di β

trasformato contenente α aciculare. (e) α primario equiassico in una matrice di α primario (martensite)

Punto centrale nell'evoluzione delle microstrutture delle leghe di titanio è la temperatura di trasformazione α/β . Il β transus separa il campo di esistenza della singola fase β da quello bifasico $\alpha+\beta$. Per descrivere questi processi riportiamo nella Figura 1.14 rispettivamente un diagramma di fase pseudo-binario ed un diagramma tempo-temperatura-trasformazione (TTT) per le leghe di titanio.

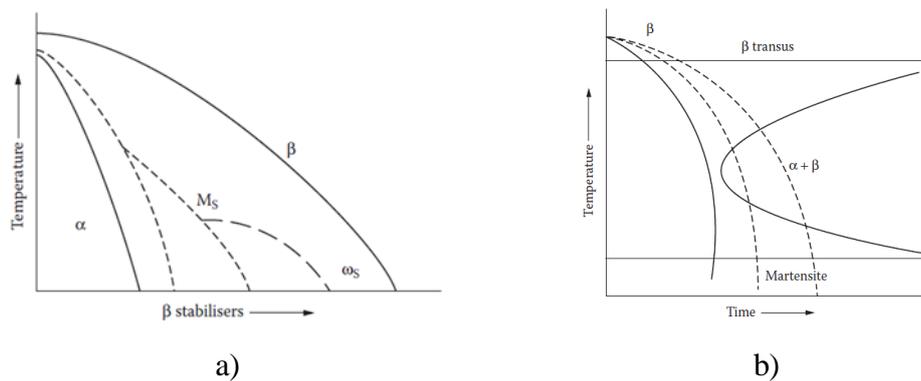


Figura 1.14: Pseudo-diagramma di fase binario di una lega $\alpha+\beta$ (sx.) e curva TTT di una lega di titanio tipica $\alpha+\beta$ (dx.)

Le leghe di titanio (ad eccezione di quelle α -stabilizzate), quando portate a temperatura superiore a quella del β transus, si trovano in un campo di singola fase β . Attraversando di nuovo la temperatura di transizione nella fase di raffreddamento, la fase β si può trasformare in varie fasi di equilibrio o non equilibrio in funzione della velocità di raffreddamento e del contenuto di elementi di alligazione. Col raffreddamento dal campo di fase β del titanio, la trasformazione β/α causa una leggera distorsione atomica (Fig. 1.15).

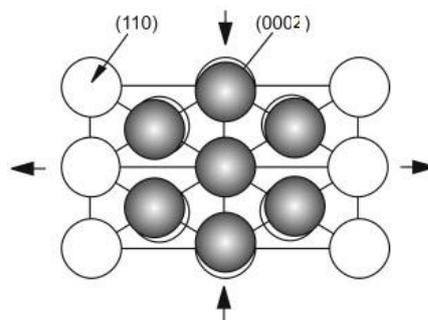


Figura 1.15: Distorsione del reticolo nella trasformazione β/α

Con il raffreddamento lento, la fase α comincia a nucleare e ad accrescersi a partire dai bordi dei grani β , in modo da assumere la forma di placchette. Il processo di formazione è riportato in Fig. 1.16 per la lega Ti-6Al-4V che mostra delle regioni più scure che sono la fase β residua fra le placchette α che si sono formate.

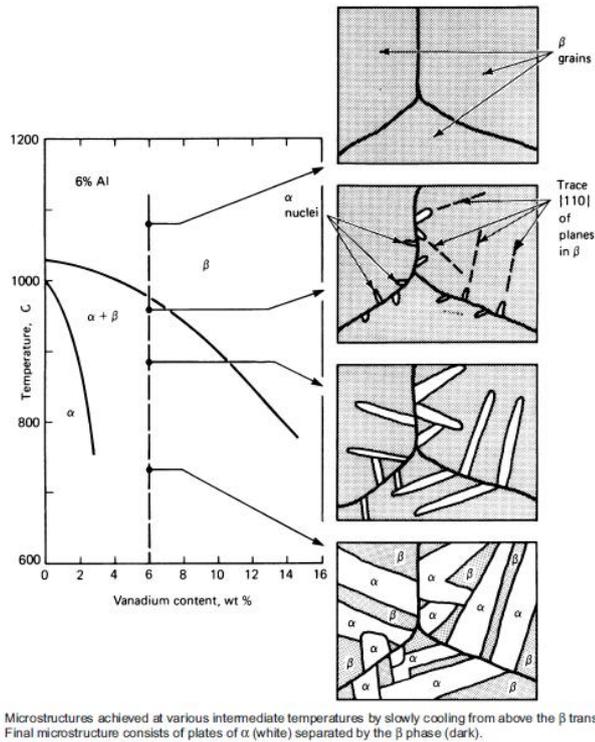


Figura 1.16: Schema di sviluppo di una struttura Widmanstätten in una lega Ti-6Al-4V

All'interno degli originari grani β , che possono essere della dimensione di parecchi millimetri, si vengono a nucleare singoli pacchetti lamellari α che si accrescono. I singoli pacchetti presentano una comune orientazione fra di loro. Questo processo di nucleazione e crescita della fase α risulta in una **microstruttura** molto caratteristica denominata **Widmanstätten** riportata in Fig. 1.17. Da notare come con raffreddamenti più lenti la fase α si presenta anche ai bordi dei grani β originari.

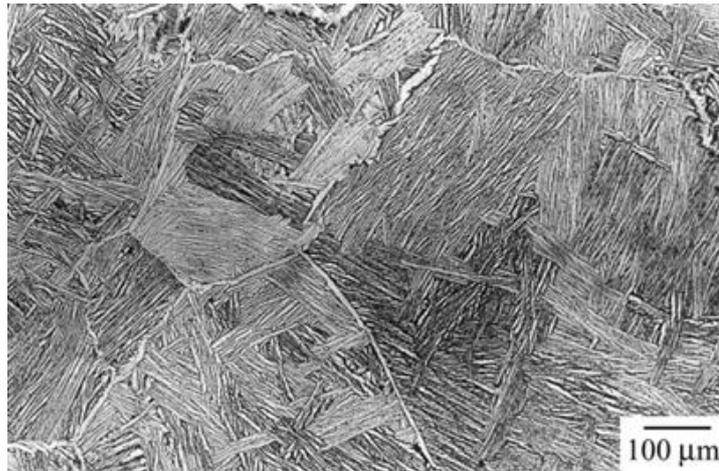


Figura 1.17: Micrografia di un provino di Ti-6Al-4V riscaldato a 1020°C/20min e raffreddato in forno. Struttura Widmanstätten con presenza di fase α sui bordi dei grani β originari

La morfologia della fase α nella struttura Widmanstätten può variare da una colonia di placchette α fra loro allineate ad una disposizione simile per aspetto a quella di un cestino di vimini chiamata basket-weave, in funzione dell'aumento della velocità di raffreddamento o del contenuto di elementi di alligazione. La struttura lamellare Widmanstätten diventa sempre più sottile con il crescere della velocità di raffreddamento. Infatti, per il maggiore addensamento di atomi nel titanio α hcp la diffusione è notevolmente inferiore a quella nel titanio β bcc con un coefficiente di diffusione nel titanio α di un ordine di grandezza inferiore a quello nel titanio β . Poiché al di sotto della temperatura di transizione β i processi di diffusione (che dipendono dal tempo e dalla temperatura) sono ancora più lenti, le diverse velocità di raffreddamento spiegano la formazione di una struttura lamellare fine o grossolana in relazione ai tempi necessari per l'equilibrio termodinamico del fenomeno. La Fig. 1.18 è rappresentativa delle differenze morfologiche delle fasi in funzione delle diverse condizioni di trattamento per una lega di titanio $\alpha+\beta$.

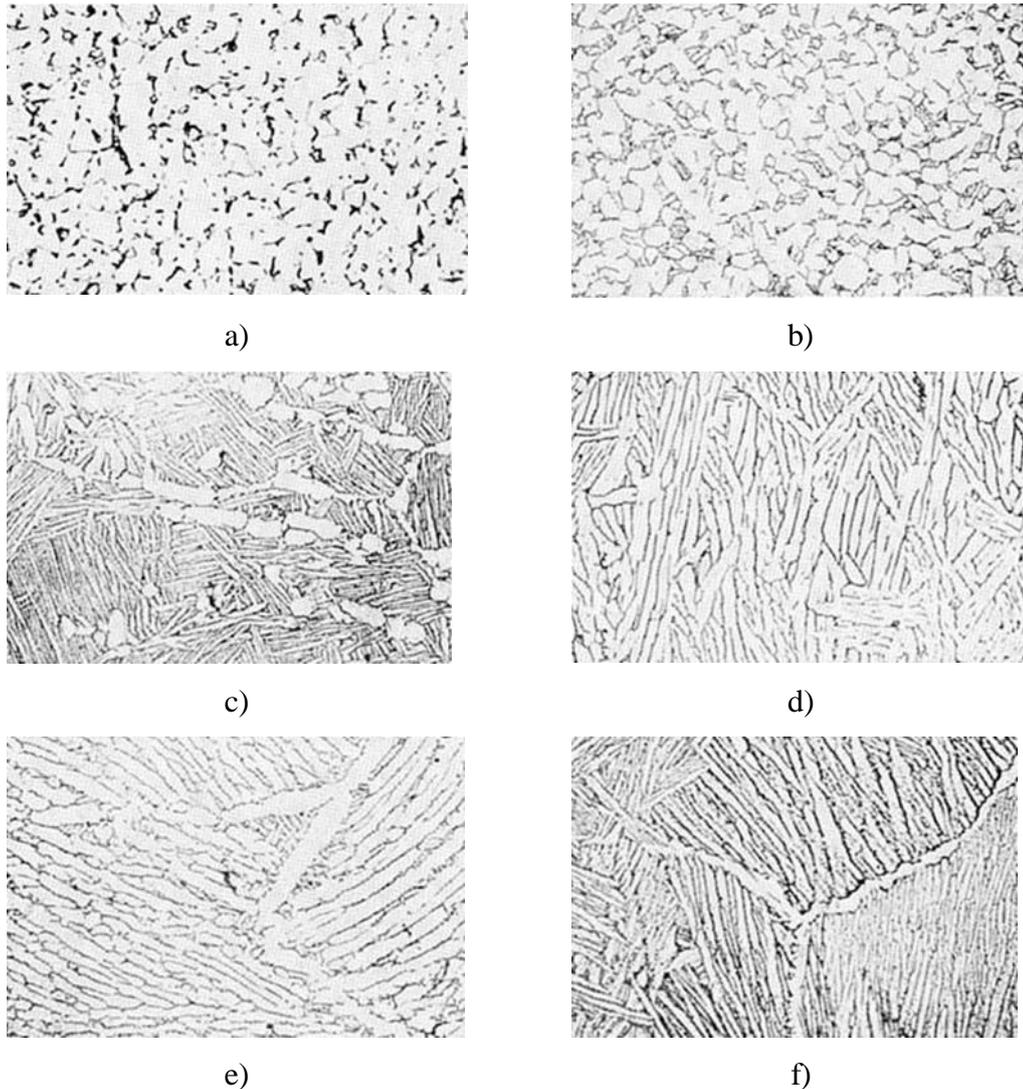


Figura 1.18: Microstruttura di una lega Ti-6Al-4V in diverse condizioni metallurgiche rappresentative. (a) α equiassico e piccola quantità di β intergranulare. (b) α equiassico ed aciculare e piccola quantità di β intergranulare. (c) α equiassico in una matrice di α aciculare (β trasformato). (d) piccola quantità di α equiassico in una matrice di α aciculare (β trasformato). (e) placchette di α aciculare (β trasformato) con α ai bordi dei grani β originari. (f) colonie di placchette α aciculare (β trasformato) con α ai bordi dei grani β originari.

Se le variazioni di temperatura dal campo di stabilità di una fase β a quello di stabilità della fase α hanno gradienti eccessivamente elevati, il sistema non può raggiungere condizioni di equilibrio e si sviluppano **fasi di non equilibrio** che possiamo di seguito riassumere:

- α' – **martensite esagonale**: è una fase α supersatura con una fine morfologia lenticolare ed è prodotta da una trasformazione priva di diffusione per raffreddamento rapido dalla fase β . Si può osservare in due morfologie: martensite massiva (lenticolare o a pacchetti) ed aciculare. La martensite massiva si ha nel titanio puro ed in leghe molto diluite o in leghe con un'elevata temperatura di trasformazione martensitica. La martensite aciculare si ha in leghe con più elevato contenuto di soluto (temperatura di trasformazione martensitica più bassa).



Figura 1.19: Esempio di martensite massiva in un provino di Ti-1,78Cu temprato a partire da 900°C. (a) micrografia ottica che mostra grandi colonie. (b) micrografia elettronica che mostra le singole placchette all'interno delle colonie

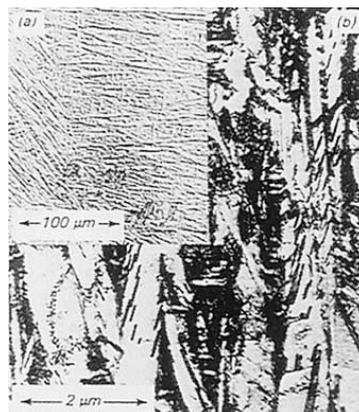


Figura 1.20: Esempio di martensite aciculare in un provino di Ti-12V temprato a partire da 900°C. (a) micrografia ottica. (b) micrografia elettronica che mostra placchette di forma lenticolare alcune delle quali gemellate internamente

Generalmente le placchette martensitiche hanno un'elevata densità di dislocazioni. La martensite α' esagonale è supersatura negli stabilizzanti β e, dopo ricottura nella fase $\alpha+\beta$, si decompone in $\alpha+\beta$ facendo precipitare particelle β in corrispondenza delle dislocazioni o ai bordi delle placchette. Si forma più facilmente nelle leghe con β -stabilizzanti perché la temperatura di trasformazione martensitica decresce all'aumentare di questi elementi. Morfologicamente è molto simile alla fase α lenticolare sebbene la martensite α' è generalmente più fine e ha bordi dritti anziché curvi.

- **α'' – martensite ortorombica:** al crescere del contenuto di soluto la struttura esagonale della martensite si distorce. La struttura cristallina perde la sua simmetria esagonale ed è descrivibile come ortorombica designata come martensite α'' . La temperatura di inizio della trasformazione martensitica del titanio puro dipende dal livello di impurità (O, Fe) ma si trova intorno a 850°C; essa, inoltre, cresce con gli elementi α -stabilizzanti (Al, O) e decresce con il contenuto degli elementi β -stabilizzanti.
- **ω :** in molte leghe in cui la reazione martensitica è compressa, la fase β si decompone atermicamente con un raffreddamento rapido generando la fase ω . Questa fase ω forma una dispersione uniforme di particelle estremamente sottili ed è una fase esagonale che si suppone essere una fase di transizione durante la formazione di α da β . Avviene nelle leghe quasi β indotta da elevate pressioni idrostatiche e può portare ad un forte infragilimento. Si può anche formare dentro fasi β di una certa composizione durante un raffreddamento rapido come prodotto di una trasformazione adiabatica o durante l'invecchiamento.

Queste configurazioni di non equilibrio si ottengono con raffreddamento più rapido dal campo β ottenuto con tempra in acqua o tempra in olio.

Da notare che la trasformazione martensitica non porta ad un infragilimento e la resistenza meccanica risulta leggermente accresciuta rispetto al titanio α . Come è stato detto, la martensite può essere ulteriormente distinta in martensite esagonale α' e martensite ortorombica α'' . Quest'ultima può essere osservata temprando da temperature inferiori a 900°C ed è caratterizzata da buona deformabilità. La

martensite esagonale α' ha una relazione di orientazione verso β come il titanio α . Questo spiega perché anche la microstruttura martensitica è caratterizzata da una struttura basket-weave molto fine con carattere aghiforme per il processo di nucleazione privo di diffusione (Fig. 1.21).

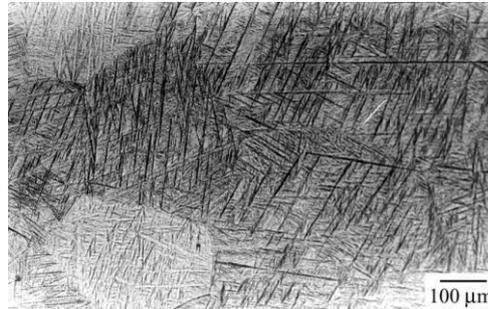


Figura 1.21: Struttura martensitica della Ti-6Al-4V ottenuta per tempra dal campo β

In aggiunta ai prodotti di trasformazione (α , α' , α''), la microstruttura può trattenere piccole quantità di fase β in funzione del contenuto di elementi di alligazione. La quantità di β residuo nella microstruttura ottenuta raffreddando dal campo β aumenta con la percentuale di soluto. La martensite α' o α'' si decompone con un successivo invecchiamento per precipitare fase β fine che porta ad un utile aumento della resistenza della lega.

Nelle leghe stabilizzate con elevato contenuto di β -stabilizzanti, la fase β viene mantenuta completamente come fase metastabile con raffreddamento rapido. Comunque con raffreddamento lento la fase α può precipitare ai bordi dei grani ed all'interno degli stessi in una percentuale funzione della velocità di raffreddamento e del contenuto di β -stabilizzanti. In alcune composizioni si può formare, durante la tempra, la fase atermica ω all'interno della fase β sottoforma di precipitati sottili (2-5 nm). La fase β metastabile si decompone per successivo invecchiamento per precipitare fase α fine. L'invecchiamento porta ad un significativo aumento di resistenza mentre la duttilità diminuisce. La formazione di fase ω può causare severo infragilimento ed è evitata controllando le condizioni di invecchiamento.

La microstruttura risultante dal trattamento di solubilizzazione al di sopra del β transus e la trasformazione della fase β sono in genere richiamati come struttura β trasformata o β trattata termicamente, indipendentemente dal grado di finezza della struttura.

Di fatto le differenti microstrutture sono generate da trattamenti termo-meccanici che sono una sequenza complessa di trattamenti termici di solubilizzazione,

deformazione, ricristallizzazione, invecchiamento e ricottura per la distensione delle tensioni come mostrato schematicamente in Fig. 1.22.

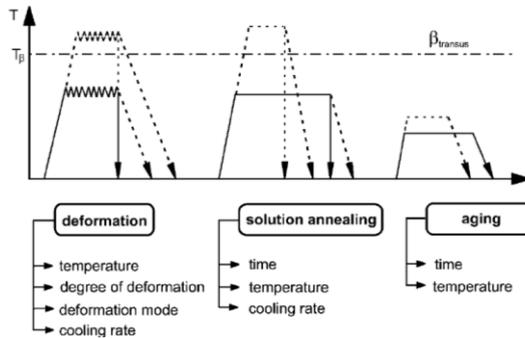


Figura 1.22: Trattamenti termo-meccanici delle leghe di titanio

In aggiunta alle morfologie della fase α che risulta da una trasformazione martensitica o dalla nucleazione ed accrescimento di fase α (in genere designata come fase α secondaria), **processare termo-meccanicamente a temperature nella regione bifasica ha un effetto importante sulla morfologia della fase α** . La lavorazione meccanica a caldo al di sotto del β transus (nel campo bifasico $\alpha+\beta$) risulta in una ricristallizzazione della fase α che porta ad una morfologia equiassica (α primario). La configurazione della fase α primaria è determinata dalla temperatura, dalla velocità di deformazione e dall'entità della lavorazione meccanica a caldo nella regione bifasica. Un trattamento di solubilizzazione della lega lavorata meccanicamente in $\alpha+\beta$ permette un controllo sulla microstruttura finale. La frazione volumetrica relativa di α primario e β trasformato può essere controllata dalla temperatura del trattamento di solubilizzazione nel campo bifasico e dalla velocità di raffreddamento a partire da questa temperatura. L'effetto della velocità di raffreddamento sulla microstruttura a partire da una determinata temperatura di solubilizzazione è mostrata nelle Fig. 1.23 – 1.24 – 1.25 con raffreddamenti rispettivamente in acqua, in aria ed in forno.

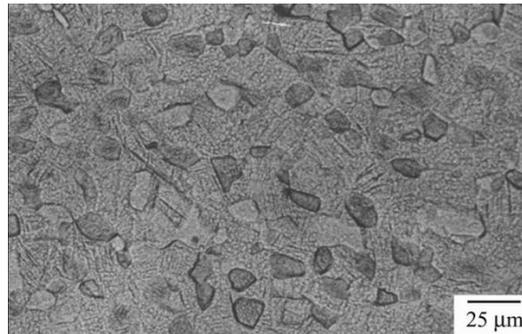


Figura 1.23: Ti-6Al-4V trattata termicamente in $\alpha+\beta$ a $960^{\circ}\text{C}/1\text{h}/\text{WC}$. La micrografia mostra fase α equiassica e fase β trasformato

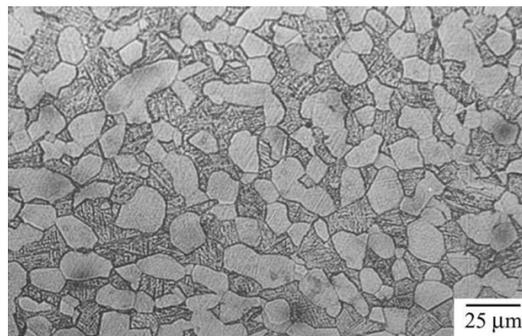


Figura 1.24: Ti-6Al-4V trattata termicamente in $\alpha+\beta$ a $960^{\circ}\text{C}/1\text{h}/\text{AC}$. La micrografia mostra fase α equiassica e fase β trasformato

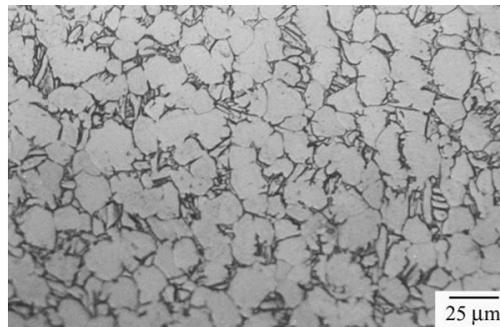


Figura 1.25: Ti-6Al-4V trattata termicamente in $\alpha+\beta$ a $960^{\circ}\text{C}/1\text{h}/\text{FC}$. La micrografia mostra fase α equiassica e fase β trasformato. La frazione volumetrica di α cresce al decrescere della velocità di raffreddamento e la fase β trasformato diviene più grossolana

La fase β presente alla temperatura di solubilizzazione subisce una trasformazione ad $\alpha/\alpha'/\alpha''$ in base alla velocità di raffreddamento ed alla chimica della fase β , come precedentemente detto. Questi tipi di microstrutture sono comunemente note come strutture $\alpha+\beta$ o strutture equiassiche $\alpha+\beta$ trasformato. La struttura $\alpha+\beta$ presenta dei grani β molto più fini di quelli delle strutture ottenute partendo dal campo β .

Per la velocità di diffusione più elevata nella fase β i tempi di solubilizzazione per i trattamenti nel campo β sono generalmente molto brevi. Nei trattamenti nel campo $\alpha+\beta$ l'accrescimento dei grani β è limitato dalla presenza della seconda fase (α) alle temperature del trattamento di solubilizzazione.

Le varie microstrutture hanno una forte influenza sul comportamento meccanico delle leghe di titanio. Una microstruttura in scala fine accresce la resistenza meccanica come pure la duttilità. Inoltre, essa ritarda la nucleazione della crepa ed è un prerequisito per la deformazione superplastica. Le microstrutture grossolane invece sono più resistenti al creep ed all'accrescimento della crepa a fatica.

Capitolo 2. la metallurgia delle polveri

Nelle costruzioni aerospaziali si manifesta l'esigenza di realizzare componenti finiti per risparmiare ulteriori costose lavorazioni di finitura oppure per evitare difficoltà e criticità tecnologiche. La realizzazione di assiemi finiti permette invece un risparmio di costi, una riduzione di peso e un aumento delle proprietà meccaniche.

La tecnologia di metallurgia delle polveri^[1] rappresenta la metodologia migliore per raggiungere gli obiettivi sopra citati.

La metallurgia delle polveri è un processo tecnologico nel quale i componenti vengono prodotti da polveri metalliche. La sequenza prevede innanzitutto che la polveri vengano compresse nella forma desiderata e poi riscaldate per provocarne la compattazione in una massa dura e rigida. La pressatura avviene in un impianto simile ad una pressa, usando attrezzi realizzati specificatamente per il componente da produrre. L'attrezzatura, che consiste in genere in uno stampo e in uno o più punzoni, risulta costosa, per cui questa tecnologia è adatta per le medie/grandi serie produttive. Il trattamento termico (sinterizzazione) avviene ad una temperatura inferiore a quella di fusione.

La metallurgia delle polveri costituisce una valida alternativa alle tecnologie tradizionali di formatura per i seguenti motivi:

- i componenti prodotti sono finiti, dunque non necessitano di ulteriori lavorazioni;
- gli sfridi sono minimi: il 97% della polvere di partenza è convertita in prodotto finito;
- si ottengono manufatti aventi prefissati livelli di porosità, ciò consente ad esempio di realizzare ingranaggi e supporti autolubrificanti, riempiendo i pori con opportune sostanze (olio, grafite);
- permette la realizzazione di metalli che sono difficili o pericolosi da formare con tecniche tradizionali.
- rispetto alle tecniche di colata si ottiene un miglior controllo dimensionale: in genere le tolleranze sono dell'ordine di ± 0.125 mm;
- facilità di automazione.

Sono presenti ovviamente anche degli svantaggi:

- gli impianti e le attrezzature sono costosi;
- le polveri metalliche sono costose, difficili da immagazzinare e maneggiare; possono insorgere problemi di degrado (igroscopicità) ed incendio (reattività);

- non tutte le forme possono essere realizzate, in quanto le polveri nello stampo fluiscono con difficoltà in direzione laterale;
- possono verificarsi variazioni di densità nelle diverse parti del manufatto, specie per forme complesse;
- limitazione nel peso dei manufatti, raramente si raggiungono i 20-25 Kg.

La metallurgia delle polveri consente di lavorare rame, ferro, alluminio, nickel, titanio, metalli refrattari (tungsteno, molibdeno); nel caso di ottone, bronzo, acciai e acciai inossidabili, si usano polveri pre-alligate, dove ciascuna particella è essa stessa una lega.

1.1 Descrizione tecnologia

La tecnologia della metallurgia delle polveri consiste nei seguenti passi:

- produzione polveri;
- miscelazione;
- compattazione;
- sinterizzazione;
- operazioni di finitura.

Segue una breve descrizione delle varie fasi.

1.1.1 Produzione e miscelazione delle polveri

Le polveri consistono in fini particolati solidi, la geometria delle cui particelle è definita da:

- *dimensione* (ne basta una per particelle sferiche, in altri casi ne sono necessarie due o tre): le dimensioni sono definite della granulometria, la quale coincide con il numero di aperture per pollice lineare presenti nei vagli utilizzati per selezionare le polveri. Tanto maggiore è la granulometria, tanto minore è la dimensione delle particelle. La granulometria in genere varia da 65 a 400, mentre le dimensioni delle particelle possono variare da 0.1 a 1000 μm .
- *forma*: le particelle possono assumere svariate forme (sferica, cilindrica appiattita, aciculare); il metodo più semplice per misurare la forma consiste nel definire l'allungamento (rapporto tra la dimensione maggiore e la dimensione minore) ed il fattore di forma K_s , che si calcola come rapporto tra area superficiale A e volume V di una particella, adimensionalizzato rispetto al volume di una sfera equivalente di diametro D , così da risultare, secondo la

$$k_s = \frac{AD}{V} \quad (1.1)$$

Da ciò segue che, per dimensioni piccole e fattori di forma grandi, si ha una maggior area superficiale per la medesima massa di polvere e quindi elevata

sensibilità all'ossidazione e alla flocculazione (agglomerazione delle particelle).

- *struttura interna*: vengono definiti i pori aperti (spazi tra una particella e l'altra) che possono venir riempiti da acqua, lubrificante o metallo fuso ed i pori chiusi che sono cavità interne alle singole particelle e possono influenzare il valore della densità.

Altre caratteristiche funzionalmente importanti sono:

- *attrito inter-particellare e fluidità*: la prima proprietà influisce direttamente sulla capacità della polvere di fluire nello stampo ed impaccarsi densamente. Essa viene misurata dall'angolo a riposo, che la polvere assume quando si dispone in mucchio su di una superficie liscia: ad un angolo grande corrisponde un attrito elevato; la fluidità viene misurata dal tempo che una determinata quantità di polvere impiega a fuoriuscire da un'apertura calibrata. Per migliorare la fluidità e facilitare il riempimento dello stampo vengono aggiunti lubrificanti;
- *impacchettamento, densità e porosità*: l'*impaccamento* è legato a due grandezze: la *densità vera*, che è propria delle particelle fuse in un tutt'uno e la *densità massica*, che è propria delle particelle non ancora solidarizzate e vi è la presenza dei pori esterni; per questo motivo la densità massica è sempre minore della densità vera ed il *fattore di impacchettamento* F_i , dato dal rapporto di tali grandezze, è sempre compreso nell'intervallo $0.5 < F_i < 0.7$. Esso dipende dalle dimensioni delle particelle e dalla distribuzione statistica, dal fatto di venir "vibrate" per facilitare l'assestamento e compattate sotto pressione. La porosità p viene definita come il rapporto tra il volume dei pori ed il volume totale del materiale. Prescindendo dalla presenza di cavità interne alle particelle, fattore d'impaccamento e porosità sono complementari rispetto all'unità ($F_i + p = 1$);
- *natura chimica e film superficiali*: da un punto di vista chimico, le polveri sono classificate in *elementari* e *pre-alligate*. Le prime consistono in metalli puri e possono venir miscelate con polveri di altri metalli puri per dar luogo a leghe non ottenibili tramite la metallurgia convenzionale. Le polveri elementari sono

più cedevoli di quelle pre-alligate, così da poter essere compattate più facilmente fino a densità maggiori. Nel caso delle polveri pre-alligate, ciascuna particella è essa stessa già una lega. La formazione di film superficiali, che possono essere costituiti da umidità, ossidi, silicati o sostanze organiche adsorbite, rappresenta un problema; perciò essi devono venir rimossi prima della compattazione.

Esistono numerosi metodi per la produzione di polveri metalliche; la scelta dipende dalle dimensioni, dalla forma e dal grado di purezza, nonché dalle caratteristiche interne e superficiali delle particelle che si vogliono ottenere. Tali proprietà sono molto importanti perché influiscono sulla fluidità e permeabilità durante i processi successivi di compattazione e sinterizzazione. I più comuni sono:

- *atomizzazione*: il metodo consiste nella conversione del metallo fuso in uno spruzzo di goccioline che solidificano poi in particelle; questo metodo può essere applicato a ogni tipo di metallo e di lega. L'atomizzazione può avvenire tramite un getto di gas, di acqua o per forza centrifuga;
- *riduzione chimica*: utilizzando idrogeno o monossido di carbonio, ossidi metallici vengono privati dell'ossigeno dando luogo a polveri sferiche fini, porose, di metalli puri;
- *deposizione elettrolitica*: in una cella elettrolitica, l'anodo è costituito dal metallo di cui si vuole ricavare la polvere. Esso si dissolve e viene trasferito dall'elettrolita al catodo, da cui è rimosso in forma di particelle di elevata purezza;
- *polverizzazione meccanica*: il metallo viene frantumato in mulini a rulli, a palle o a martelli fino ad avere particelle appiattite nel caso di materiali duttili, angolose nel caso di materiali fragili;
- *estrazione dal fuso*: il metallo fuso viene fatto percolare su di un disco rotante di grande massa termica oppure è il disco stesso che, sfiorando la superficie del fuso, ne estrae delle goccioline; in entrambi i casi, le goccioline si solidificano poi istantaneamente.

Una volta prodotte, le polveri devono essere miscelate (*blending*) quando si tratta di polveri della stessa natura e di granulometria diversa e mescolate (*mixing*), quando si tratta di polveri di diversa natura chimica. Tali operazioni possono avvenire in tamburi cilindrici o a doppio cono oppure in miscelatori a vite o a pale, i quali sono riempiti per il 20-40% e sono dotati di dispositivi per evitare la segregazione ponderale. Spesso in questa fase vengono aggiunti additivi speciali, quali:

- lubrificanti (per migliorare la fluidità);
- leganti (per migliorare la consistenza “a verde”);
- de-flocculanti (per evitare la coalescenza).

Infine va sottolineato che le operazioni di miscelazione e/o mescolamento vanno svolte in atmosfera controllata per evitare contaminazioni o deterioramenti, avendo cura di evitare possibili cause d'innescio (fiamme, scintille fonti di calore), a causa dell'estrema reattività delle polveri di magnesio, alluminio, titanio, zirconio e torio.

1.1.2 Compattazione e sinterizzazione

Durante la fase di compattazione, viene applicato un elevato valore di pressione alla polvere per conferirle la forma voluta. Il metodo più comune di compattazione è la pressatura, in cui due punzoni a moto contrapposto comprimono la polvere contenuta in uno stampo. Dopo questa fase il manufatto è chiamato compattato verde, a significare che il processo non è ancora concluso. Al termine della compattazione, la densità è molto maggiore della densità massica della polvere, mentre la resistenza del manufatto ne consente la manipolazione restando comunque ben lontana dalla resistenza finale conferita attraverso il processo di sinterizzazione.

La pressione applicata durante la compattazione, dapprima re-impacca le polveri eliminando i ponti che si creano durante il riempimento, riducendo il volume dei pori (il cui valore teorico minimo è del 24%) e incrementando il numero dei punti di contatto tra le particelle. A causa dell'aumento della pressione, le particelle si deformano plasticamente, provocando l'estensione dell'aria inter-particellare di contatto è inducendo altre particelle a entrare in contatto.

Contemporaneamente il volume dei pori si riduce ulteriormente, come mostrato in figura 1.1.

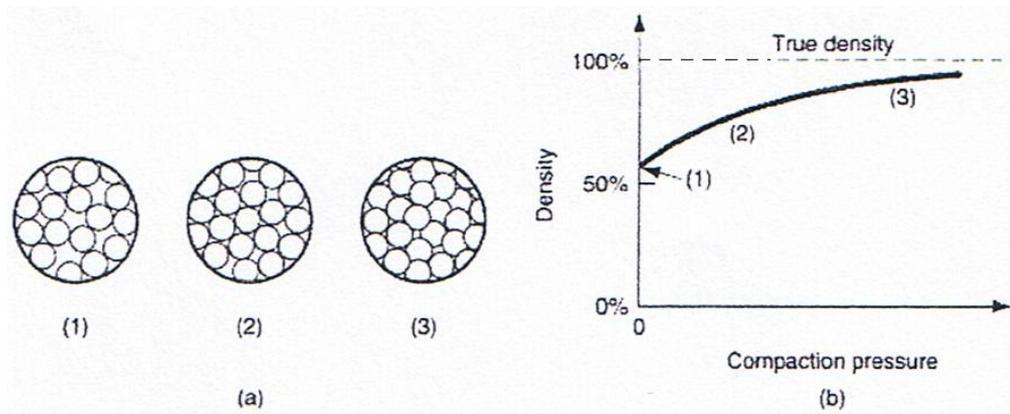


Figura 1.1. Relazione tra pressione di compattazione e densità.

Le presse adottate in fase di compattazione possono essere di tipo meccanico o idraulico. La capacità, espressa in termini di forza F , necessaria per compattare un manufatto di area proiettata A_p dipende dalla pressione di compattazione P_c , che varia da metallo a metallo, come mostra la tabella 1.1, secondo la formula (1.2):

$$F = A_p \cdot P_c \quad (1.2)$$

Metalli	Pressione (MPa)
Alluminio	70-275
Ottone	400-700
Bronzo	200-275
Acciaio	350-800
Tantalio	70-140
Tungsteno	70-140

Tabella 1.1. Pressione di compattazione di alcuni metalli.

Di solito le presse hanno capacità di 200-300 tonnellate, anche se, per la maggior parte delle applicazioni, una capacità di 100 tonnellate è sufficiente.

Le attrezzature, ovvero i punzoni e gli stampi, vengono realizzati con materiali compatibili con l'abrasività delle polveri e la numerosità produttiva, tipicamente acciai

temprati in olio di durezza 60-64 HRC, con superfici lappate e tolleranze molto strette (in genere inferiori a 25 μm).

A compattazione conclusa, il manufatto è ancora carente di resistenza e durezza: la sinterizzazione è un processo di trattamento termico eseguito sul *compattato verde* per unire le particelle che lo costituiscono ed aumentare le proprietà meccaniche. Tale trattamento avviene di solito a temperature tra il 70 e il 90% della temperatura di fusione del metallo e tempi variabili da 10 minuti a 8 ore. Nella tabella 1.2 vengono riportate le temperature di sinterizzazione di alcuni tipi di metalli.

Materiale	Temperatura (°C)	Tempo (Min)
Rame, ottone e bronzo	760-900	10-45
Acciaio	1000-1150	8-45
Nichel	1000-1150	30-45
Acciaio Inossidabile	1100-1290	30-60
Leghe Al-Ni-Co	1200-1300	120-150
Molibdeno	2050	120
Tungsteno	2350	480
Tantalio	2400	480

Tabella 1.2. Temperature di sinterizzazione di alcuni materiali.

La sinterizzazione avviene grazie alla riduzione dell'energia di superficie.

Nel *compattato verde* ogni particella possiede la propria superficie, per cui la superficie totale risulta essere elevatissima. Per l'apporto di calore, si formano giunzioni e ponti, riducendo così la superficie e la relativa energia superficiale: tanto più fini sono le particelle iniziali, tanto maggiore è l'effetto.

In figura 1.2 viene mostrato il meccanismo microscopico di sinterizzazione, che comporta il trasporto di massa tramite fenomeni di diffusione e di flusso plastico.

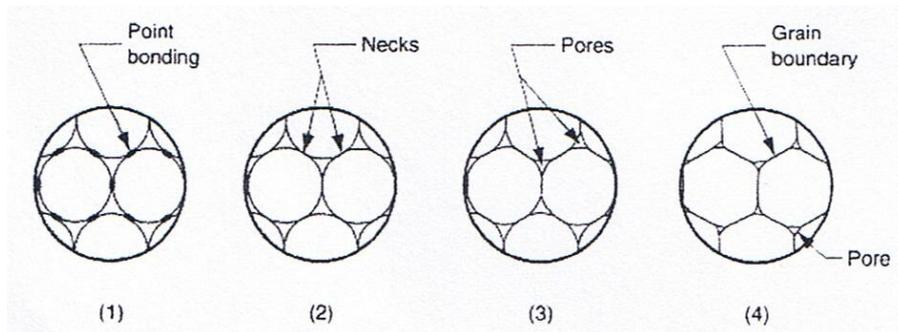


Figura 1.2. Meccanismo microscopico di sinterizzazione.

Per ottimizzare il processo produttivo, il trattamento termico avviene in impianti automatizzati, nei quali si svolgono i seguenti passi tecnologici, schematizzati in figura 1.3:

- pre-riscaldamento e pirolisi dei lubrificanti e leganti;
- sinterizzazione;
- raffreddamento.

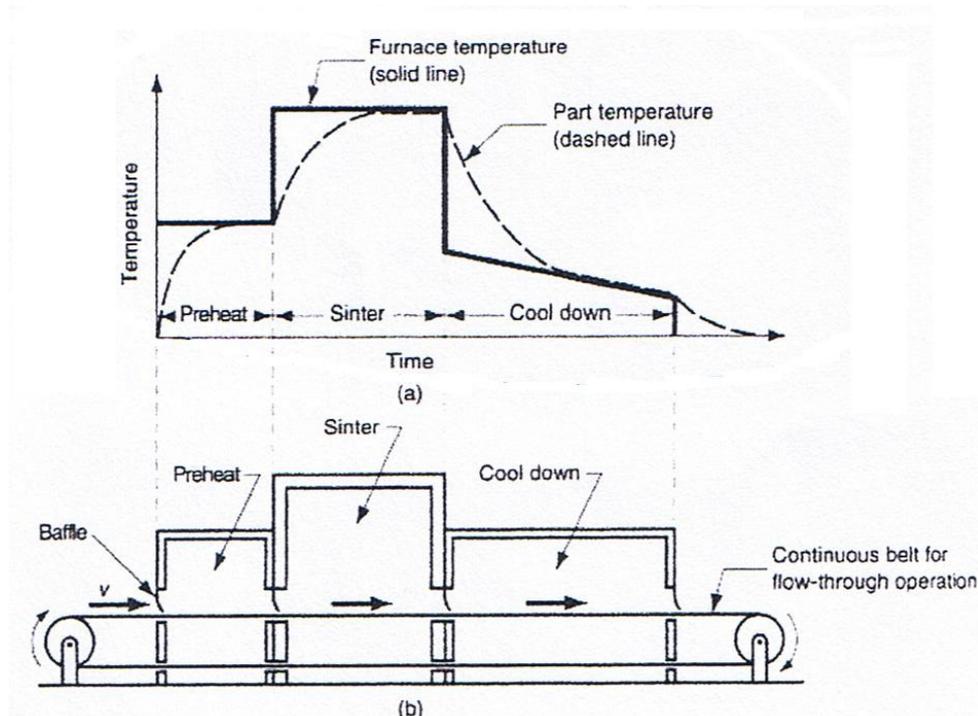


Figura 1.3. Schema del trattamento termico di sinterizzazione.

Normalmente l'atmosfera nei forni di trattamento è controllata (gas inerti o vuoto), per i seguenti motivi:

- proteggere dall'ossidazione;
- fornire un'atmosfera riducente per disossidare;
- fornire un'atmosfera carburizzante,
- coadiuvare la rimozione di lubrificanti e leganti.

La sinterizzazione può portare a risultati diversi, che dipendono dai parametri tecnologici e comportano gradi di porosità diversi e, in certi casi, anche strutture diverse.

A questo proposito, in tabella 1.3 vengono messe a confronto le proprietà meccaniche di una lega di titanio per impiego aerospaziale ottenuta con diverse tecnologie.

Processo	Densità (%)	Resistenza a snervamento (MPa)	Resistenza rottura (MPa)	Elongazione (%)	Riduzione area (%)
Fusione	100	840	930	7	15
Fusione e forgiatura	100	875	965	14	40
Polveri (P+S)	98	786	875	8	14
Polveri (HIP)	>99	805	875	9	17
Pre-alligate (HIP)	100	880	975	14	26

P+S = pressato e sinterizzato, HIP = pressato isostaticamente a caldo

Tabella 1.3. Proprietà di una lega titanio ottenuta con diverse tecnologie.

1.1.3 Tecnologie alternative

La tecnologia convenzionale di compattazione/sinterizzazione mostrata costituisce il processo più largamente adottato; esistono però tecnologie alternative in grado di soddisfare esigenze particolari, che ricadono in differenti categorie: a) metodi di compattazione; b) di compattazione e sinterizzazione; c) di sinterizzazione.

Di seguito vengono illustrati i principali.

Compattazione isostatica (isostatic pressing)

Nelle tecniche convenzionali di compattazione, la pressione è applicata uniassialmente, cosicché la struttura risultante è disomogenea/anisotropa.

Nella compattazione isostatica, lo schema è riportato in figura 1.4, la pressione è idrostatica e viene applicata a temperatura ambiente (*cold isostatic pressing - CIP*) oppure a caldo (*hot isostatic pressing - HIP*).

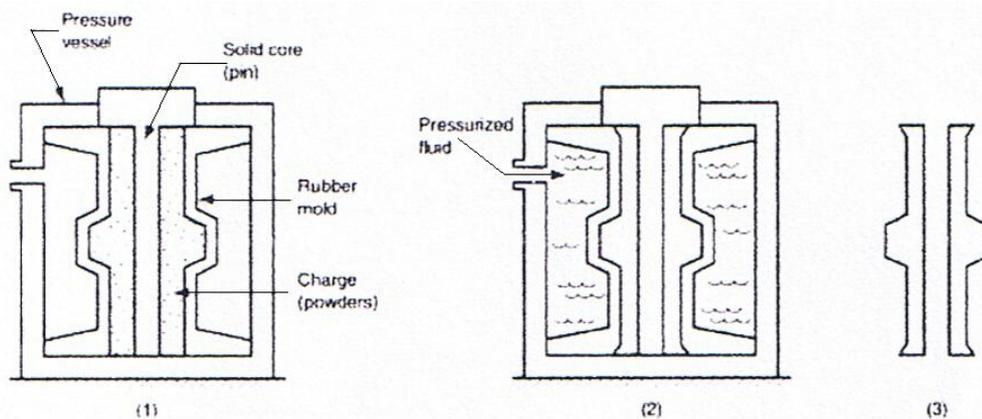


Figura 1.4. Schema della tecnica di compattazione isostatica.

Nel primo caso la polvere contenuta in stampi elastomerici viene compattata da acqua o olio in pressione (400-1000 MPa). I vantaggi sono dati dalla miglior omogeneità del materiale e dal risparmio di stampi metallici costosi. Per contro, la forma e le dimensioni devono essere migliorate per mezzo di operazioni di finitura, in quanto non sufficientemente precise.

La tecnica HIP comporta elevate temperature e pressioni (1100°C e 100 MPa) fornite da gas (argon o elio), adotta stampi metallici deformabili e consente di effettuare

contemporaneamente le operazioni di compattazione e di sinterizzazione. I manufatti prodotti con questa tecnica possiedono elevate densità (porosità nulla) e proprietà meccaniche. Per l'elevato costo, la tecnica è applicata solo nell'industria aerospaziale per le leghe di titanio.

Stampaggio ad iniezione (injection moulding)

La tecnica è assimilabile a quella adottata per i polimeri; essa consta delle seguenti stadi:

- polveri metalliche sottili (dimensioni < 25 μm) vengono mescolate (50-85% in volume) con un legante (resina fenolica, polietilene, cera, gel);
- vengono formati *pellet* di queste miscele;
- i pellet vengono riscaldati fino alla temperatura di fusione del legante e iniettati in stampo chiuso;
- dopo raffreddamento, il manufatto viene estratto e il legante rimosso termicamente o chimicamente;
- si effettua l'operazione di sinterizzazione.

Si ottengono così manufatti di dimensioni accurate, forma complicata, caratterizzati da buone caratteristiche meccaniche.

Laminazione

Le polveri vengono laminate in nastri sottili (velocità di laminazione 30 m/min) e poi sinterizzate.

Estrusione

Le polveri vengono prima compattate in billette, che vengono poi estruse; in alternativa le polveri possono essere chiuse sottovuoto in un contenitore di lamiera e poi estruse; in entrambi i casi si ottengono densità molto elevate.

Forgiatura

Le polveri vengono compattate e sinterizzate in una pre-forma, la quale viene poi forgiata; i vantaggi consistono nell'elevata densità ottenibile, nella riduzione degli sfridi e nella riduzione del numero di stampate. Si ottengono ottime finiture

superficiali e tolleranze dimensionali strette, tanto da rendere tali forgiati adatti alle applicazioni aerospaziali.

1.1.4 Operazioni secondarie e di finitura

Per migliorare ulteriormente le proprietà dei manufatti prodotti tramite la metallurgia delle polveri o per dare proprietà aggiuntive, si possono effettuare operazioni secondarie e/o di finitura, quali:

- *densificazione*: per aumentare la densità e migliorare la rugosità superficiale e l'accuratezza dimensionale;
- *impregnazione*: il sinterizzato viene impregnato con lubrificanti liquidi (olio) o solidi (PTFE) in percentuali fino al 30%, che riempiono i pori, conferendo proprietà auto-lubrificanti;
- *infiltrazione*: il sinterizzato viene infiltrato per capillarità da metalli basso fondenti (rame o stagno) per aumentare la densità e impedire l'assorbimento di umidità nei pori;
- *trattamento termico*: per migliorare durezza e resistenza;
- *lavorazione di macchina*: per produrre forme complesse;
- *rettifica*: per migliorare la rugosità e le tolleranze;
- *rivestimento*: per migliorare la resistenza all'abrasione e alla corrosione e talvolta l'aspetto estetico.

1.2 L'Hot Isostatic Pressing (Hip)

Nel seguente paragrafo viene esaminata la tecnologia di compattazione dell'Hot Isostatic Pressing, con particolare attenzione alle procedure di riempimento dei contenitori e alle fasi successive per l'ottenimento dei campioni.

I contenitori devono essere riempiti con la procedura descritta di seguito.

- I contenitori devono essere preliminarmente testati in pompa da vuoto rotativa e diffusione a freddo nonché in diffusione a caldo come descritto di seguito;
- I contenitori possono essere riempiti versando le polveri tramite un imbuto all'interno del contenitore presaldato in tutte le sue componenti in aria;
- Le polveri devono essere sottoposte per 5 minuti ad agitazione sul piano vibrante per facilitarne il massimo assestamento possibile a freddo. Tale tempo può essere variato in base all'esperienza che si maturerà;
- Il livello delle polveri dovrà essere verificato e ripristinato via via che la compattazione a vibrazione lo abbassa;
- I contenitori così riempiti dovranno essere pesati nuovamente per stimare il grado di densità apparente delle polveri: nei casi migliori si è stimata una densità apparente per le polveri non alligate meccanicamente, di circa il 65% di quella teorica;
- Durante la fase di riempimento registrare i seguenti dati:
 - Peso del contenitore a vuoto;
 - Peso del contenitore dopo primo riempimento prima della vibrazione;
 - Peso del contenitore dopo ogni fase di vibrazione e riempimento;
 - Peso finale ottenuto.
- Il livello delle polveri dopo vibrazione deve superare di circa 10 mm la saldatura del tubicino di evacuazione;
- Terminata la fase di vibrazione il contenitore dovrà essere chiuso con un tappino in gomma rimuovibile e trasportato all'unità da vuoto e collegato alla pompa a diffusione;
- Una volta stabilizzato il grado di vuoto a circa $4 \cdot 10^{-4}$ mbar i contenitori saranno posti in forno caldo a 300°C e mantenuti per almeno due ore;

- Tale fase (deumidificazione delle polveri ed un ulteriore degassaggio) deve permettere di migliorare il grado di vuoto fino a circa $3 \cdot 10^{-5}$ mbar;
- Estrazione del contenitore dal forno e raffreddamento fino a temperatura ambiente;
- Riscaldamento del tubicino di evacuazione, *mentre è ancora collegato alla pompa da vuoto*, con fiamma e chiuso a caldo per doppia ricalcatura e con sigillatura finale dei bordi del tubo per saldatura TIG;
- Durante il processo di evacuazione registrare i seguenti dati:
 - Valore di vuoto del contenitore durante l'evacuazione a freddo ogni 30 minuti;
 - Valore di vuoto durante il transitorio nell'inserimento nel forno ogni 5 minuti fino a inserimento della diffusione e dopo ogni 15 minuti per due letture;
 - Valore di stabilizzazione del vuoto a 300°C prima dell'estrazione del contenitore dal forno;
 - Valore di stabilizzazione del vuoto a freddo prima della sigillatura a caldo.

Nella tabella 1.4 sono riassunte schematicamente le operazioni della procedura di riempimento ed in figura 1.5 è riportato uno schema descrittivo del contenitore riempito.

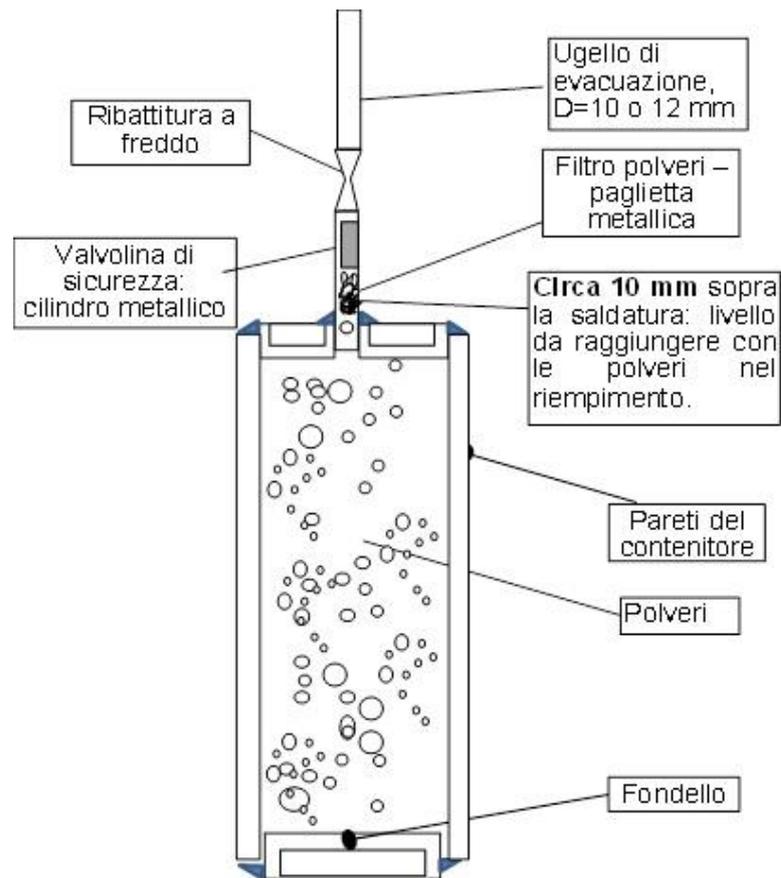


Figura 1.5. Disegno costruttivo di un contenitore utilizzato per la compattazione di polveri.

N° Fase	AZIONE
1	<p>VERIFICA del contenitore: Registrare l'andamento vuoto-tempo del contenitore: a freddo in rotativa (10^{-2} mbar) a freddo in diffusione (10^{-4} mbar) a caldo in diffusione ($5 \cdot 10^{-5}$ mbar).</p>
2	<p>Versare lentamente le polveri all'interno del contenitore e scuoterlo continuamente per migliorare l'assestamento delle polveri al verde fino a raggiungere un livello di circa 10 mm sopra le saldature del tubicino di evacuazione.</p>
3	<p>Vibrare inizialmente le polveri per circa 5 minuti e ripristinare il livello per almeno due cicli da 5 minuti ciascuno. Durante la fase di riempimento registrare i seguenti dati: Peso del contenitore a vuoto; Peso del contenitore dopo primo riempimento prima della vibrazione; Peso del contenitore dopo ogni fase di vibrazione e riempimento; Peso finale ottenuto.</p>
4	<p>A riempimento avvenuto, posizionare il filtro sulla superficie delle polveri con una bacchetta metallica.</p>
5	<p>Inserire la valvolina dentro l'ugello di evacuazione e chiudere con un tappo di dimensioni opportune preparato in precedenza.</p>
6	<p>Collegare l'ugello ad una pompa da vuoto ed avviare la fase di evacuazione tramite una valvola opportunamente preparata per evitare di aspirare le polveri.</p>
7	<p>Procedere con il vuoto fino ad arrivare ad un valore di vuoto a freddo di circa $4 \cdot 10^{-4}$ mbar. Accendere nel frattempo il fornello. Durante tutto il processo di evacuazione registrare i seguenti dati: Valore di vuoto del contenitore durante l'evacuazione a freddo ogni 30 minuti; Valore di vuoto durante il transitorio nell'inserimento nel forno ogni 5 minuti fino a inserimento della diffusione e dopo ogni 15 minuti per due letture; Valore di stabilizzazione del vuoto a 300°C prima dell'estrazione del contenitore dal forno; Valore di stabilizzazione del vuoto a freddo prima della sigillatura a caldo.</p>
8	<p>Arrivati alla pressione desiderata inserire il contenitore in un forno caldo a circa 300°C.</p>
9	<p>Continuare ad evacuare dal contenitore fino a che la misura del vuoto sia circa $3 \cdot 10^{-5}$ mbar.</p>
10	<p>Estrarre il contenitore e lasciar raffreddare.</p>
11	<p>Sigillare l'ugello come di consueto utilizzando una fiamma ossiacetilenica e contemporaneo schiacciamento/sigillatura a caldo.</p>
12	<p>Saldare i bordi schiacciati con tecnica TIG.</p>

Tabella 1.4. Procedura di riempimento polveri.

Con la procedura generale, sopra riportata, sono stati preparati i contenitori di diversa geometria riempiti con polvere di Ti-6Al-4V mostrati nelle figure 1.6 e 1.7. In particolare in figura 1.7 si può notare la strizione di diametro che ha subito il contenitore dopo ciclo di compattazione. I materiali che sono stati compattati sono stati utilizzati sia per le prove di caratterizzazione meccanica che metallografiche. Il ciclo di compattazione isostatica in campo Beta è stato il seguente:

T = 1050 °C; P = 1300 bar; t = 60 min.



Figura 1.6. Insieme dei contenitori HIPpati di diversa geometria.



Figura 1.7. Alcuni dei contenitori realizzati dopo HIPpatura.

1.3 Tecniche di rimozione del contenitore metallico (can) dalla billetta HIPpata

La tecnologia di compattazione isostatica (isostatic pressing) costituisce, come visto nei precedenti paragrafi, una valida alternativa alla tecnologia convenzionale di compattazione/sinterizzazione. Nella compattazione isostatica a caldo (hot isostatic pressing-HIP) i contenitori sono costituiti da materiali metallici deformabili, in particolare vengono utilizzati acciai al carbonio o acciai inossidabili, poco costosi e facilmente deformabili e saldabili. Essi possono essere costituiti da fogli saldati o tubi in parete sottile. In ogni caso, la proprietà fondamentale è che siano a tenuta di gas: dunque eventuali difetti nella saldatura si riscontrano fin dall'inizio del processo, poiché non risulta verificata la tenuta.

Occorre, durante la progettazione del contenitore, tener presenti le complicazioni che possono nascere nella sua rimozione.

Nel processo di compattazione (HIP), il contenitore si lega al compattato e le sue pareti agiscono sul materiale come dei vincoli, sottoponendolo ad uno sforzo; quando il campione viene estratto i vincoli vengono meno e per effetto degli sforzi interni il compattato può risultare soggetto ad una certa deformazione (effetto "springback") che dipende principalmente dalla geometria dello stampo.

L'attrito del campione con le pareti dello stampo durante l'estrazione può portare allo sviluppo di una componente tensoriale dello sforzo che, soprattutto in campioni non completamente compattati, può portare a rotture, occorre quindi controllare con attenzione le operazioni di rimozione per minimizzare l'insorgere di sforzi indesiderati.

La rimozione del contenitore avviene in genere tramite operazioni meccaniche.

1.3.1 Tecnologie sottrattive convenzionali

Con le tecnologie sottrattive convenzionali il materiale viene asportato per mezzo di azioni meccaniche di taglio, che separano le molecole del materiale dalle molecole adiacenti grazie all'applicazione di forze concentrate su di una piccola area per mezzo di un utensile opportuno.

Per questo motivo, tali tecnologie vengono definite “lavorazioni alla macchina utensile” e il loro aspetto comune consiste nell’utensile che asporta il truciolo del materiale in lavorazione.

In genere la classificazione di tali processi può essere fatta in base all’utensile adoperato:

- processi di taglio che utilizzano utensili con geometria definita, come la tornitura e la fresatura;
- processi abrasivi che utilizzano utensili di geometria non definita.

1.3.1.1 Rimozione di contenitori per tornitura e fresatura

La tornitura e la fresatura si eseguono con macchine a moto rotatorio che operano il distacco di un truciolo per mezzo di utensili non rotanti a tagliente singolo nel caso di torni, e utensili rotanti a tagliente multiplo nel caso di fresatrici.

Durante il loro impiego, gli utensili sono sottoposti a varie sollecitazioni, che possono anche essere di notevole intensità: di conseguenza devono essere costruiti con materiale dotato di elevata durezza alle alte temperature e di elevata resistenza meccanica. I materiali più utilizzati nella costruzione del tagliente dell’utensile sono *gli acciai super rapidi, i carburi metallici sinterizzati (Widia) e la ceramica rinforzata*.

Le prestazioni dell’utensile durante le lavorazioni variano notevolmente a seconda del materiale con il quale è realizzato. Per avere asportazione di materiale deve esistere moto relativo tra utensile e materiale. In genere il moto relativo (figura 1.8) si ottiene dalla combinazione di un moto primario (*velocità di taglio, v*) e di un moto secondario molto più lento (*velocità di alimentazione o di avanzamento dell’utensile, f*). La terza grandezza caratteristica del processo di asportazione deriva dalla penetrazione nella superficie originaria (*profondità di taglio, d*).

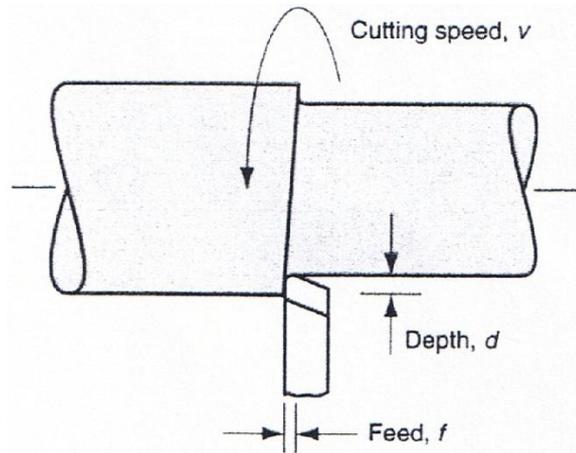


Figura 1.8. Moti di lavorazione per asportazione di truciolo.

Il prodotto tra velocità di taglio, velocità di alimentazione e profondità consente di valutare il rateo di asportazione del materiale, R_{mr} (1.3):

$$R_{mr} = v \cdot f \cdot d \quad (1.3)$$

La forma dell'utensile ed il modo con cui penetra nella superficie in lavorazione producono la forma finale del pezzo.

Di seguito viene analizzato brevemente il meccanismo di asportazione considerando un modello semplificato (figura 1.9), ma significativo, di asportazione ortogonale, nel quale il bordo del tagliente è perpendicolare alla velocità di taglio. L'utensile è forzato a penetrare nel materiale; a causa della deformazione di scorrimento lungo il piano di taglio si forma il truciolo.

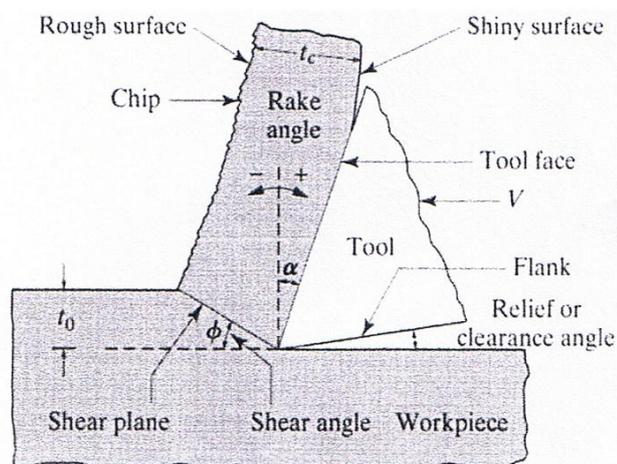


Figura 1.9. Modello di asportazione ortogonale del truciolo.

Le grandezze fondamentali che definiscono l'utensile sono:

- *angolo di spoglia superiore* α : determina la direzione in cui fluisce il truciolo;
- *angolo di spoglia inferiore* β : evita il contatto tra il fianco dell'utensile e la superficie del pezzo.

Durante l'operazione di asportazione, il bordo tagliente è posto al di sotto della superficie originaria, della quantità t_0 che costituisce lo spessore del truciolo prima della sua formazione, e nel caso della rimozione del contenitore deve essere pari proprio al suo spessore; quando il truciolo è formato il suo spessore aumenta a t_c .

Un altro parametro importante è l'angolo di taglio ϕ che influenza la forza e la potenza richieste, lo spessore del truciolo e la temperatura generata.

La potenza P_c necessaria per asportare il materiale (1.4) è data dal prodotto della forza F_c e della velocità v di taglio:

$$P_c = F_c \cdot v \quad (1.4)$$

dove F_c è la forza di taglio agente nella stessa direzione della velocità di taglio v .

Tale potenza viene dissipata principalmente nella zona di taglio (a causa dell'energia necessaria a staccare il truciolo) e sulla superficie del petto dell'utensile (a causa dell'attrito tra utensile e truciolo). In tabella 1.5 vengono riportati i valori di energia necessari per rimuovere diversi tipi di materiali (rendimento 80%).

Materiale	Energia specifica (W·s/mm³)
Leghe alluminio	0.4-1.1
Leghe rame	1.4-3.3
Leghe di magnesio	0.4-0.6
Leghe nickel	4.9-6.8
Leghe refrattarie	3.8-9.6
Acciai inossidabili	3.0-5.2
Acciai	2.7-9.3
Leghe titanio	3.0-4.1

Tabella 1.5. Energia specifica di diversi materiali.

I fattori che influiscono sull'energia specifica sono la geometria dell'utensile, la velocità di taglio ed il tipo di lubrificazione. Il 98% dell'energia fornita è convertita in calore (le temperature all'interfaccia tra utensile e truciolo raggiungono i 600 °C) mentre il restante 2% rimane come energia elastica nel truciolo. La temperatura di lavorazione è importante perché oltre a ridurre la durata dell'utensile può peggiorare la qualità superficiale del pezzo e provocare distorsioni del pezzo di origine termo-elastica. È necessario dunque un fluido di lavorazione, che può essere un refrigerante o un lubrificante. L'acqua stessa è un buon refrigerante, ma provoca corrosione e non funge da lubrificante. Al contrario, nelle lavorazioni a bassa velocità, la lubrificazione è fondamentale: il lubrificante viene aspirato nel meato tra utensile e truciolo dall'azione di capillarità svolta dalle asperità delle superfici a contatto. A causa delle ridotte dimensioni di tale trama di capillari, il lubrificante deve possedere ridotte dimensioni molecolari e un'intrinseca bassa tensione superficiale (avere elevata bagnabilità).

Tornitura

Si definisce tornitura la lavorazione per asportazione di truciolo mediante uno strumento, che consente di lavorare i pezzi messi in rotazione uniforme attorno a un asse fisso imposto dal mandrino della macchina denominata appunto *tornio*. All'utensile è conferita una velocità di alimentazione v ed esso si muove parallelamente all'asse di rotazione (figura 1.10).

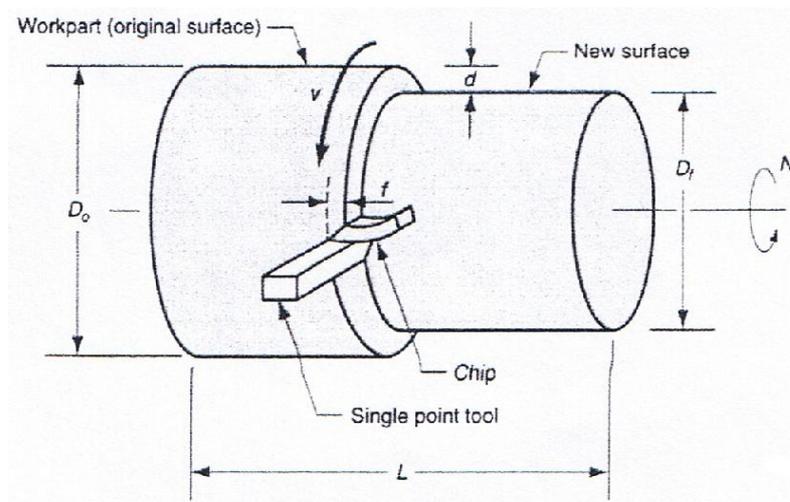


Figura 1.10. Operazione di tornitura.

La tornitura può essere piana, cilindrica interna o esterna. Proprio la tornitura cilindrica esterna è utilizzabile per la rimozione dei contenitori metallici; in questo caso l'asse di tornitura è parallelo alla direzione di avanzamento del tagliente e ortogonale al corpo del tagliente.

Di seguito viene analizzato un processo di tornitura cilindrica esterna.

Se D_0 è il diametro originale del pezzo, inteso come diametro del complesso pezzo-contenitore, le velocità di rotazione N e di taglio v sono legate dalle relazione (1.5):

$$N = \frac{v}{\pi D_0} \quad (1.5)$$

La tornitura riduce il diametro originale D_0 al diametro finale D_f in base alla profondità di passata d , secondo la relazione (1.6):

$$D_f = D_0 - 2d \quad (1.6)$$

Per la rimozione del contenitore quindi la profondità di passata deve essere pari proprio al suo spessore. Per evitare danni al pezzo si può effettuare la lavorazione con una profondità di passata leggermente inferiore, e poi eseguire una finitura mediante una lavorazione per abrasione.

Per ogni rotazione del pezzo si asporta un anello di materiale avente un diametro dato dalla relazione (1.7):

$$D_{med} = \frac{(D_0 + D_f)}{2} \quad (1.7)$$

e di sezione A data da (1.8):

$$A = f \cdot d \quad (1.8)$$

con f e d rispettivamente gli spostamenti longitudinale e radiale per giro.

Essendo N la velocità di rotazione (numero di giri per unità di tempo), la quantità di materiale rimossa nell'unità di tempo R_{mr} è data da (1.9):

$$R_{mr} = \pi \cdot D_{med} \cdot f \cdot d \cdot N \quad (1.9)$$

Come tecnica convenzionale alternativa si può ricorrere alla pelatura.

Il principio della pelatura funziona in modo diverso dalla tornitura. Durante la pelatura, ha luogo un movimento di rotazione dell'utensile sul pezzo. Una lama obliqua CBN si muove su un pezzo di rotazione. La velocità di taglio è generata dalla rotazione del pezzo. Per la sovrapposizione dei movimenti, sia dell'utensile che del pezzo, il punto di taglio si sposta continuamente: entrano in gioco sollecitazioni diverse che comportano l'aumento del carico di forza passiva.

Questa lavorazione avviene con macchine dotate di teste a pelare, munite di più taglienti, che ruotano in senso circonferenziale "sbucciando" così il pezzo. I vantaggi

della tecnica sono la migliore finitura superficiale e nella riduzione notevole del tempo di processo rispetto a tornitura o rettifica.

Fresatura

La fresatura consente il distacco del truciolo tramite un utensile rotante a facce taglienti multiple (frese) montato su apposite macchine chiamate *fresatrici*.

Il moto di lavoro dell'utensile è sempre una rotazione intorno al proprio asse, mentre il pezzo ha un moto di traslazione o di rotazione combinato.

La tecnica della fresatura si presenta più adatta a lavorare superfici piane, quindi poco si presta alla rimozione dei contenitori, per i quali si potrebbe pensare ad una fresatura cilindrica esterna.

Per i parametri di processo come la velocità di taglio, la temperatura e la potenza si possono ripetere considerazioni simili a quelle viste per la tornitura.

1.3.1.2 Lavorazione per abrasione (Rettifica)

Mediante il processo di rettifica l'asportazione di materiale avviene per abrasione e viene effettuata con utensili a geometria indefinita chiamati *mole*, costituiti da grani di sostanze abrasive tenuti insieme da sostanze conglomeranti.

Per la rimozione dei contenitori si può eseguire un'operazione di rettifica cilindrica esterna, come mostrato in figura 1.11.

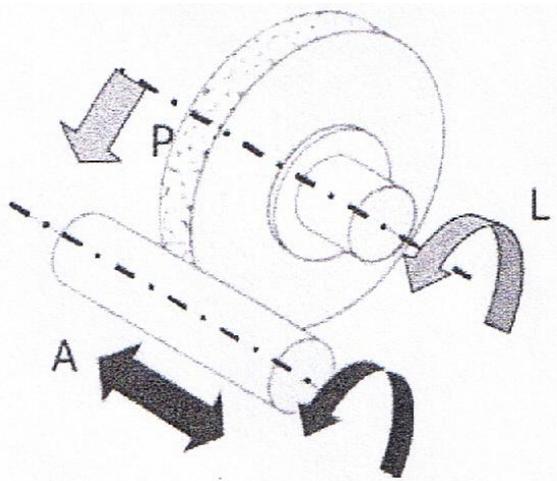


Figura 1.11. Rettifica cilindrica esterna.

La rettifica viene generalmente realizzata in due tempi, chiamati sgrossatura e finitura.

Lo scopo della rettifica di sgrossatura è quello di asportare la maggior parte del sovrametallo, mentre quello della rettifica di finitura è di portare il pezzo alla dimensione desiderata e di ridurre al minimo la rugosità superficiale.

Per lavorazioni che richiedono notevoli asportazioni di materiale o devono essere effettuate su acciai ad elevata durezza si utilizzano mole tenere, se invece si devono eseguire operazioni di rettifica con tolleranze di forma e dimensione molto strette vengono adoperate mole dure che conservano a lungo forma e dimensioni.

Gli abrasivi che costituiscono la mola possono essere naturali, quali diamante, silice, ossido di alluminio (Corindone) o artificiali, a base di ossido di alluminio (Alundum), carburo di silicio (Carburundum), nitruro di boro cubico; in particolare le mole a base di nitruro di boro o quelle a base di Alundum sono utilizzate per trattare gli acciai. Va sottolineato poi che tanto più piccole sono le particelle, tanto migliore è la finitura; tanto più grandi sono le particelle, tanto maggiore è il rateo di materiale asportato: occorre trovare un compromesso, tenendo in considerazione il materiale in lavorazione e l'obiettivo della lavorazione (sgrossatura o finitura).

Il processo comporta velocità periferiche v molto elevate, legate alla velocità di rotazione N ed al diametro dell'utensile D (1.10):

$$v = \pi \cdot D \cdot N \quad (1.10)$$

La velocità di taglio coincide con questa velocità periferica.

Se d è la penetrazione dell'utensile sotto la superficie originale e w lo spostamento laterale per ogni passata, il rateo di rimozione del materiale R_{mr} vale secondo la relazione (1.11):

$$R_{mr} = v_m \cdot w \cdot d \quad (1.11)$$

se v_w è la velocità di alimentazione del materiale.

A causa della scarsa efficienza del processo, vi è grande dissipazione di energia in calore, che non viene però allontanato attraverso i trucioli; ciò dunque provoca un forte innalzamento della temperatura superficiale.

L'elevata temperatura superficiale può provocare diversi danni al materiale da lavorare, quali:

- cricche e bruciature superficiali;
- trattamenti termici indesiderati;
- sforzi termo-elastici residui;
- ritiro e aumento del volume del materiale.

I danni dovuti all'alta temperatura si possono limitare riducendo la profondità di passata d , la velocità dell'utensile v e il numero di particelle attive C oppure aumentando la velocità di lavoro. Inoltre gli utensili duri e densi tendono a creare problemi termici, mitigati dall'impiego di opportuni fluidi di lavoro.

1.3.2 Tecnologie sottrattive non convenzionali

Le lavorazioni convenzionali rimuovono il materiale attraverso la formazione di trucioli o tramite meccanismi di abrasione. Si possono presentare situazioni nelle quali tali processi non sono efficienti, convenienti o addirittura possibili, per le seguenti ragioni:

- la durezza e la resistenza del materiale è molto alta (tipicamente superiore ai 400 HB) oppure il materiale è troppo fragile;
- il pezzo da lavorare è troppo flessibile, esile o delicato per sopportare le forze applicate dall'utensile oppure esso è difficile da staffare;
- la morfologia del pezzo è complessa, presenta sagomature interne o esterne oppure fori non circolari di profilo complicato;
- i requisiti in termini di rugosità superficiale e/o di tolleranze dimensionali sono troppo restrittivi per essere ottenuti con tecnologie convenzionali;
- l'incremento di temperatura dovuto all'azione dell'utensile ed i conseguenti sforzi residui nel pezzo non sono accettabili.

Per ovviare a questi inconvenienti sono state sviluppate le tecnologie sottrattive non convenzionali. Sono disponibili numerose tecniche classificate in base al tipo di energia (meccanica, elettrica, termica, chimica) che viene utilizzata per rimuovere il

materiale. Di seguito vengono analizzate le tecniche in cui l'energia utilizzata per rimuovere il materiale è di tipo meccanico.

1.3.2.1 Lavorazioni ad ultrasuoni

Le lavorazioni agli ultrasuoni (Ultra Sonic Maching-USM) sono processi non convenzionali ove particelle abrasive disperse in un liquido sono guidate ad elevata velocità contro la superficie del materiale da lavorare da un utensile (figura 1.12).

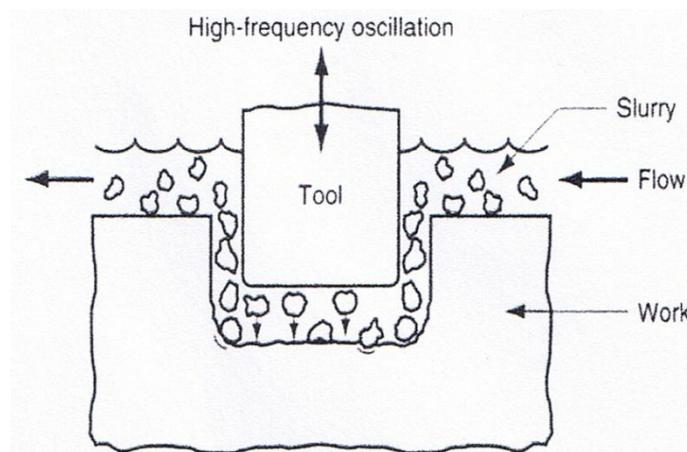


Figura 1.12. Lavorazione ad ultrasuoni.

Quest'ultimo vibra ad un'ampiezza modesta (circa 0.075 mm), ma ad alta frequenza (circa 20 KHz). L'utensile oscilla in direzione parallela alla superficie del pezzo ed è lentamente spinto contro di esso, in modo che la sua forma venga riprodotta in modo complementare nel pezzo stesso. Comunque è l'azione esercitata dalle particelle abrasive a rimuovere il materiale.

Gli utensili sono realizzati in acciai dolci o inossidabili. L'abrasivo può essere costituito da particelle di nitruro o carburo di boro, allumina, carburo di silicio o diamante sintetico, con una granulometria variabile da 100 a 2000 μm . L'ampiezza della vibrazione dovrebbe coincidere con le dimensioni delle particelle ed il meato tra utensile e pezzo in lavorazione essere pari al doppio di tale misura. Il grado di finitura superficiale dipende dalla granulometria dell'abrasivo, mentre il rateo di rimozione del materiale aumenta all'aumentare dell'ampiezza e della frequenza della vibrazione, come mostrato in figura 1.13.

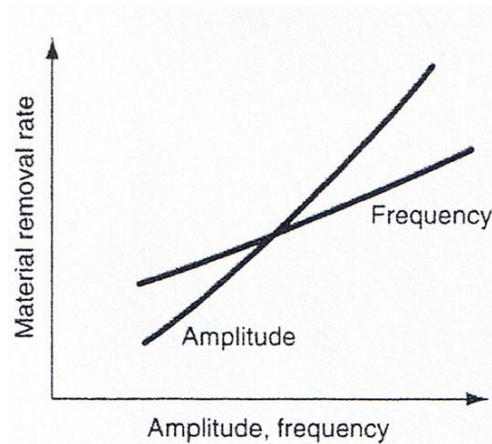


Figura 1.13. Rateo di asportazione in funzione dell'ampiezza e della frequenza di vibrazione.

Il meccanismo di abrasione agisce sia sul materiale da lavorare che sull'utensile, modificandone le dimensioni e la forma. Tale fenomeno è descritto da un parametro molto importante, il rapporto di asportazione tra i volumi rimossi del materiale da lavorare e dell'utensile. Esso dipende dalla natura dei materiali, ma può variare da 100:1 quando si lavora il vetro, a 1:1 quando si lavorano gli acciai speciali da utensili. Il fluido, in genere acqua, contenente una percentuale variabile dal 20% al 60% di abrasivo deve essere continuamente rinnovato per apportare sempre nuove particelle taglienti e per dilavare i trucioli e le particelle esauste. Le lavorazioni agli ultrasuoni sono in grado di lavorare materiali duri e fragili come i vetri, le ceramiche ed i carburi, nonché metalli particolari quali le leghe di titanio e gli acciai inossidabili.

1.3.2.2 La tecnologia Water-Jet

La tecnologia Water-Jet, schematicamente rappresentata in figura 1.14 consente di tagliare una grande varietà di materiali, metallici e non, utilizzando un getto d'acqua ad elevatissima velocità.

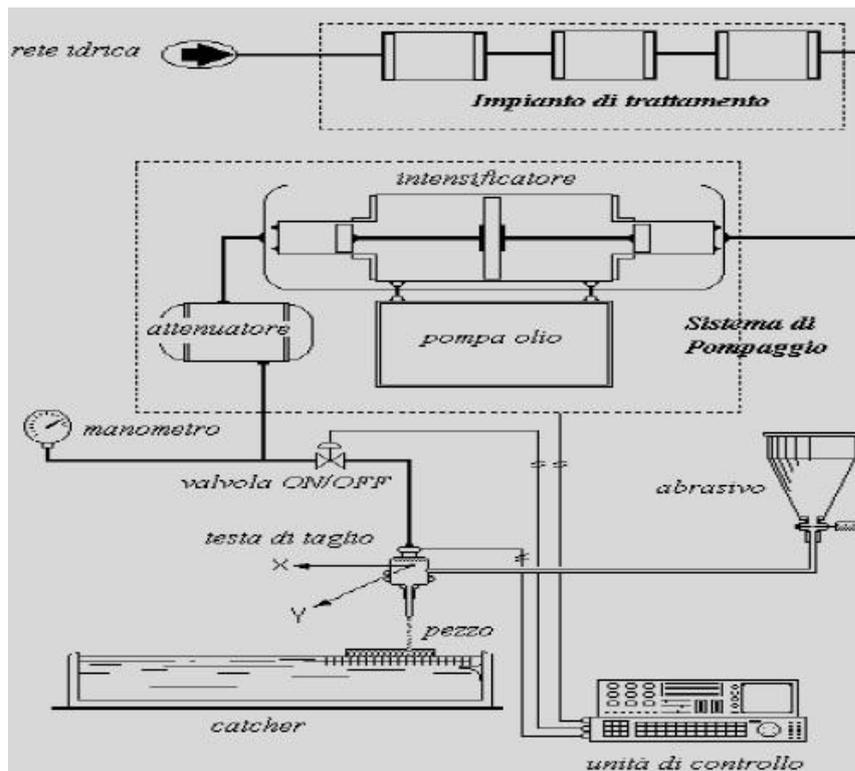


Figura 1.14. Schema di funzionamento del Water-Jet.

Il getto d'acqua è ottenuto forzando l'acqua attraverso un ugello realizzato con materiale ad elevata durezza e con un foro di uscita avente un diametro compreso tra 0.1 e 0.6 mm. La pressione dell'acqua può variare da circa 200 a 400 MPa. E la velocità d'uscita può arrivare fino a 900 m/s. In queste condizioni il getto d'acqua erode velocemente il materiale comportandosi come una lama e può così tagliare materiali spessi e sottili fino a 150 mm.

Tale getto d'acqua può essere o meno addizionato con una sostanza abrasiva (polveri abrasive naturali o sintetiche): nel primo caso si parla di *Abrasive Water Jet Machine* (AWJM), nel secondo caso si parla di *Water Jet Machine* (WJM). Questa tecnologia per eseguire le lavorazioni di taglio sfrutta la quantità di moto fornita ad un fluido di lavoro attraverso una pompa alternativa ad alta pressione costituita da un intensificatore di pressione a doppio effetto (Figura 1.15).

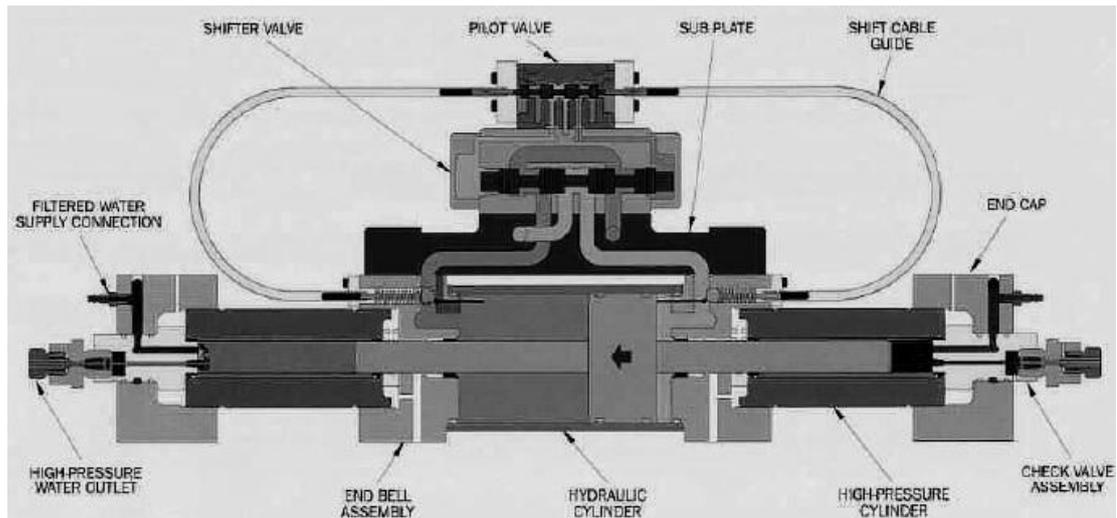


Figura 1.15. Intensificazione a doppio effetto.

L'intensificatore è costituito da due sezioni, una di bassa pressione in cui viene pompato olio idraulico che movimentata un pistone di grosso diametro ed una di alta pressione in cui due pistoni di diametro ridotto collegati al primo realizzano l'incremento di pressione dell'acqua.

La differenza di sezione dei pistoni comporta un rapporto di pressione tra acqua e olio generalmente compreso tra 20 e 25 in modo che all'uscita del cilindro l'acqua raggiunga valori di pressione massima dell'ordine dei 400 MPa.

L'acqua ad alta pressione viene così inviata ad un serbatoio di accumulo con lo scopo di regolarizzare ed uniformare la portata del fluido. Dal serbatoio, mediante condutture d'alta pressione, raccordi statici, giunti rotanti, l'acqua viene inviata in un ugello calibrato (Figura 1.16).



Figura 1.16. Sezione della testa di taglio.

Si ottiene così un getto abrasivo supersonico che viene diretto contro la superficie del pezzo in lavorazione determinando l'asportazione di materiale tramite un meccanismo di erosione.

I principali parametri di processo da ottimizzare per ottenere una lavorazione qualitativamente ed economicamente valida sono:

- pressione dell'acqua;
- velocità di avanzamento trasversale;
- ugello primario;
- ugello secondario o focalizzatore;
- distanza di stand-off.

Nel caso della tecnologia Abrasive Water Jet occorre aggiungere ulteriori parametri quali:

- portata massica di abrasivo;
- dimensioni dell'abrasivo;
- tipo di abrasivo.

Va sottolineato che il taglio con abrasivo possiede la stessa versatilità del taglio con sola acqua, ma estende la sua applicazione ai materiali duri.

1.3.2.3 Elettroerosione

Le lavorazioni EDM (Electro-Discharge Machining) si basano sull'erosione dei metalli attraverso una successione di scariche elettriche. È noto il principio fisico secondo cui, se due elettrodi a differente potenziale elettrico vengono opportunamente avvicinati, tra di essi si produce una scarica. Se si osserva attentamente il punto di contatto della scarica sulla superficie dell'elettrodo, si nota che una piccola porzione di metallo è stata erosa, lasciando una cavità. Sebbene questo fenomeno sia noto fin dalla scoperta dell'elettricità, solo dagli anni '40 si è sviluppato un processo tecnologico basato su questo principio.

Il sistema EDM è costituito da un utensile sagomato (elettrodo) e dal pezzo da lavorare, connesso ad un generatore di corrente continua ed immerso in un fluido dielettrico (figura 1.17).

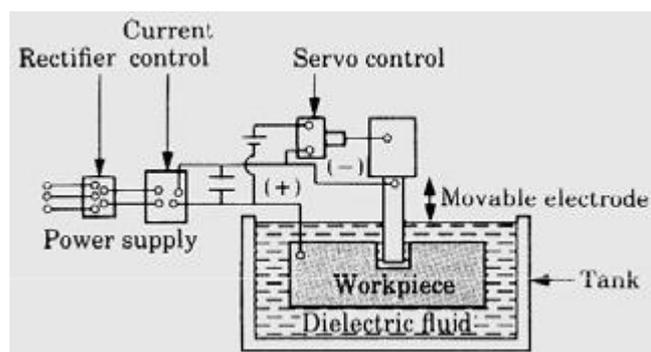


Figura 1.17. Lavorazione per elettroerosione.

Quando la differenza di potenziale tra dielettrico ed utensile è sufficientemente alta, una scarica elettrica attraversa il fluido, rimuovendo una piccola quantità di materiale dal pezzo. La frequenza di scarica varia tra i 50 e i 500 kHz, la tensione tra i 50 e i 300 V, e la corrente tra i 0.1 e i 500 A.

Sono disponibili un'ampia gamma di macchine EDM, la maggior parte delle quali con controllo numerico computerizzato.

Il fluido dielettrico agisce come un isolante finché il potenziale è sufficientemente alto, allontana gli sfridi di lavorazione (il truciolo è costituito da sfere cave di piccolissime dimensioni) e costituisce un mezzo raffreddante.

La distanza utensile-pezzo è una variabile critica, pertanto l'avanzamento dell'utensile è controllato da servomeccanismi, che automaticamente mantengono costante detta distanza.

Gli olii minerali rappresentano i fluidi dielettrici più comuni, sebbene per applicazioni speciali si possano utilizzare kerosene ed acqua deionizzata e distillata.

Il processo EDM si applica a tutti i materiali conduttori. Il volume di materiale rimosso da ogni scarica (10^{-6} - 10^{-4} mm³) è inversamente proporzionale alla temperatura di fusione ed al calore latente di fusione del materiale lavorato.

Poiché il processo non prevede un contatto diretto tra utensile e pezzo in lavorazione, le caratteristiche meccaniche del pezzo (durezza e carico di rottura) non influenzano la velocità di asportazione.

Il controllo della velocità di asportazione avviene mediante modulazione della frequenza o dell'energia di scarica.

La velocità di asportazione e la rugosità superficiale crescono, se si aumenta la densità di corrente o si diminuisce la frequenza delle scariche.

Il tasso di asportazione del materiale (R_m) è compreso tra 0.1 e 25 cm³/h. Velocità maggiori producono una pessima qualità della finitura superficiale e scarsa integrità superficiale del materiale fuso e risolidificato a discapito della resistenza a fatica.

Gli elettrodi per EDM sono di solito in grafite, talvolta in bronzo, rame o in leghe di rame e tungsteno. Gli utensili vengono sagomati mediante forgiatura, fusione od asportazione di truciolo. L'usura dell'utensile è un fattore importante, che incide sulla precisione dimensionale del pezzo prodotto.

Una variante di tale processo è l'elettroerosione a filo.

Elettroerosione a filo

In tale lavorazione un filo percorre molto lentamente il profilo programmato (figura 1.18), mentre le scariche elettriche erodono progressivamente il materiale come i denti di una sega. Con l'elettroerosione a filo si tagliano spessori fino a 500 mm e si fabbricano un elettrodo che riproduce in negativo il particolare da ottenere sul pezzo viene posto in prossimità del pezzo e polarizzato; le scariche elettriche che si generano una volta raggiunta la tensione critica erodono il materiale riproducendo fedelmente la forma punzoni, utensili e matrici di materiale duro. Il filo è in bronzo, rame o tungsteno con un diametro minimo di circa 0.25 mm. Viene continuamente rinnovato riavvolgendolo su una bobina (a circa 2.5 mm/s) ed è relativamente poco costoso. Il filo viene mantenuto ad una distanza costante dal pezzo in lavorazione controllando i parametri di scarica.

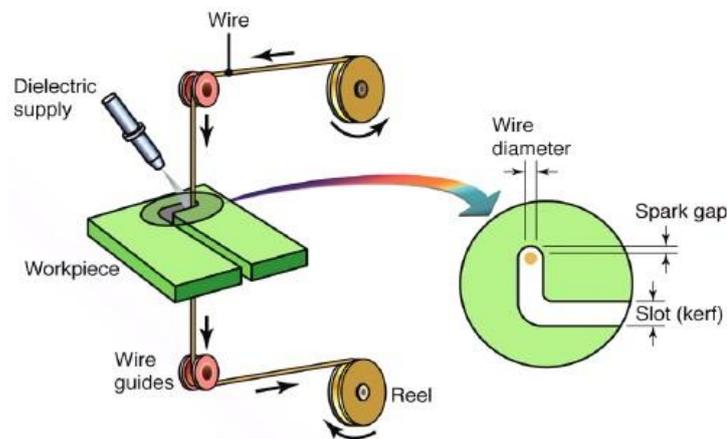


Figura 1.18. Schema elettroerosione a filo.

Capitolo 3 Analisi del manufatto

Un manufatto in Ti6Al4V ottenuto mediante la tecnica del Can Hipping, descritta nel capitolo precedente, è stato analizzato in dettaglio con particolare attenzione all'interfaccia che si genera durante il processo tra il can in acciaio austenitico AISI 304 e il Ti6Al4V, infatti le temperature utilizzate nel processo di compattazione portano, come si vedrà nel dettaglio in seguito, alla formazione di un diffusivo bonding tra acciaio e lega di titanio con formazione di intermetallici. La conoscenza dettagliata dei vari composti che costituiscono l'interfaccia rappresenta un dato indispensabile qualunque sia la tecnologia che si intende utilizzare per la rimozione del can. In particolare nel caso della dissoluzione elettrochimica a differenti composti corrisponde una differente reattività che comporta variazioni di densità di corrente e di potenziale e quindi, in ultima analisi, condizioni operative diverse.

Nel seguito del presente capitolo sono descritti i materiali ed i metodi utilizzati per l'analisi e i risultati ottenuti

3.1 Materiali e metodi

I compattati in lega di titanio sono stati realizzati a partire da polveri di Ti6Al4V fornite da Advanced Special Metals. Le polveri di diametro medio 100 μm , hanno la composizione chimica riportata in tabella 3.1.

H (ppm)	O (ppm)	Al (Weigt%)	V (Weigt %)	Ti
15	2200	6.5	4.2	Balance

Tabella 3.1: composizione chimica delle polveri usate per la compattazione

Per la fabbricazione del can è stato usato acciaio inox AISI 304. Il processo di compattazione mediante HIP, realizzato presso il Centro Sviluppo Materiali spa, è stato condotto nei seguenti steps:

- 1) Riempimento del can assistito da vibrazioni in modo da ottenere il migliore impaccamento possibile in partenza.

- 2) Rimozione dell'umidità e di altre impurezze mediante riscaldamento sotto vuoto (300°C, 10⁻⁴ mbar).
- 3) Compattazione alla temperatura di 1100 °C e pressione di 1300 MPa per 1 ora, seguita da raffreddamento in forno

È stato così ottenuto un manufatto cilindrico (figura 3.1) dal quale, mediante operazioni di taglio, sono stati estratti campioni contenenti l'interfaccia can-compattato.

La separazione del can dal compactato è stata ottenuta inducendo una frattura fragile dopo raffreddamento in azoto liquido. Sono state condotte le seguenti analisi:

- 1) Osservazioni mediante microscopio metallografico Leica MM6
- 2) Osservazioni SEM mediante microscopio elettronico Hitachi TM300
- 3) Electron Probe Microanalysis (EPMA) mediante sonda Oxford instrument Swift ED 3000, dotata per la diffrazione dei raggi X di silicon drift detector. Le linee K α di Fe, Cr, Ni, Ti e Al sono state generate operando a 15 kV.
- 4) Diffrazione a raggi X mediante diffrattometro PANalytical X'Pert PRO equipaggiato con un detector PIXcel 1D, condizioni operative: radiazione CuK α , 40 mA e 40 kV; scan step 0.01 2theta, tempo per step: 60 s

Per le osservazioni ottiche i campioni sono stati inglobati a caldo in resina epossidica e quindi lucidati con finitura a specchio mediante tecniche convenzionali e attaccati con acqua regia (HNO₃/HCL 1:3) per l'osservazione dell'acciaio, e con soluzione 0.5 % di HF per l'osservazione del Ti6Al4V.

I campioni destinati alle osservazioni SEM ed EPMA sono stati inglobati a caldo in resina epossidica conduttiva e anch'essi lucidati a specchio, per ottenere la migliore finitura possibile, l'ultimo step è stato fatto mediante sospensione acquosa di particelle di allumina con diametro di 0.05 μ m. Per non alterare i risultati dell'EPMA nessun attacco è stato effettuato.



Figura 3.1: Sezione del manufatto analizzato

3.2 Risultati sperimentali

In figura 3.2 è riportata la microstruttura del bulk del titanio hippato, si tratta di una microstruttura di tipo Widmanstätten perfettamente coerente con le modalità di realizzazione del manufatto. Non sono evidenti porosità residue segno di un'ottima compattazione.

In figura 3.3 è riportata la microstruttura del bulk del can: in essa sono presenti annealing twin planes, non si osserva la presenza di precipitati o ferrite α , segno che l'acciaio ha mantenuto, durante il processo, immutate le sue caratteristiche microstrutturali.

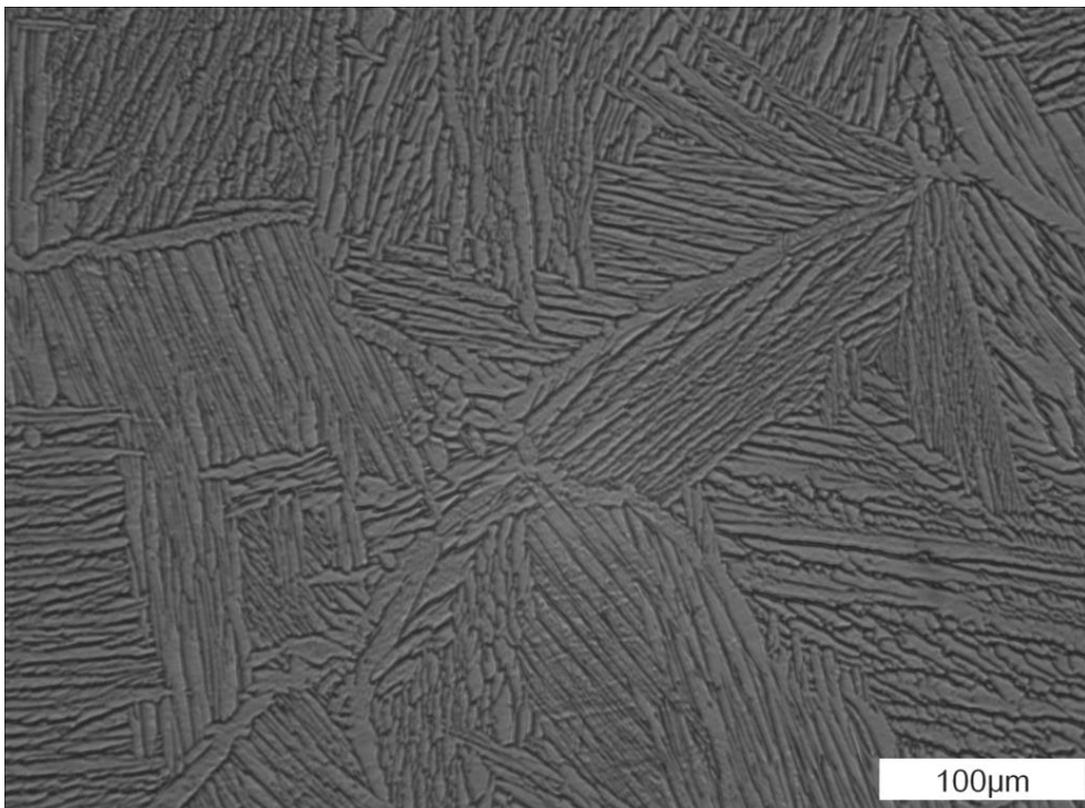


Figura 3.2: Microstruttura del bulk del sinterizzato in Ti6Al4V, 0.5% HF etching

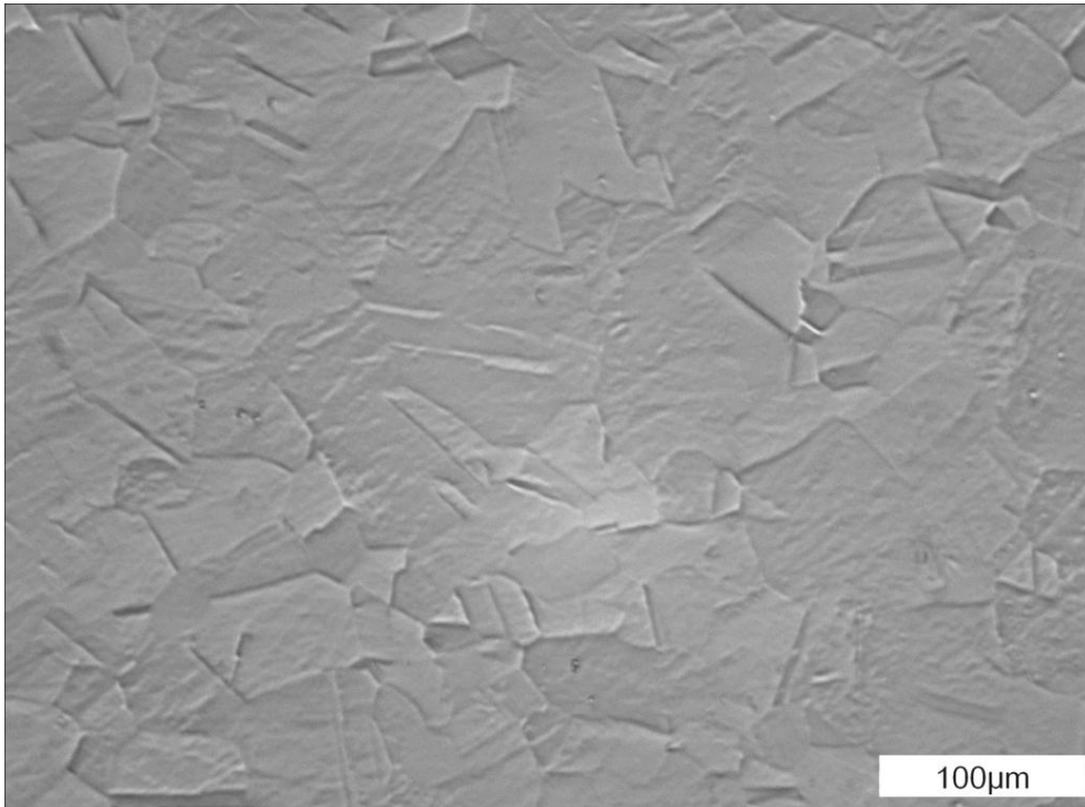


Figura 3.3: Microstruttura del bulk del Can in 304SS, Aqua Regia Etching

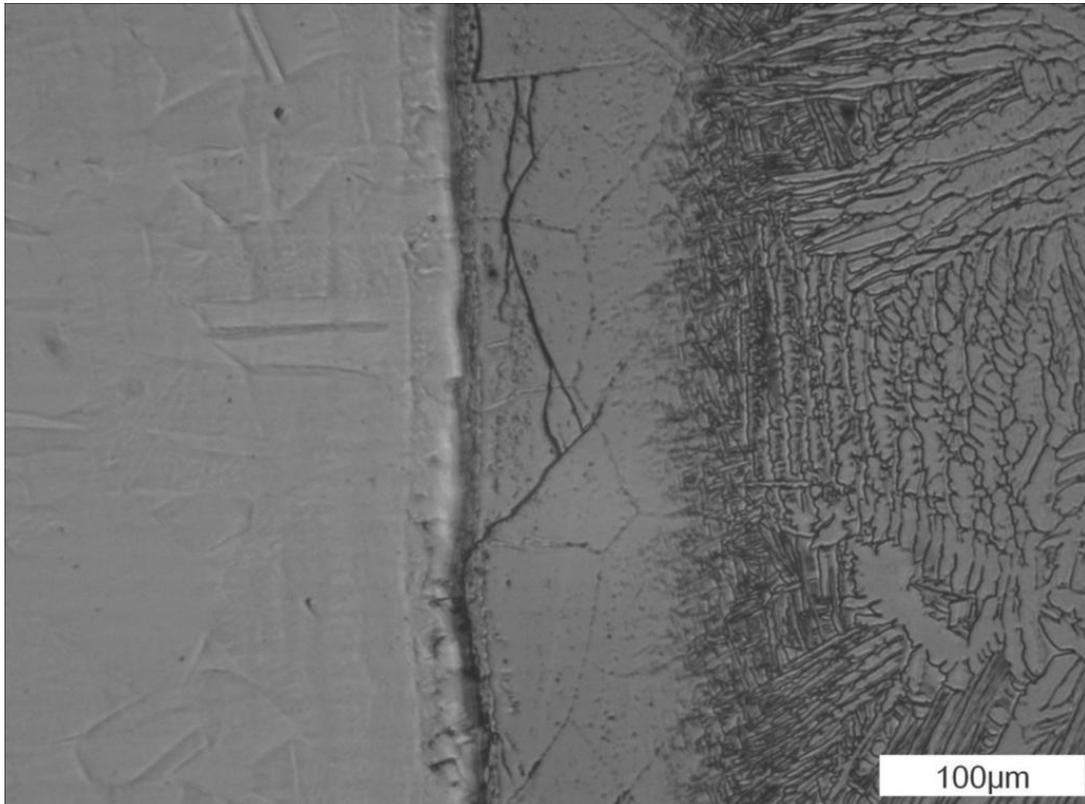


Figura 3.4: Interfaccia AISI 304-Ti6Al4V, 0.5% HF etching

In figura 3.4 si riporta una micrografia ottica dell'interfaccia Titanio-Acciaio: è possibile osservare che tra il bulk dei due materiali è presente una zona di transizione che si estende principalmente dal lato titanio, questa interfaccia ha lo spessore di circa 150 μm .

Nel seguito è illustrata l'analisi EPMA eseguita sull'interfaccia. Tutte le composizioni riportate sono espresse in percentuale atomica, solo gli elementi principali delle due leghe ossia Fe, Cr, Ni, Ti, Al sono stati presi in esame.

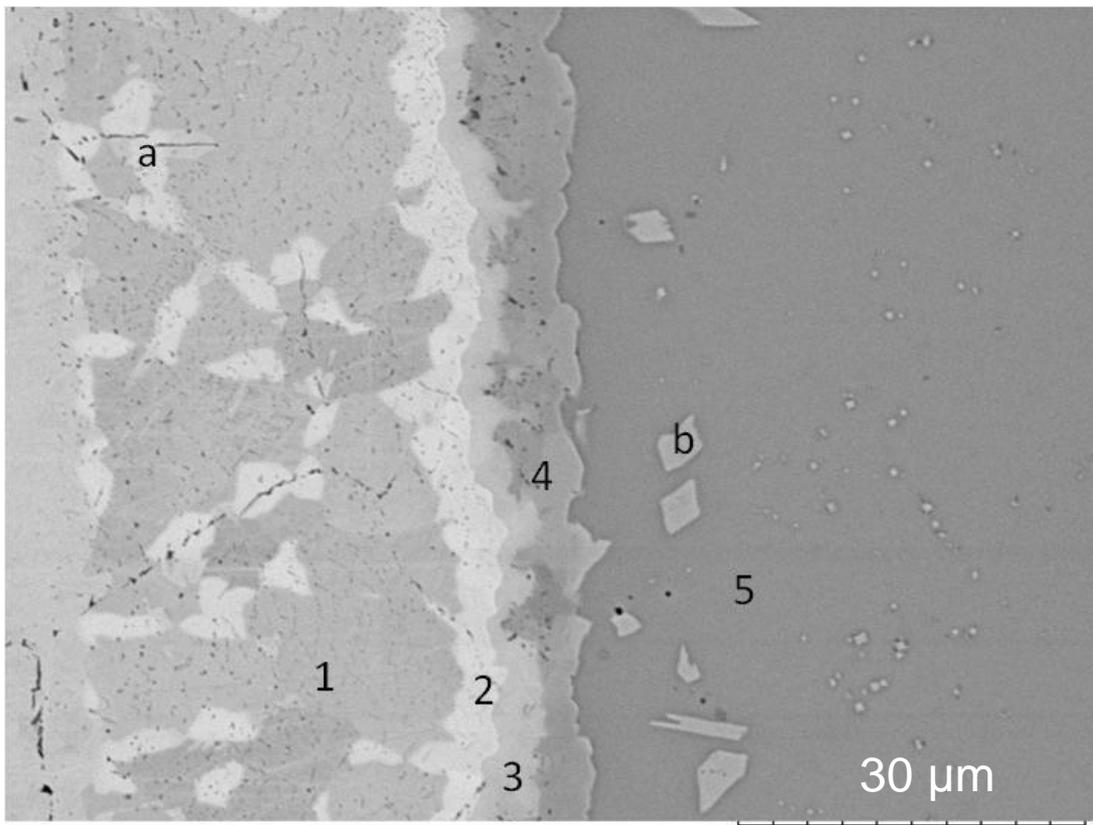


Figura 3.5: Dettaglio interfaccia AISI304-Ti6Al4V, con in evidenza le diverse zone e i precipitati, non etched.

In dettaglio, figura y5, l'interfaccia è costituita da, partendo dal lato 304SS :

- 1) La zona 1 di spessore circa 30 μm di composizione media: Fe 63.28%, Cr 28.08%, Ni 4.81%, Ti 3.83%, al cui interno sono presenti i precipitati "a" di composizione media: Fe 58.89 %, Cr 24.99%, Ni 6.04 %, Ti 10.08 %.
- 2) La zona 2 di spessore circa 3.7 μm e composizione media: Fe 61.44%, Cr 24.20%, Ni 4.20 %, Ti 9.73%.

- 3) La zona 3 di spessore circa 2.6 μm e composizione media: Fe 43.13 %, Cr 13.69%, Ni 3.90%, Ti 37.87%.
- 4) La zona 4 di spessore circa 4.3 μm e composizione media Fe 27.94%, Cr 3.86 %, Ni 6.01%, Ti 59.04%, Al 3.15%.
- 5) La zona 5 in cui la concentrazione del Ferro scende dai valori della zona 4 quattro fino a circa il 3% dove comincia la microstruttura del bulk del Ti6Al4V, all' interno della zona 5 sono presenti in prossimità della zona 4 dei precipitati indicati con b, la cui composizione media è: Fe 22.30%, Cr 2.37%, Ni 8.51 %, Ti 63.85%, Al 2.98%.

Osservando in figura 3.6 gli andamenti delle concentrazioni dei vari elementi su scala 500X si può desumere quanto segue:

- 1) Il sistema dal punto di vista del trasporto di materia è fortemente asimmetrico con evidente interdizione: Fe, Cr e Ni penetrano nel Ti6Al4V molto di più di quanto Ti e Al penetrino nel 304.
- 2) Fe e Ni mostrano un andamento (procedendo da sinistra verso destra) monotono decrescente, così come Ti e Al (andando da destra verso sinistra); il Cr invece presenta un massimo in corrispondenza dell'area coperta dalle zone 1 e 2, segno questo di una uphill diffusion di cui si dirà in seguito.

Osservando invece in figura 3.7 gli andamenti delle concentrazioni dei vari elementi su scala 5000X, in una lunghezza di campionamento posta in corrispondenza esclusivamente della suddetta interfaccia, si può desumere quanto segue:

- 1) Le zone 1 e 2 presentano (ad eccezione delle aree in corrispondenza delle interfacce dove sono presenti gradienti di concentrazione di Cr e Ti) rapporti costanti tra i vari elementi
- 2) Nella zona 3 si ha un evidente calo della concentrazione di Fe e Cr a cui corrisponde un altrettanto evidente aumento della concentrazione di Ti. In corrispondenza del punto in cui le concentrazioni di Ti e Fe sono uguali le curve relative a Fe, Cr e Ti mostrano una chiara variazione di pendenza.
- 3) Nella zona 4 i gradienti di concentrazione di Fe, Cr e Ti sono più bassi rispetto alla zona precedente ad eccezione dell'area in prossimità dell'interfaccia con la zona 5
- 4) La concentrazione di Ni si mantiene costante nelle zone 2 e 3 e presenta un massimo di piccola entità in corrispondenza della zona 4, tale risultato non era stato osservato nel diagramma in figura 3.6.

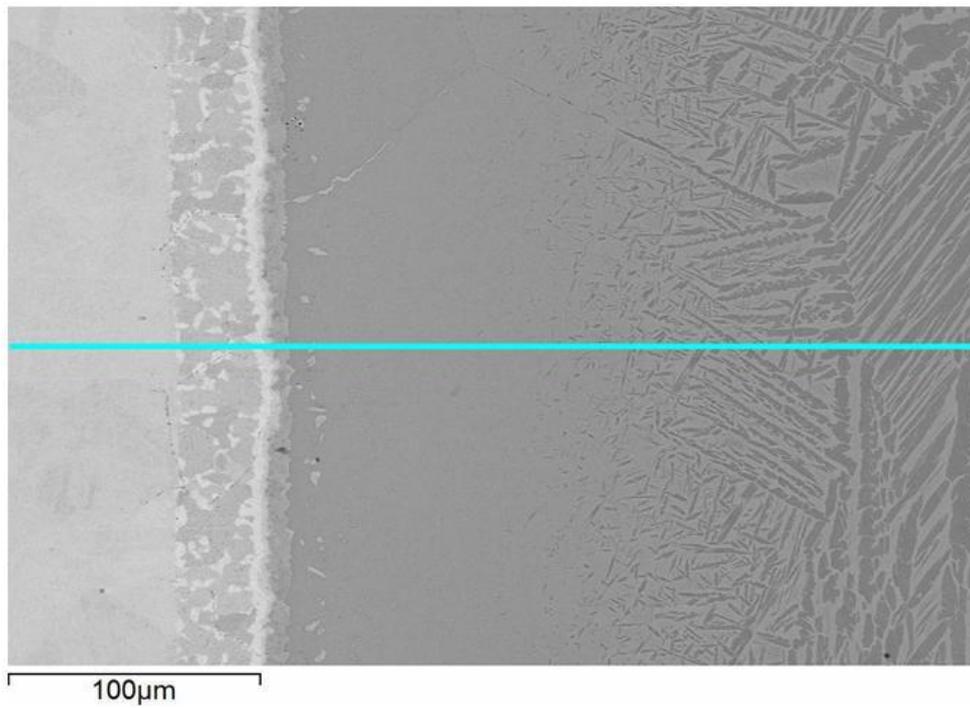
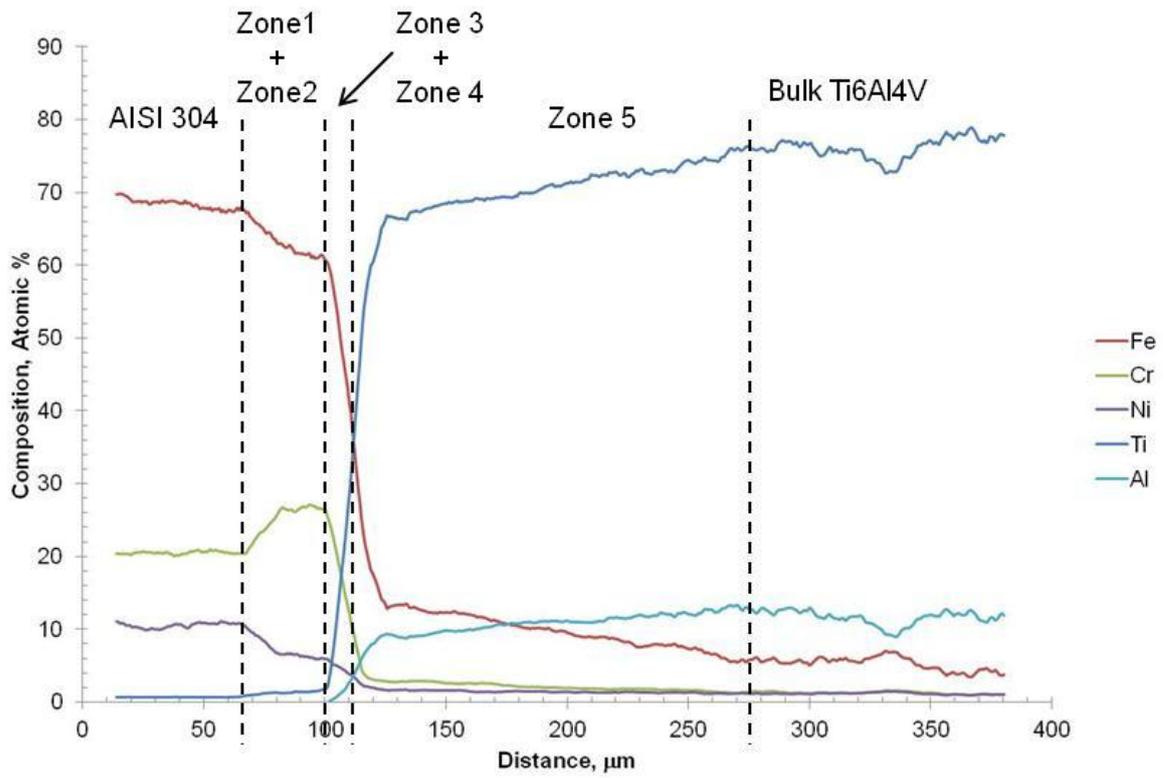


Figura 3.6: profili di concentrazione di Fe, Cr, Ni, Ti, Al, con immagine di riferimento a 500X con sample line.

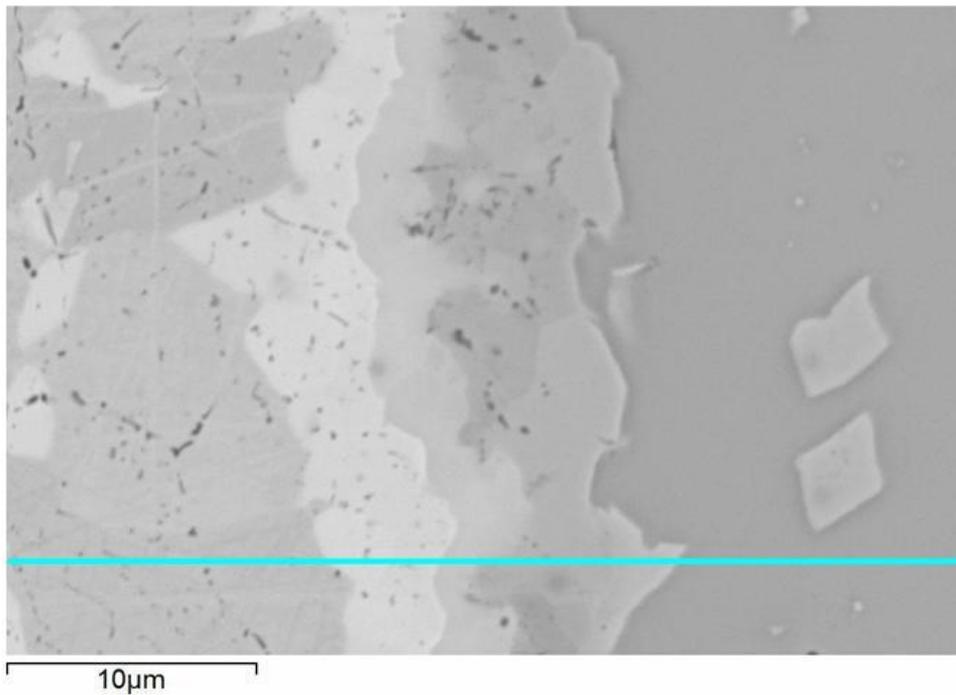
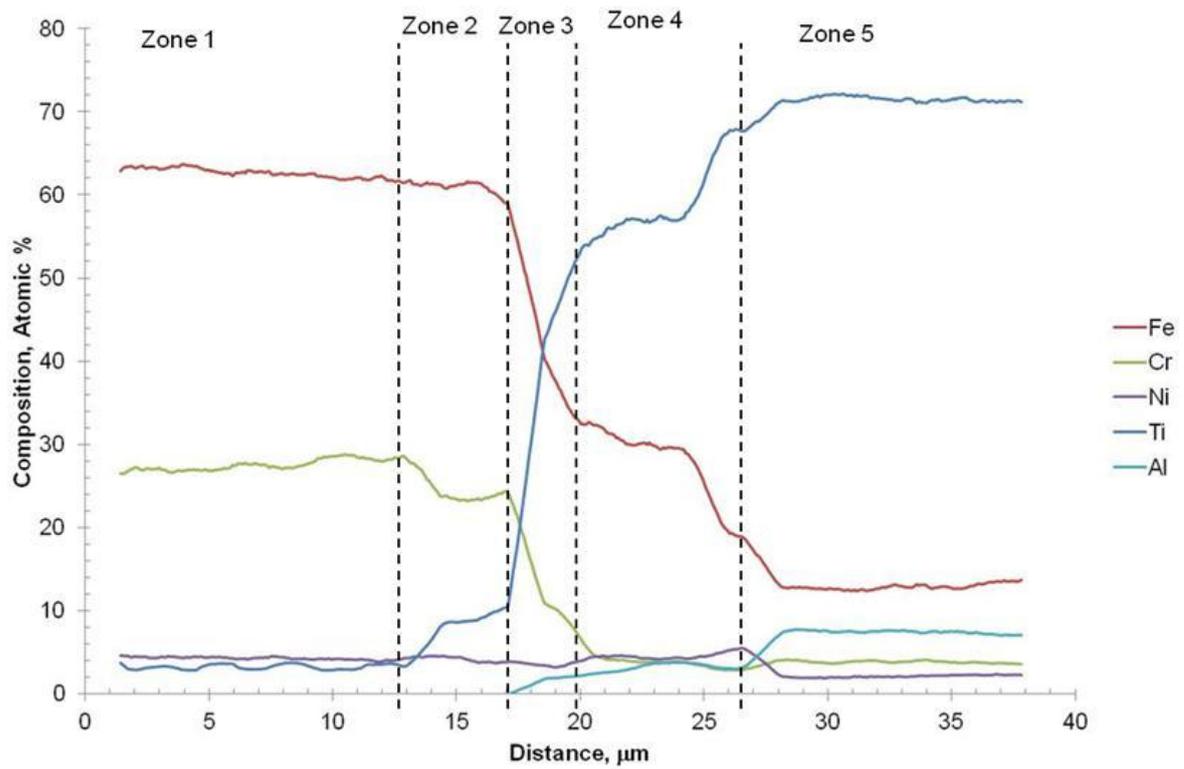


Figura 3.7: profili di concentrazione di Fe, Cr, Ni, Ti, Al, immagine di riferimento a 5000X con sample line.

Infine in tabella 3.2 si riportano i risultati dell'analisi XRD

AISI 304 side			Ti6Al4V side		
d [Å]	Matched by	Rel. Int. [%]	d [Å]	Rel int [%]	Matched by
2.22061	χ phase	19.10	2.19716	16.24	Fe ₂ Ti
2.12013	σ phase	43.65	2.1146	100	TiFe
2.08606	χ phase	100.00	2.08139	34.72	Fe ₂ Ti
2.03103	σ phase	27.59	2.03871	16.14	Fe ₂ Ti; β -Ti
2.00250	σ phase	15.09	2.00072	10.63	Fe ₂ Ti; Ti ₂ Ni
1.88682	χ phase; σ phase	23.93	1.94892	6.84	Fe ₂ Ti
1.80545	χ phase	8.00	1.88304	5.02	Ti ₂ Ni
1.73567	χ phase	13.10	1.49726	21.71	TiFe
1.23385	σ phase	4.43	1.22432	13.5	TiFe; Fe ₂ Ti; β -Ti
1.20538	χ phase; σ phase	15.87	0.94884	7.24	Fe ₂ Ti
1.17232	σ phase	17.25			

Tabella 3.2: Risultati dell'analisi XRD con relativa interpretazione

Dai risultati sperimentali descritti nelle pagine precedenti è possibile dare l'interpretazione dei risultati riassunta nella tabella 3.3 ed in figura 3.8

Zone	Fe	Cr	Ni	Ti	Al	Matched by
1	63.28	28.08	4.81	3.83		σ phase
2	61.44	24.20	4.62	9.73		χ phase
3	43.13	13.69	3.90	37.87	1.77	λ + FeTi
4	27.94	3.86	6.01	59.04	3.15	Ti ₂ Ni + (Fe,Ni)Ti + β -Ti
5	13.20-4.10	3.10-1.10	1.65-1.30	66.70-78.80	8.91-12.50	β -Ti + FeTi
a	58.89	24.99	6.04	10.08		χ phase
b	22.3	2.37	8.51	63.85	2.98	Ti ₂ Ni + (Fe,Ni)Ti + β -Ti

Tabella 3.3: Composizione delle diverse zone e relativa interpretazione

Nell'analisi XRD non sono stati rilevati picchi corrispondenti al γ Fe per il lato AISI 304, ciò è probabilmente dovuto all'attenuazione che la radiazione incidente ha avuto nell'attraversare le fasi χ e σ che risultano molto compatte.

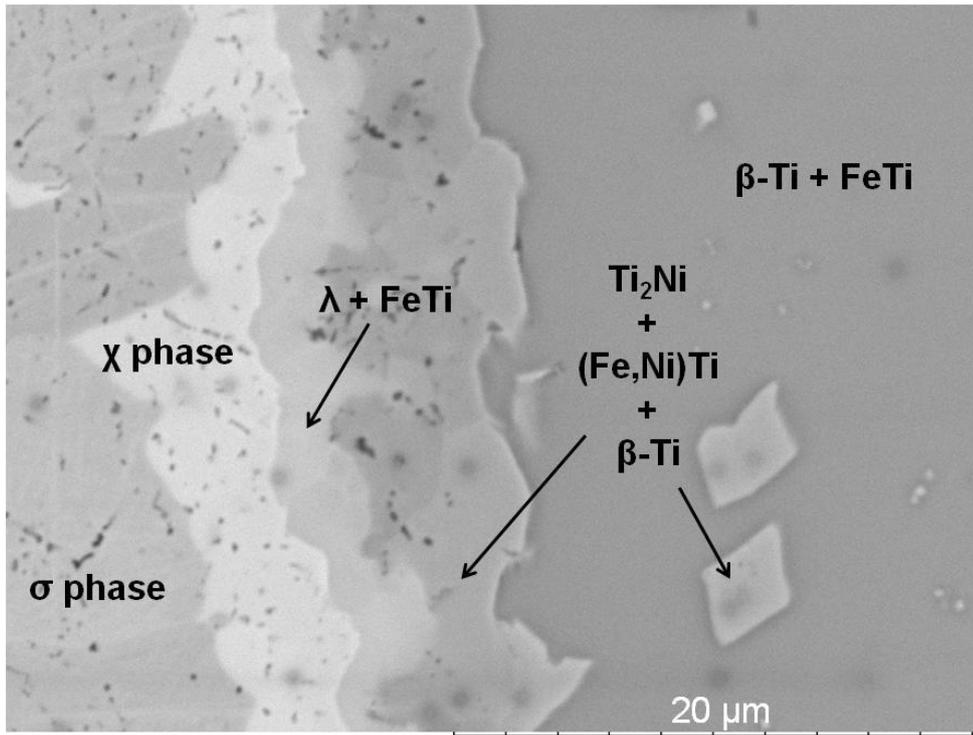


Figura 3.8: Interpretazione dei diversi intermetallici.

Per prima cosa occorre soffermarsi sull'andamento dei profili di concentrazione dei vari elementi, è evidente che Fe, Cr e Ni hanno uno spessore di penetrazione molto maggiore nel Ti6Al4V, di quanto Ti e Al abbiano nell'AISI 304.

Sebbene il Ti risulti avere un'alta diffusività nel γ Fe la sua penetrazione è limitata dalla scarsa solubilità nell'austenite come si può evincere dal diagramma binario Fe-Ti (fig. 3.9)

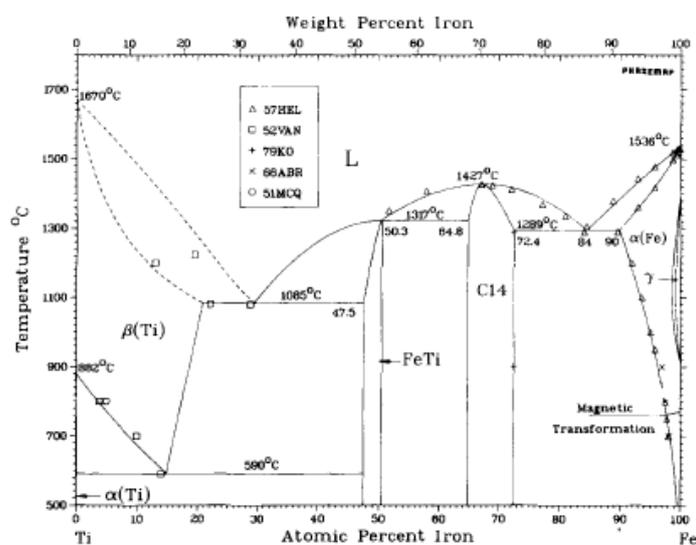


Figura 3.10: Diagramma di stato binario Fe-Ti

La formazione delle fasi σ e χ può essere spiegata nel seguente modo:

Rispetto a Fe e Ni, il Cr presenta una minor diffusività nel β Ti, questo porta ad un iniziale arricchimento in Cr della zona di acciaio adiacente al Ti6Al4V. All'arricchimento in Cr corrisponde una trasformazione della γ austenite in α ferrite, dall' α ferrite nuclea poi la fase σ ; i tempi brevi del processo di hipatura non sono compatibili con una diretta trasformazione della fase σ a partire dall'austenite

La fase χ è dovuta alla presenza sia di α ferrite che di Ti che ne è promotore (la fase χ non esiste nel sistema Fe-Cr-Ni) la sua composizione stechiometrica è:

$\text{Fe}_{35}\text{Cr}_{13}\text{Ni}_3\text{Ti}_7$ a cui corrisponde una composizione atomica molto prossima a quella riportata in tabella R2.

Bisogna notare che nelle sezioni isoterme a 800 °C e 550 °C del diagramma di stato Fe-Cr-Ti (figg. 3.11 e 3.12), non esiste una zona di coesistenza tra fase σ e χ , inoltre la solubilità del Ti in σ è piuttosto bassa (3 ÷ 4%).

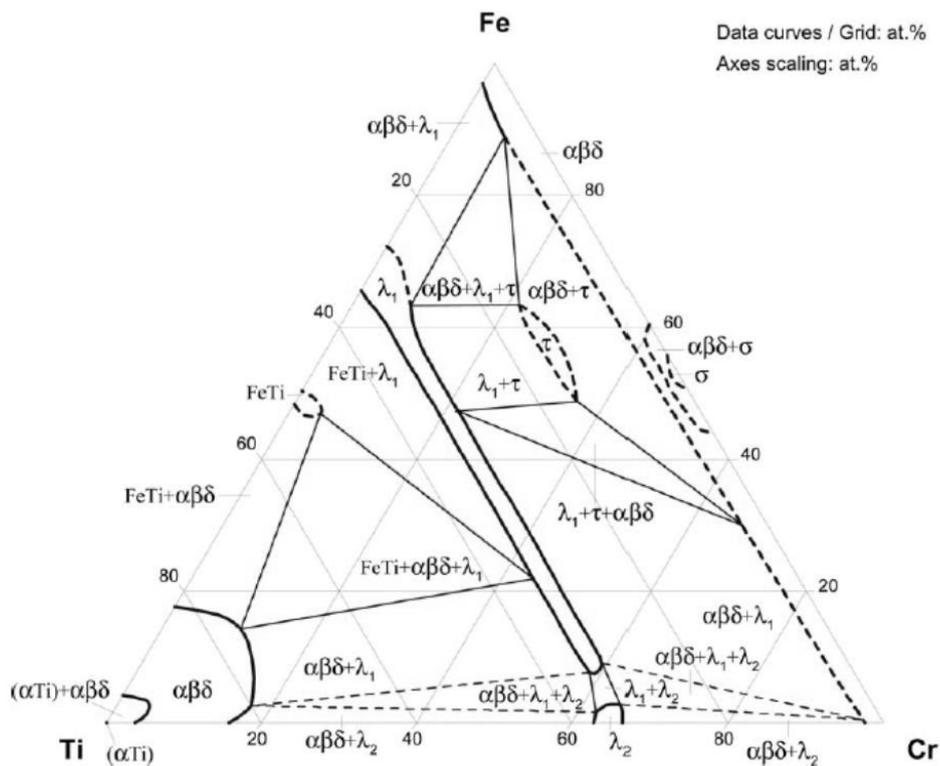


Figura 3.11: Sezione isoterma a 800 °C del sistema ternario Cr-Fe-Ti, la fase χ è indicata con τ .

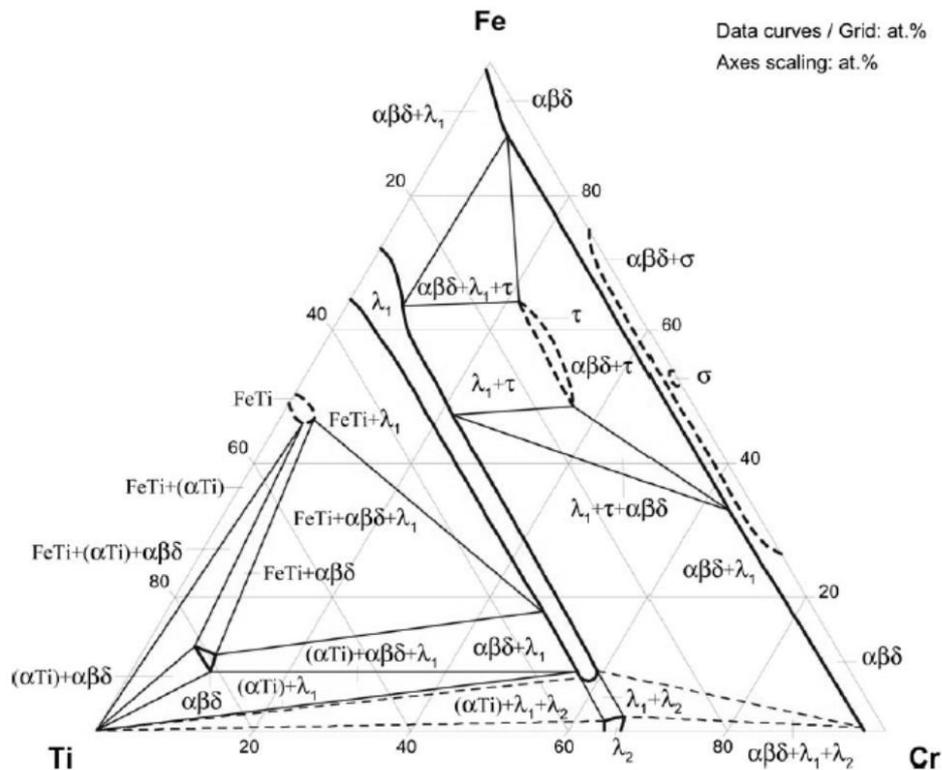


Figura 3.12: Sezione isoterma a 550 °C del sistema ternario Cr-Fe-Ti, la fase χ è indicata con τ .

Studi cinetici hanno dimostrato che nel sistema Fe-Cr-Ti, il Ti per concentrazioni superiori allo 0.5% inibisce la formazione di σ , la coesistenza, termodinamicamente incoerente delle due fasi può avere la seguente spiegazione cinetica:

A seguito della trasformazione $\gamma \rightarrow \alpha$ dovuta all'arricchimento in cromo, la zona di AISI 304 adiacente il Ti6Al4V si arricchisce in Ti (il Ti infatti è molto solubile nell' α Fe) e durante il raffreddamento inizia a nucleare la fase χ . La formazione di χ impoverisce di Ti la matrice α . Quando la concentrazione di Ti diventa compatibile con la presenza di σ questa comincia a nucleare. Le fasi χ e σ si formano dunque in tempi diversi e questo spiega la loro presenza contemporanea. Questa spiegazione è coerente con studi effettuati sulla precipitazione delle fasi χ e σ in acciai duplex al molibdeno, in questi studi però si è visto che la fase χ risultava metastabile e tendeva a decomporsi formando proprio fase σ . Nel caso in esame ciò non si è verificato e la spiegazione è probabilmente dovuta alla presenza del titanio.

Durante la formazione delle fasi χ e σ si ha all'interno della matrice ferritica un flusso diffusivo di diversi elementi (Ti, Cr, Fe, Ni) i coefficienti di diffusione di questi elementi sono diversi tra loro e quello del titanio risulta di un ordine di grandezza superiore

rispetto agli altri. La differenza nella diffusività porta all'instaurarsi di unbalanced flows da cui deriva la Kirkendall porosity (cluster di vacanze) evidente nelle figure 3.5 e 3.8. A questo riguardo bisogna dire che nei solidi ogni elemento diffonde con un proprio coefficiente D , nel momento in cui un atomo lascia la propria posizione reticolare, si genera una vacanza. Per mantenere l'equilibrio tra posizioni reticolari occupate e vacanze occorre che le vacanze stesse si eliminino ad esempio formando cluster come nel caso in esame.

L'uphill diffusion all'interfaccia tra l'AISI 304 e zona 1 (figura 3.6) è probabilmente dovuta all'influenza del Ti sul potenziale chimico del Cr. In un sistema come quello in esame i flussi di materia sono guidati da gradienti di potenziale chimico. Normalmente i gradienti di concentrazione ed i gradienti di potenziale chimico hanno lo stesso segno, la presenza di Ti, come suggerito dalla letteratura, può aver portato per il Cr un'inversione di segno.

La zona 3 può essere divisa in due parti in base al profilo di concentrazione:

La prima parte in cui l'elemento predominante è il Fe è costituita da fase λ ossia composti del tipo $Fe_2Ti(Cr,Ni)$ (fase λ o Laves), la seconda parte, in cui l'elemento predominante è il Ti è costituita da $TiFe(Ni,Cr)$. I profili di concentrazione di Fe e Ti, come già detto, presentano, nel punto in cui le concentrazioni dei due elementi sono uguali, una variazione di pendenza che conferma l'interpretazione data, ossia che la zona 3 sia costituita da due composti diversi.

Va aggiunto che complessivamente nella sezione isoterma a 800 °C del diagramma di stato Fe-Cr-Ti il punto rappresentativo della zona 3 cade nel campo di coesistenza tra λ , FeTi e βTi , quindi non si può escludere che anche il βTi sia presente.

La zona 4 presenta una composizione che suggerisce la presenza di Ti_2Fe che tuttavia non è stato individuato all'analisi XRD.

L'analisi XRD ha individuato invece la presenza di Ti_2Ni ; Dalla sezione isoterma a 900 °C del diagramma di stato Fe-Ni-Ti (figura 3.13) si evince che alla composizione corrispondente a quella della zona 4 sono presenti tre fasi Ti_2Ni , $(Fe,Ni)Ti$ e βTi , questa composizione è coerente sia con i risultati dell'analisi XRD che con quelli dell'EPMA.

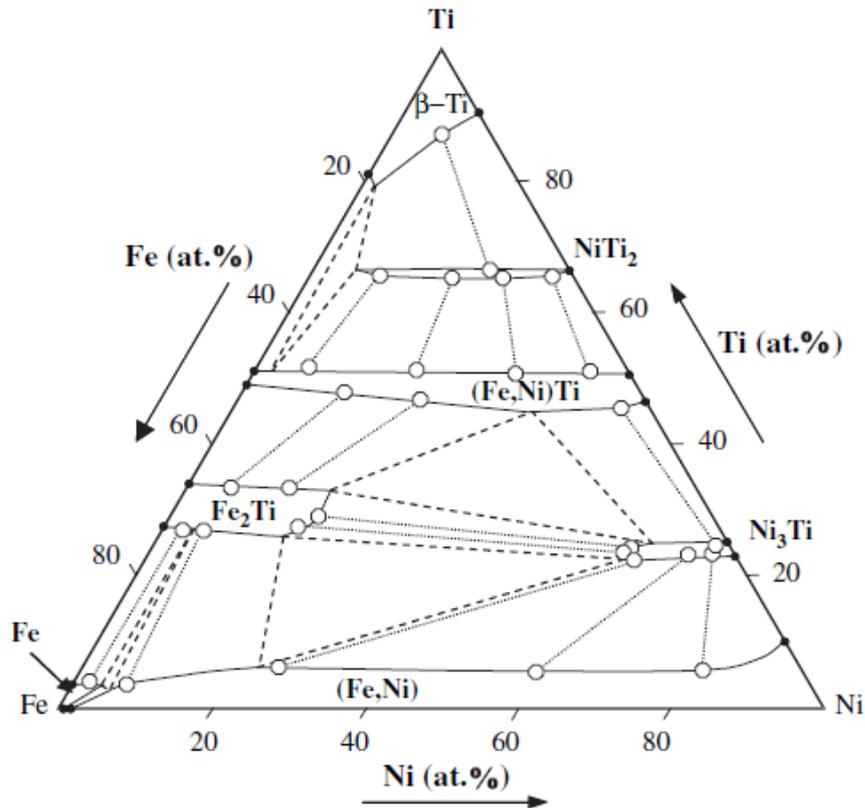


Figura 3.13: Sezione isoterma a 900 °C del sistema ternario Fe-Ni-Ti.

Anche la zona indicata con b è spiegabile nello stesso modo.

Infine dalla sezione isoterma sempre a 900 °C del diagramma di stato Al-Fe-Ti (figura 3.14) si deduce che il range di composizioni della zona 5 corrisponde a FeTi+ β Ti nella parte adiacente alla zona 4 e a β Ti per il resto.

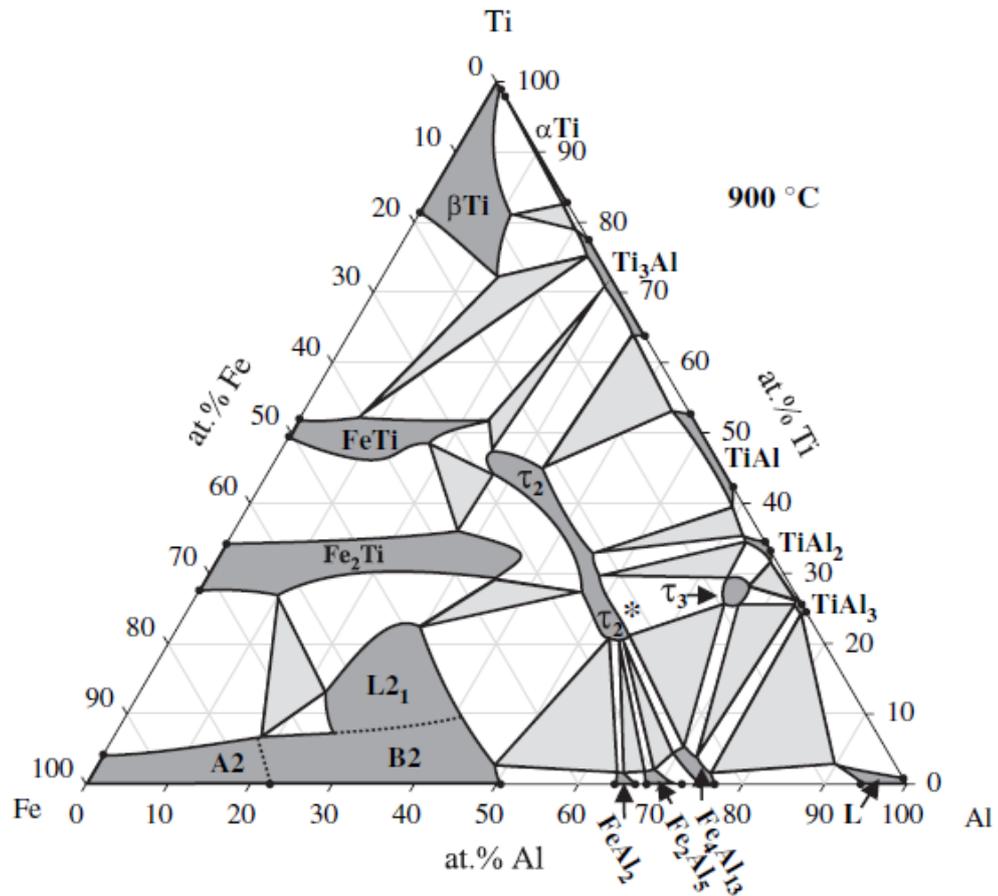


Figura 3.14: Sezione isoterma a 900 °C del sistema ternario Al-Fe-Ti.

Capitolo 4-Dissolouzione elettrochimica degli acciai

Per procedere alla rimozione elettrochimica del CaN occorre prima studiare il processo di dissoluzione dei materiali utilizzati per la realizzazione. Generalmente nel CaN Hipping del Ti6Al4V vengono utilizzati acciai austenitici al Ni-Cr, ma in linea di principio possono essere utilizzati anche acciai ferritici al carbonio che, rispetto ai primi, presentano un minor costo ed una maggiore deformabilità, proprietà quest'ultima, molto utile durante la fase di compattazione ad alta pressione.

Nel presente lavoro sono stati presi in esame due differenti tipi di acciaio: l'acciaio al carbonio DC04 e l'acciaio austenitico al Ni-Cr AISI 304, in tabella 4.1 sono riportate le composizioni nominali delle due leghe:

	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	N	Fe
DC04	0.08	0.04		0.03	0.04				Balance
AISI 304	0.08	2	0.75	0.045	0.030	18-20	8-10.5	0.10	Balance

Tabella 4.1: Composizioni nominali, in percentuale in peso, dei due acciai analizzati.

Nelle lavorazioni elettrochimiche degli acciai, volte all'asportazione di materiale, il problema principale che si deve affrontare è la dissoluzione dello strato di ossido superficiale che si forma sul metallo e che protegge il metallo stesso dall'attacco della soluzione elettrolitica.

Nel caso degli acciai al carbonio l'ossido protettivo è costituito principalmente da Fe_3O_4 (o più precisamente dallo spinello $FeO \cdot Fe_2O_3$) mentre per gli austenitici al Ni-Cr principalmente da Cr_2O_3 .

Le soluzioni elettrolitiche da utilizzare devono avere dunque la capacità di rompere o inibire la formazione degli strati di ossido superficiale in modo da esporre alla soluzione il metallo nudo. A questo scopo sono state utilizzate due soluzioni differenti:

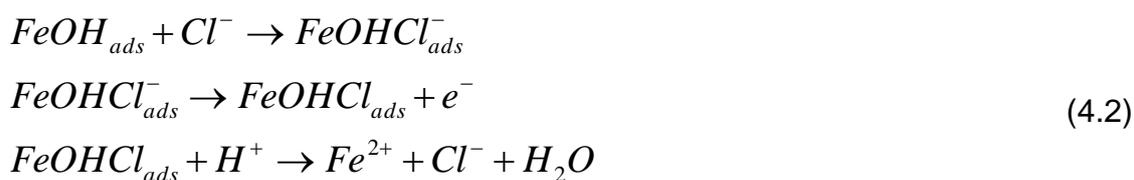
1. Soluzione acquosa 2M NaCl
2. Soluzione acquosa 2M NaCl + 0.05M Na_2EDTA (nel seguito indicata semplicemente come EDTA)

4.1 Meccanismi di dissoluzione degli acciai

Nel caso degli acciai al carbonio è noto dalla teoria di Bockris che la dissoluzione del Fe procede, in ambiente privo di cloruri, secondo il meccanismo descritto dalle seguenti reazioni:

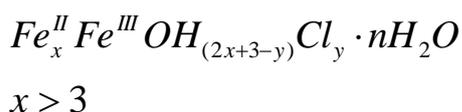


Dove il suffisso 'ads' indica la condizione di adsorbito sulla superficie. In presenza di cloruri accanto al meccanismo descritto dalle equazioni (4.1) se ne aggiunge, in parallelo, il seguente:



Poiché i due meccanismi sono in parallelo la velocità complessiva della dissoluzione è data dalla somma dei singoli processi. L'aggiunta di cloruri, quindi, aumenta la dissoluzione del metallo.

Inoltre se le condizioni operative, in termini di potenziale e pH, ricadono nel campo di stabilità dell'ossido Fe_3O_4 , i cloruri sono in grado di portare alla formazione di composti come:



Noti come Green Rust (sono infatti di colore verde) in cui sono presenti sia Fe(II) che Fe(III) in rapporto variabile ma con prevalenza del primo. Tali composti non hanno

alcuna capacità protettiva. La formazione di Green Rust è in competizione con quella di Fe_3O_4 e comporta la perdita delle condizioni di passività.

L'EDTA, ossia l'acido etilendiamminotetraacetico la cui formula bruta è $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_8$ o i suoi sali come il $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2$ (EDTA disodica) sono in grado di formare con gli ioni dei metalli di transizione composti molto stabili e solubili detti chelati o complessi la cui struttura generica è riportata in figura 4.1

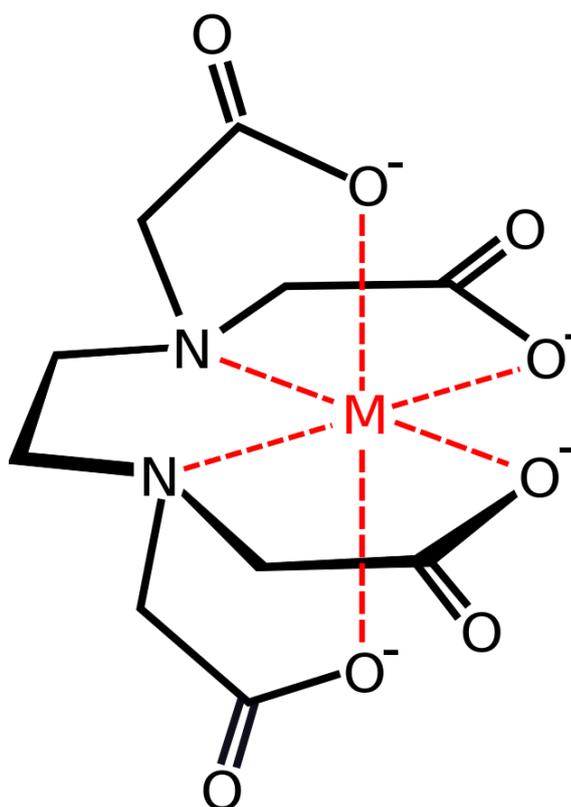


Figura 4.1: Struttura del complesso tra l'EDTA ed un generico metallo M.

	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Cr^{3+}	Ni^{2+}
lnK	14	25	24	18

Tabella 4.2: Costanti di stabilità dei chelati di EDTA con i cationi metallici di interesse nella dissoluzione elettrochimica degli acciai.

Il valore molto alto delle costanti di stabilità per i cationi riportati in tabella 4.2 rende i chelati, nelle condizioni operative della dissoluzione elettrochimica, competitivi, dal punto di vista termodinamico, con la formazione degli ossidi e quindi l'EDTA assieme ai cloruri è in grado di inibire la formazione dell'ossido protettivo che si oppone alla dissoluzione.

Restando agli acciai al carbonio la dissoluzione può essere schematizzata dal network di reazioni semplificate riportate figura 4.2

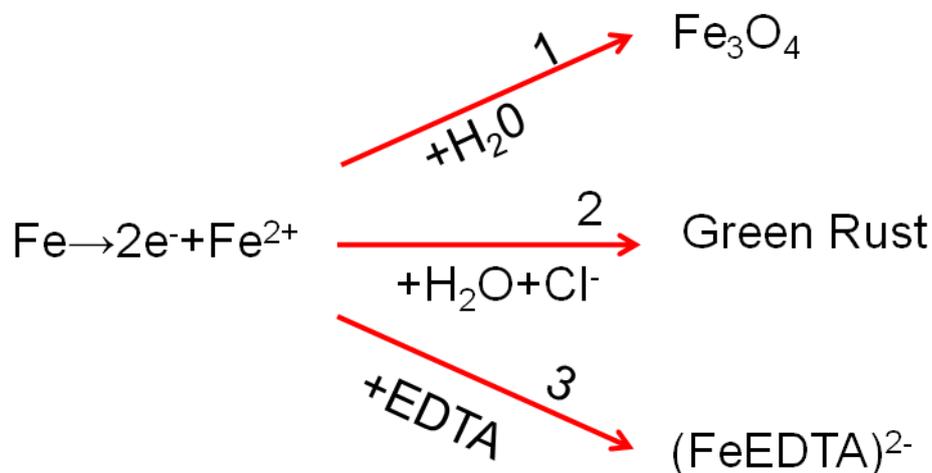


Figura 4.2: Network di reazioni semplificate per la dissoluzione degli acciai al carbonio

Restando alla figura 4.2 si vede che l'aggiunta di EDTA inserisce nel processo di dissoluzione un terzo percorso di reazione che, insieme a quello che porta alla formazione di Green Rust, inibisce la formazione dell'ossido passivante.

Nel caso di acciai austenitici al Ni-Cr come l'AISI 304 utilizzato nel presente lavoro i meccanismi di dissoluzione sono estremamente complessi.

Innanzitutto lo strato protettivo ossidato, che risulta fortemente arricchito in Cr rispetto alla composizione della lega, ha capacità protettive molto maggiori rispetto a quello degli acciai al carbonio. La dissoluzione degli acciai inox può avvenire solo tramite meccanismi di transpassività che possono essere di due tipi:

1. Formazione di specie solubili ad alto numero di ossidazione contenenti Cr^{6+} attraverso reazioni del tipo:



2. Meccanismi di corrosione localizzata in cui alcuni anioni, come i cloruri, sono in grado di modificare la struttura dell'ossido causandone la rottura.

Occorre osservare che il meccanismo descritto al punto 1. comporta l'ossidazione del cromo contenuto nell'ossido e non direttamente l'ossidazione del cromo in lega a Cr^{6+} . La presenza di cloruri che modificano la struttura dell'ossido tende ad inibire la

reazione (4.5) per esempio modificando le proprietà elettriche dell'ossido stesso o rendendolo meno compatto.

In figura 4.3 si riporta uno schema semplificato che riassume i meccanismi di dissoluzione degli acciai inox.

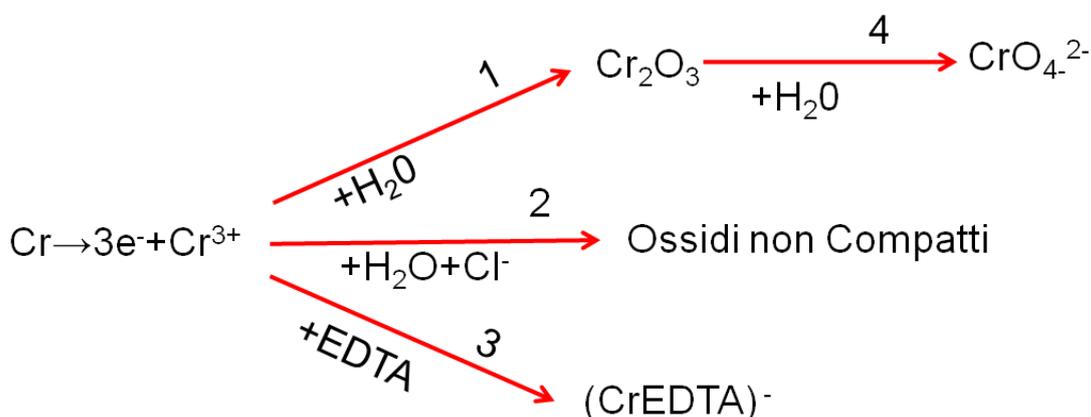


Figura 4.3: Network di reazioni semplificate per la dissoluzione degli acciai inox

4.3 Materiali e metodi

I campioni di acciaio DC04, AISI 304 ed Hipped Ti6Al4V sono stati forniti dal Centro Sviluppo Materiali SpA su di essi sono state eseguite prove di polarizzazione potenziodinamica al fine di caratterizzarne il comportamento elettrochimico, le prove sono state effettuate in una cella convenzionale a tre elettrodi mediante potenziostato Biologic SP150, utilizzando come elettrolita le due soluzioni citate in precedenza ossia:

1. Soluzione acquosa 2M NaCl
2. Soluzione acquosa 2M NaCl + 0.05M Na₂EDTA

Tutte i valori di potenziale sono stati misurati rispetto ad un elettrodo di riferimento Ag/AgCl 3M KCl.

Le prove di dissoluzione sono state effettuate secondo l'arrangiamento riportato schematicamente in figura 4.4 mediante Coloumbometria a Corrente Costante ossia imponendo la densità di corrente e monitorando il potenziale. Per eseguire le misure,

al potenziostato, è stato aggiunto un High Current Booster della Biologic capace di erogare fino a 5 A in un range di 20 V.

Per valutare qualitativamente l'effetto della fluidodinamica, le prove sono state effettuate sia in condizioni stagnanti che di flusso (figura 4.5). Il flusso è stato ottenuto aggiungendo alla cella elettrochimica un circuito chiuso di ricircolo della soluzione.

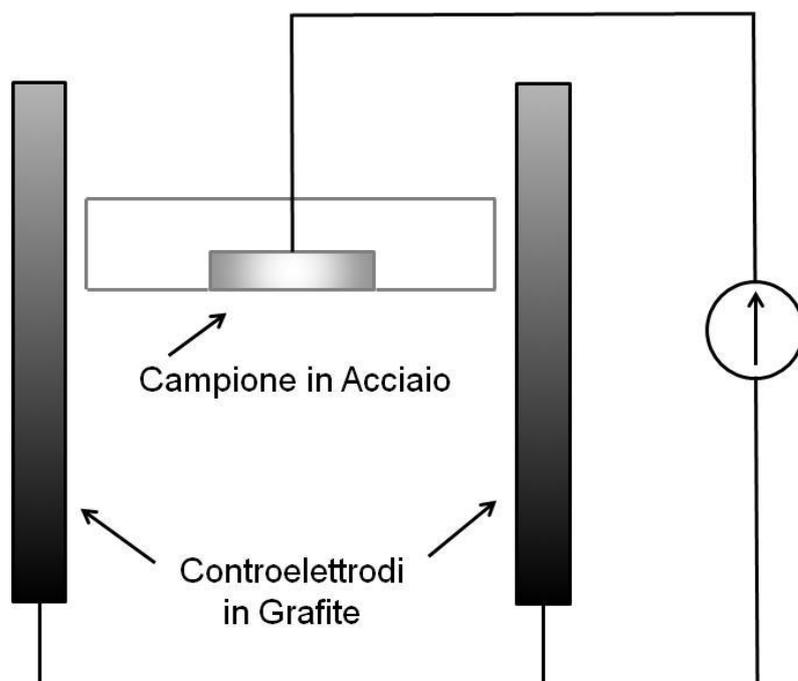


Figura 4.4: Schema di cella utilizzata per le dissoluzioni in condizioni stagnanti

Le dissoluzioni sono state effettuate alle densità di corrente di 0.5 A/cm², 1 A/cm², 1.5 A/cm², 2 A/cm², 2.5 A/cm², monitorando in continuo il potenziale. I provini, tutti di superficie pari a circa 1 cm² sono stati accuratamente pesati prima e dopo la prova e quindi è stata calcolata la valenza media di dissoluzione, n , secondo la formula:

$$n = \frac{i \cdot A \cdot t}{\Delta m \cdot F} M \quad (4.4)$$

Dove: A è l'area del provino, i la densità di corrente, t il tempo di dissoluzione, Δm la variazione di peso F la costante di Faraday (96485 C/mol) e M il peso molecolare medio della lega ossia:

$$M = \sum_i x_i M_i \quad (4.5)$$

Dove x_i è la frazione molare del componente i -esimo, ed M_i il suo peso molecolare.

Nel calcolo della valenza media per l'acciaio DC04 si è supposto costituito per il 100% da Fe mentre per l'AISI 304 si è usata la seguente composizione ponderale: Fe 72%, Cr 18%, Ni 10%.

Occorre aggiungere che la valenza media è un parametro fondamentale nelle lavorazioni elettrochimiche perché consente di avere rapidamente un'idea di quali siano i composti che si formano durante la dissoluzione, in particolare per gli acciai austenitici al Ni-Cr consente di capire se si sta producendo Cr^{6+} .

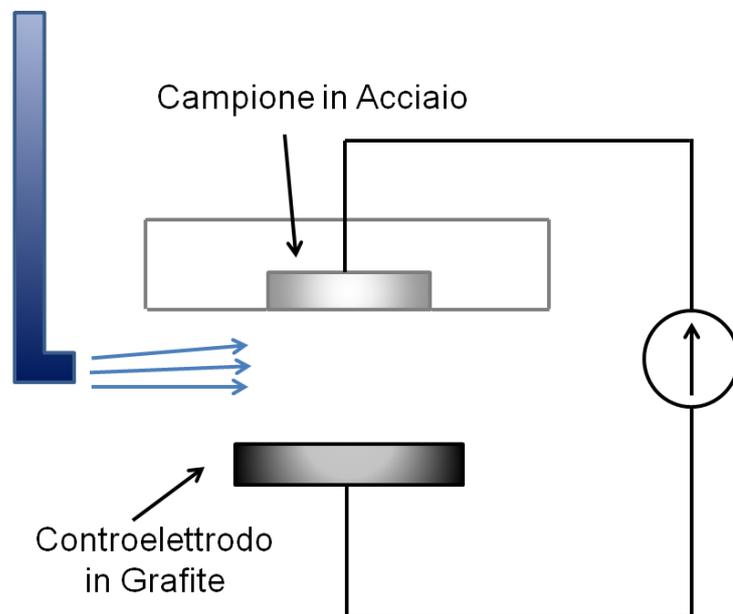


Figura 4.5: Schema di cella utilizzata per le dissoluzioni in flusso.

4.4 Risultati Sperimentali

4.4.1 Acciaio DC04

Il comportamento elettrochimico dell'acciaio ferritico nelle due diverse soluzioni è riportato in figura 4.6, si osserva un comportamento attivo in tutto l'intervallo di potenziale analizzato.

Nell'intervallo compreso tra il potenziale di corrosione e circa 0V si apprezza un andamento lineare delle curve, ossia un comportamento tipo Tafel, il che indica che la dissoluzione è limitata dal trasferimento di carica alla superficie del metallo e quindi il meccanismo di dissoluzione è quello descritto dalle equazioni (4.1) e (4.2)

Da 0 V in su prevalgono i fenomeni diffusivi; a 0.5 V si raggiungono le condizioni di corrente limite. L'EDTA comporta nella zona ad andamento lineare valori di corrente più alti.

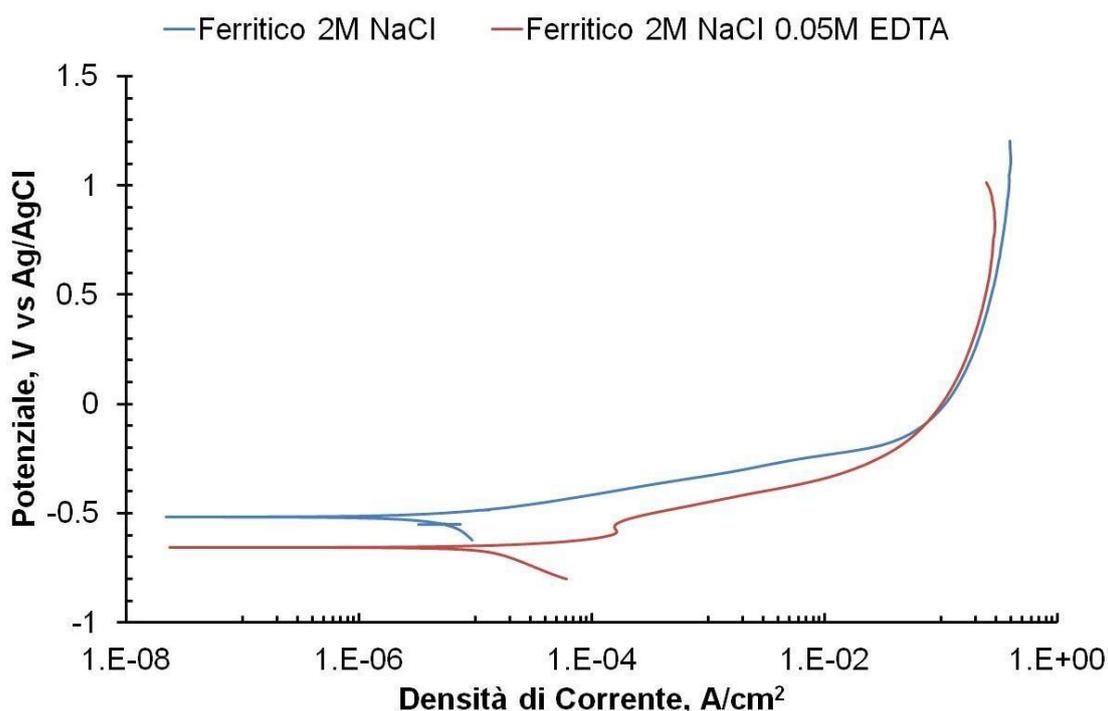


Figura 4.6: Curve potenziodinamiche dell'acciaio DC04 (scan rate 0.5 mV/s)

Le curve di dissoluzione in 2M NaCl stagnante sono riportate in figura 4.7, si può osservare un andamento irregolare del potenziale che è dovuto principalmente all'accumulo dei prodotti di ossidazione sulla superficie del metallo. Tali prodotti,

costituiti principalmente da solidi incoerenti, continuamente si accumulano e si staccano dalla superficie causando le irregolarità suddette. Restando al caso della dissoluzione in condizioni stagnanti, non è stato possibile eseguire prove a densità di corrente superiore ai 1500 mA/cm^2 ciò a causa delle sovratensioni eccessive che si creano a causa dell'accumulo superficiale dei prodotti di ossidazione. Infatti all'aumentare della densità di corrente aumenta anche la velocità di produzione dei prodotti di ossidazione che, come detto in precedenza, sono costituiti in gran parte da solidi. La velocità di allontanamento di questi prodotti dipende solo dalla forza di gravità e dalla viscosità della soluzione che sono sempre le stesse qualunque densità di corrente sia imposta. Ad alte densità di corrente l'accumulo non è adeguatamente compensato dalla velocità di allontanamento e si crea una barriera tra soluzione e superficie metallica che porta il potenziale ad innalzarsi eccessivamente.

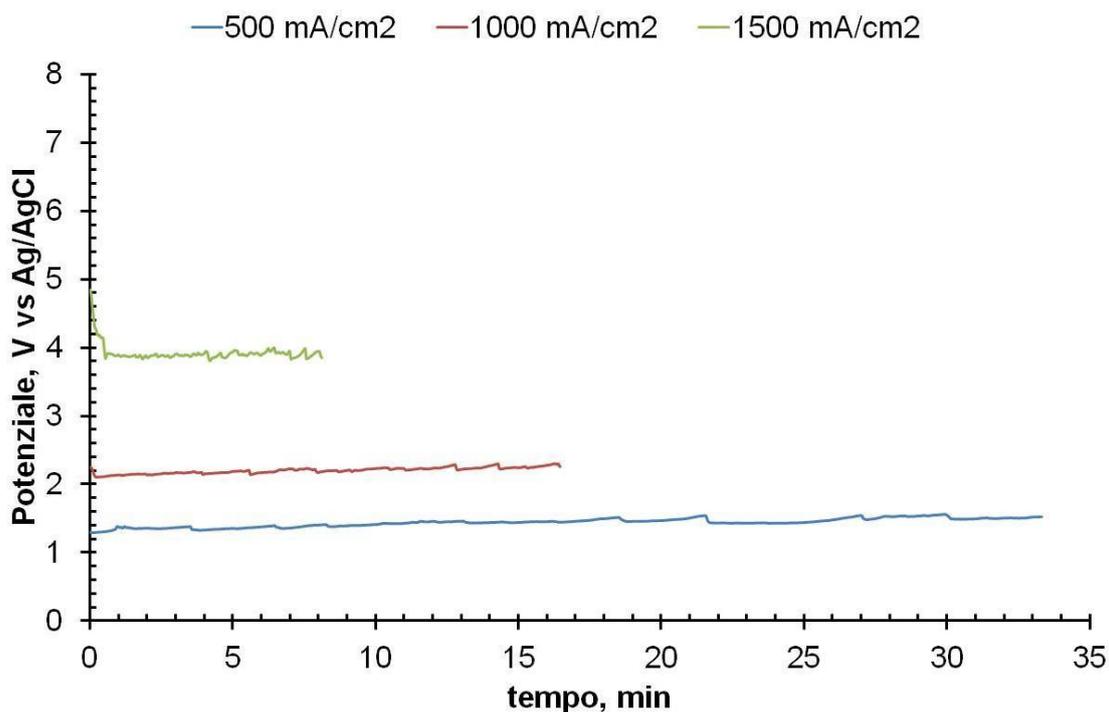


Figura 4.7: Andamento del potenziale in funzione del tempo per la dissoluzione dell'acciaio DC04 in 2M NaCl

In caso di presenza di flusso sempre in soluzione 2M NaCl, figura 4.8, la dissoluzione è molto più regolare, l'accumulo dei prodotti di ossidazione risulta minimizzato e si è potuto procedere con la dissoluzione fino a 2500 mA/cm^2 .

Le prove in soluzione 2M NaCl+0.05M EDTA sono state eseguite solo in condizioni di flusso e i risultati sono riportati in figura 4.9, anche in questo caso la dissoluzione è regolare.

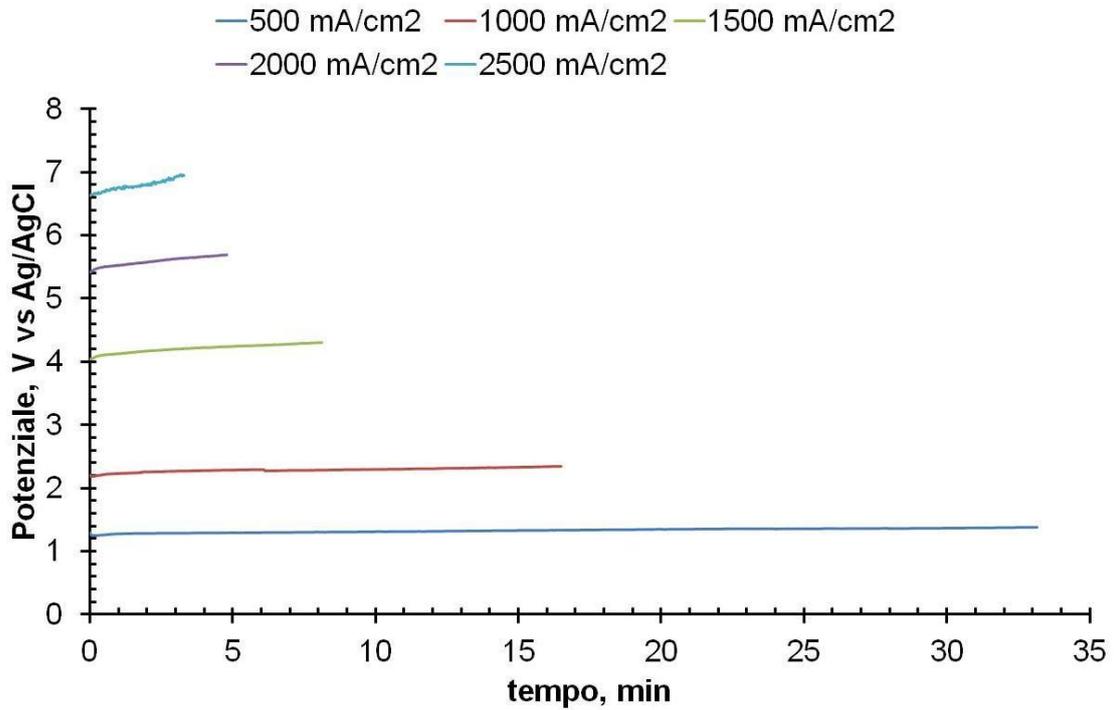


Figura 4.8: Andamento del potenziale in funzione del tempo per la dissoluzione dell'acciaio DC04 in 2M NaCl in flusso.

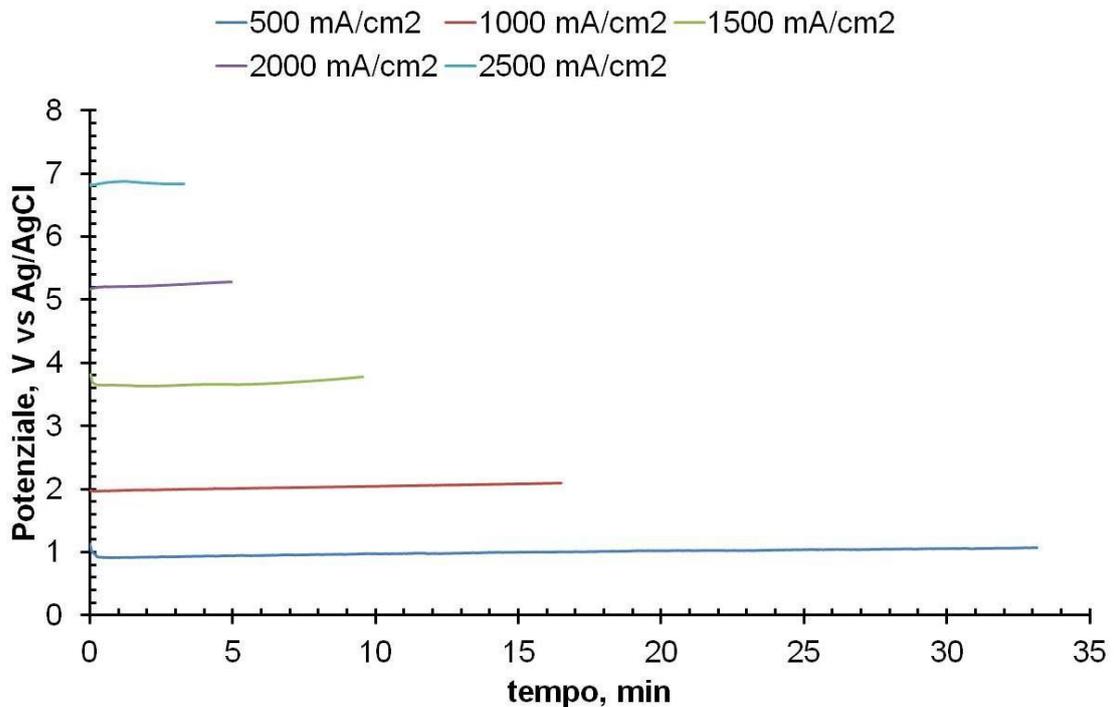


Figura 4.9: Andamento del potenziale in funzione del tempo per la dissoluzione dell'acciaio DC04 in 2M NaCl+0.05M EDTA in flusso.

Il confronto tra le varie condizioni operative è riportato per le basse velocità di dissoluzione in figura 4.10

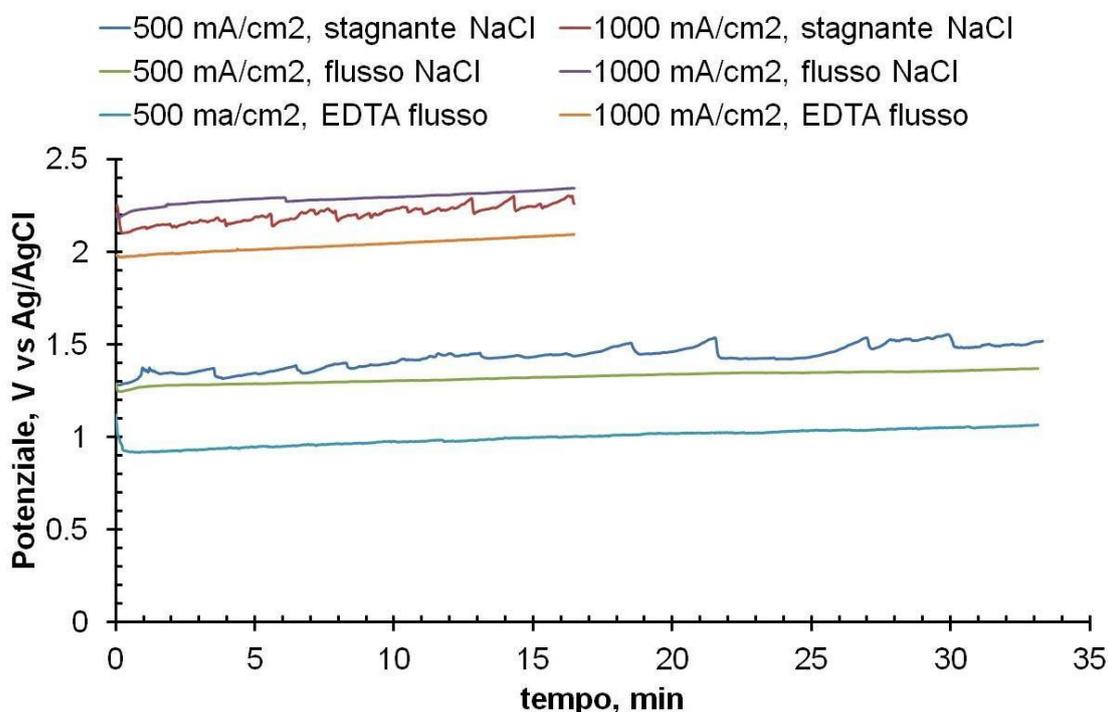


Figura 4.10: Confronto, a basse velocità di dissoluzione, dell'andamento del potenziale nelle differenti condizioni operative.

Si può osservare che nel caso di soluzione 2M NaCl l'effetto del flusso è quello di rendere la dissoluzione più regolare mentre il potenziale non differisce significativamente. L'effetto principale del flusso è stato quello di rimuovere gli strati più esterni costituiti da prodotti di ossidazione solidi evitando quindi accumuli con conseguenti sovratensioni. L'aggiunta di EDTA invece comporta un più significativo abbassamento del potenziale che tradotto in termini termodinamici significa una quantità di lavoro elettrico minore necessario per la dissoluzione.

Il confronto tra la dissoluzione in soli cloruri e in presenza di EDTA è illustrata in figura 4.11 dove, per ogni valore della densità di corrente imposta è riportato il corrispondente potenziale. Si osserva che l'EDTA a parità di densità di corrente comporta un abbassamento del potenziale. Questo abbassamento tende a ridursi fino ad annullarsi per densità di corrente superiori ai 2000 mA/cm². Sempre alle alte velocità di dissoluzione l'andamento delle curve diventa lineare il che significa che la caduta ohmica all'interno dell'elettrolita è lo stadio limitante del processo.

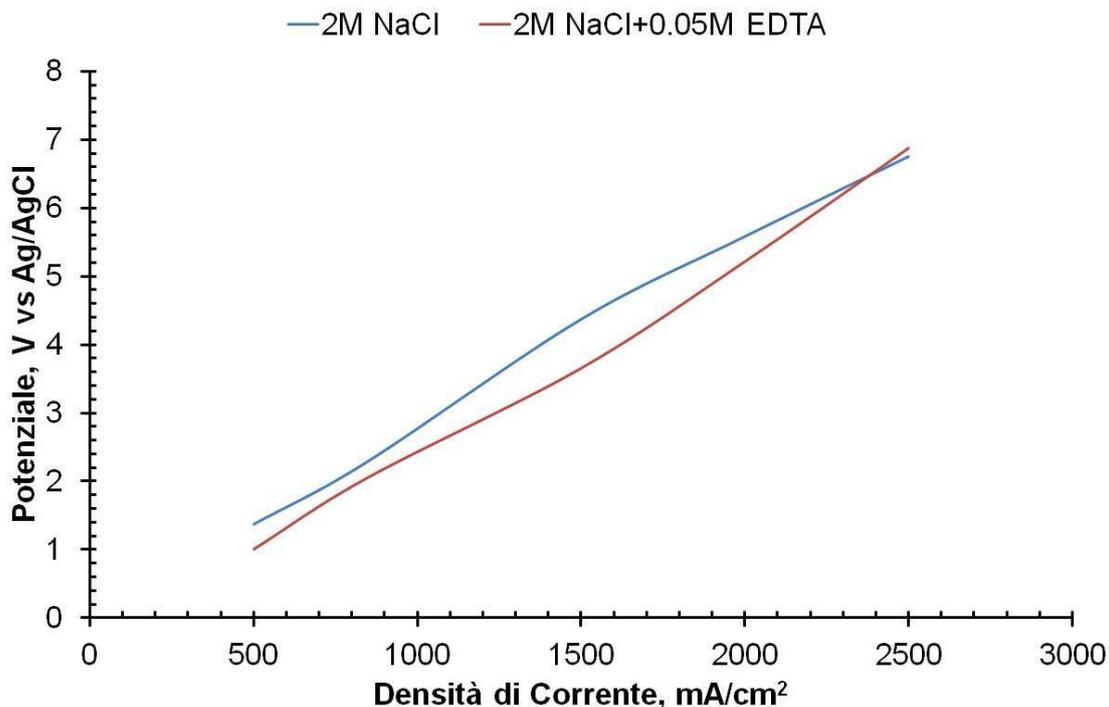


Figura 4.11: Potenziale di dissoluzione in funzione della densità di corrente imposta

Per comprendere quali siano i meccanismi che governano la dissoluzione dell'acciaio DC04 in soluzione contenente soli cloruri e cloruri ed EDTA occorre calcolare la valenza media di dissoluzione come descritto nel paragrafo relativo ai materiali e metodi. I Risultati sono riassunti in tabella 4.3 in cui si riporta anche il valore del corrispondente del rapporto Fe(II)/Fe(III)

<i>I</i> , mA/cm ²	2M NaCl		2M NaCl+0.05M EDTA	
	<i>n</i>	Fe(II)/Fe(III)	<i>n</i>	Fe(II)/Fe(III)
500	2.11	8.1	2.06	15.7
1000	2.12	7.3	2.07	13.3
1500	2.10	9.0	2.07	13.3
2000	2.11	8.1	2.07	13.3
2500	2.11	8.1	2.07	13.3

Tabella 4.3: Valenza media di dissoluzione e rapporto Fe(II)/Fe(III) nelle diverse condizioni operative

Il significato qualitativo dei risultati è evidente, la presenza di EDTA comporta una maggiore produzione di Fe(II) il che significa che, riferendosi alla figura 4.2 anche il meccanismo 3 è presente. La dissoluzione dell'acciaio DC04 in soluzione 2M NaCl+0.05M EDTA procede, evidentemente, attraverso i meccanismi 2 e 3 in parallelo tra loro con produzione sia di Green Rust che di $(\text{FeEDTA})^{2-}$. La presenza del complesso $(\text{FeEDTA})^{2-}$, che ricordiamo è un composto estremamente solubile è confermata sia dall'osservazione visiva delle soluzioni al termine della dissoluzione che dall'analisi microscopica dei provini presi durante la prova (figure 4.12 e 4.13).

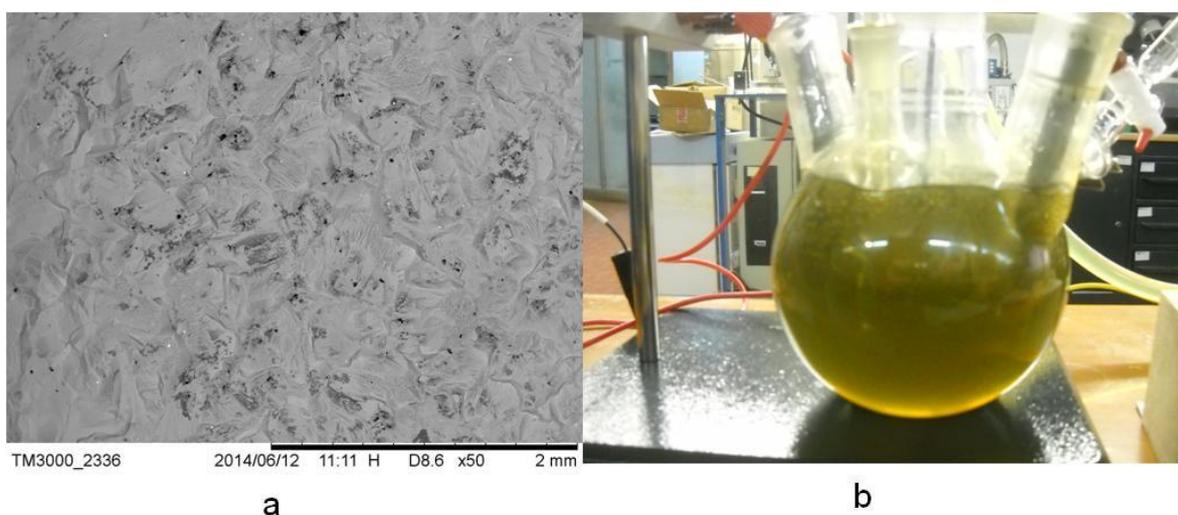


Figura 4.12: (a) superficie del metallo durante la dissoluzione; (b) soluzione al termine della prova di dissoluzione. Condizioni 1500 mA/cm^2 , 2M NaCl.

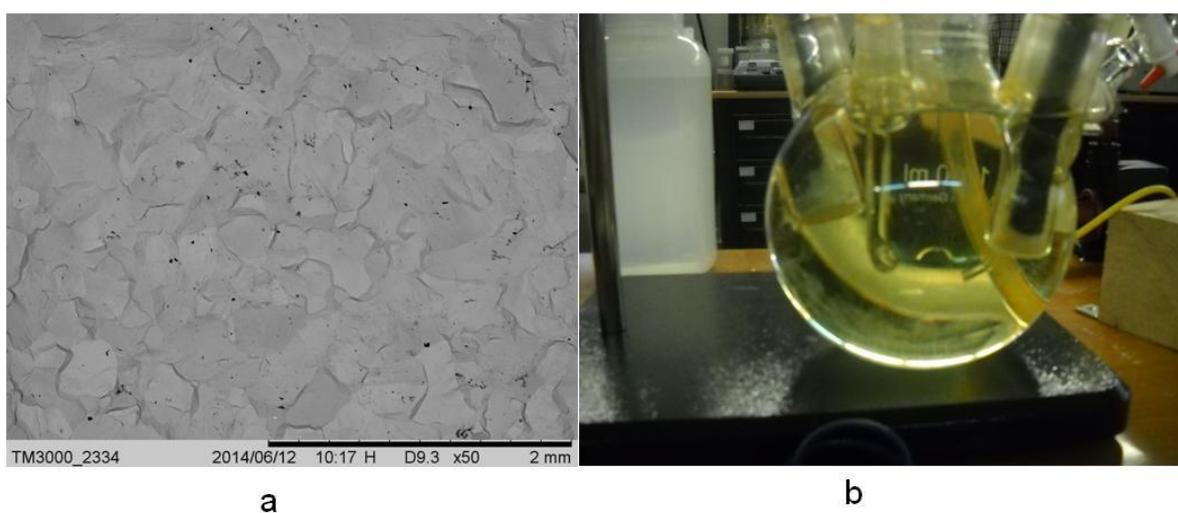


Figura 4.12: (a) superficie del metallo durante la dissoluzione; (b) soluzione al termine della prova di dissoluzione. Condizioni 1500 mA/cm^2 , 2M NaCl+0.05M EDTA

Infatti in presenza di EDTA la soluzione si presenta limpida con scarsa presenza di solidi in sospensione ed inoltre la superficie del metallo risulta anch'essa pulita e priva di precipitati.

4.4.2 Acciaio AISI 304

Nel caso dell'acciaio AISI 304 il comportamento elettrochimico, riportato in figura 4.14, si presenta di tipo passivo per potenziali compresi tra il potenziale di corrosione e circa 0.4 V, al di sopra di questo valore si innesta la transpassività, dovuta a corrosione localizzata, seguita a circa 0.5 V dalla corrente limite.

Non si osservano differenze sostanziali di comportamento nelle due soluzioni utilizzate tranne che per un piccolo abbassamento del potenziale di transpassività nella soluzione contenente 0.05M di EDTA.

Ciò che importante sottolineare è che per potenziali superiori a circa 0.4 V il materiale è in condizioni attive e quindi la dissoluzione è possibile.

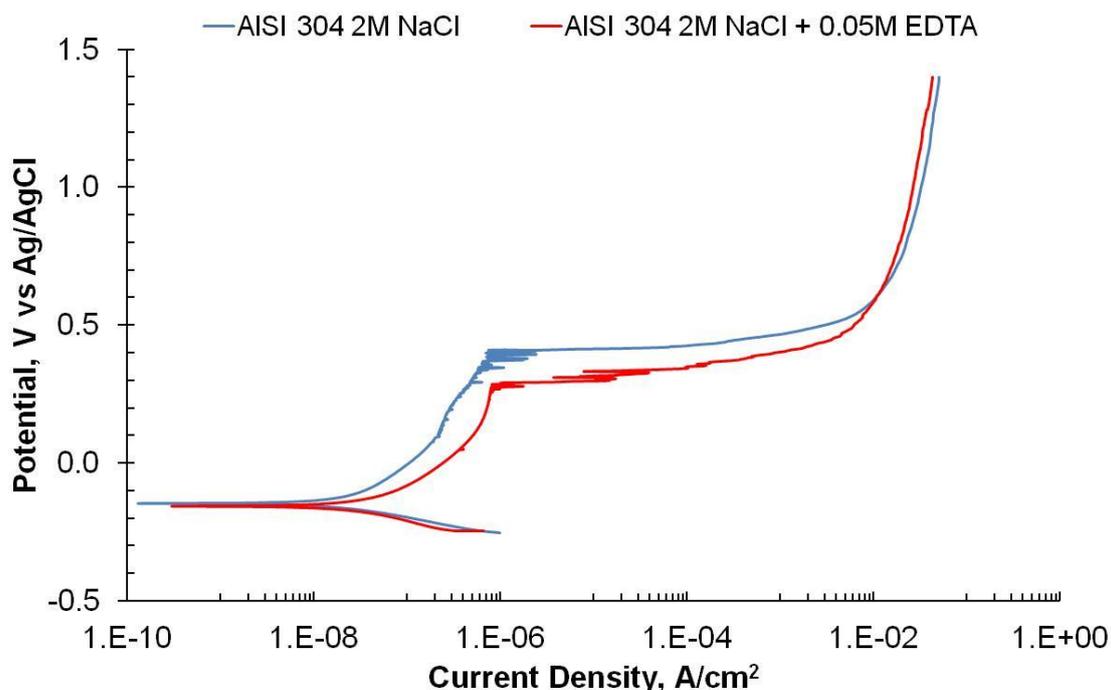


Figura 4.13: Curve potenziodinamiche dell'acciaio AISI 304 (scan rate 0.5 mV/s)

Per meglio comprendere il comportamento dell'acciaio AISI 304 nelle due soluzioni utilizzate è stata effettuata una misura di Cyclic Voltammetry

La Cyclic Voltammetry è una tecnica elettrochimica di polarizzazione lineare effettuata in due step, uno in salita ($dE/dt > 0$) e l'altro in discesa ($dE/dt < 0$), nel caso in esame questa tecnica consente di valutare l'efficacia della soluzione scelta per la dissoluzione. La scansione viene ripetuta consecutivamente più volte.

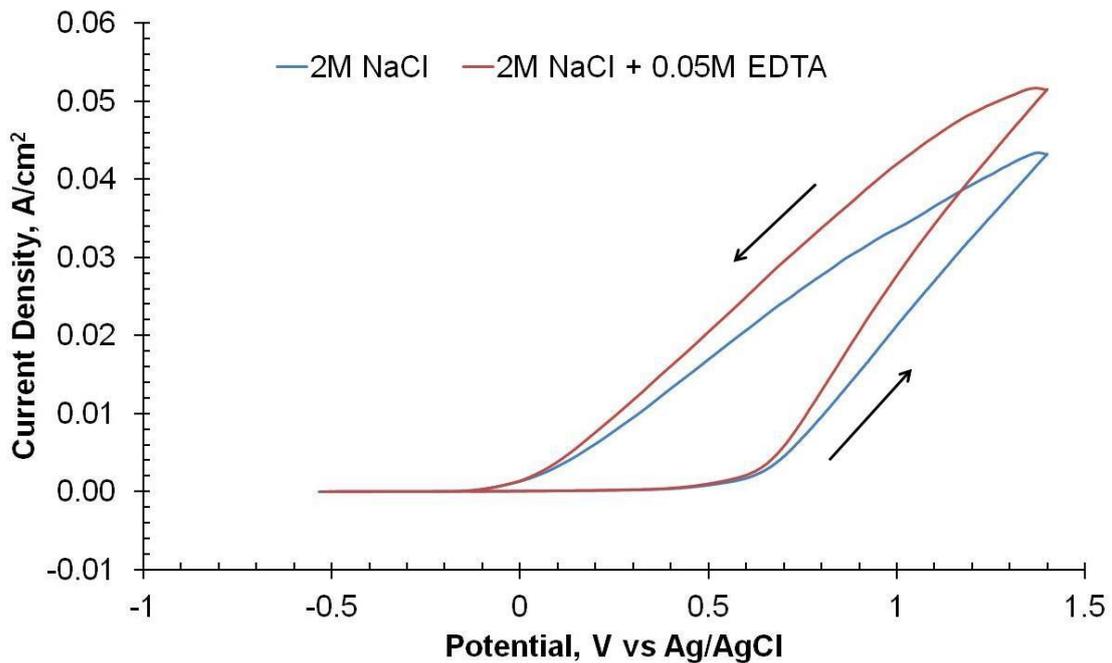


Figura 4.14: Voltammogramma ciclico rappresentativo del comportamento dell'acciaio AISI 304

Si può osservare come nello step in discesa a parità di potenziale si abbiano valori di densità di corrente più alti il che è indice che il materiale non è in grado di ricostituire adeguatamente lo stato di passività.

In figura 4.15 si riportano le curve di dissoluzione, in condizioni stagnanti, dell'AISI 304 in 2M NaCl ed in figura 4.16 quelle in 2M NaCl+0.05M EDTA. Come nel caso dell'acciaio ferritico DC04 anche in questo caso l'EDTA abbassa il potenziale di dissoluzione, occorre osservare, inoltre, che la dissoluzione in condizioni stagnanti presenta un trend piuttosto regolare a differenza di quanto visto per l'acciaio ferritico. I potenziali di dissoluzione dell'AISI 304 sono, a parità di densità di corrente, più alti che nell'acciaio DC04 e questo è un risultato atteso

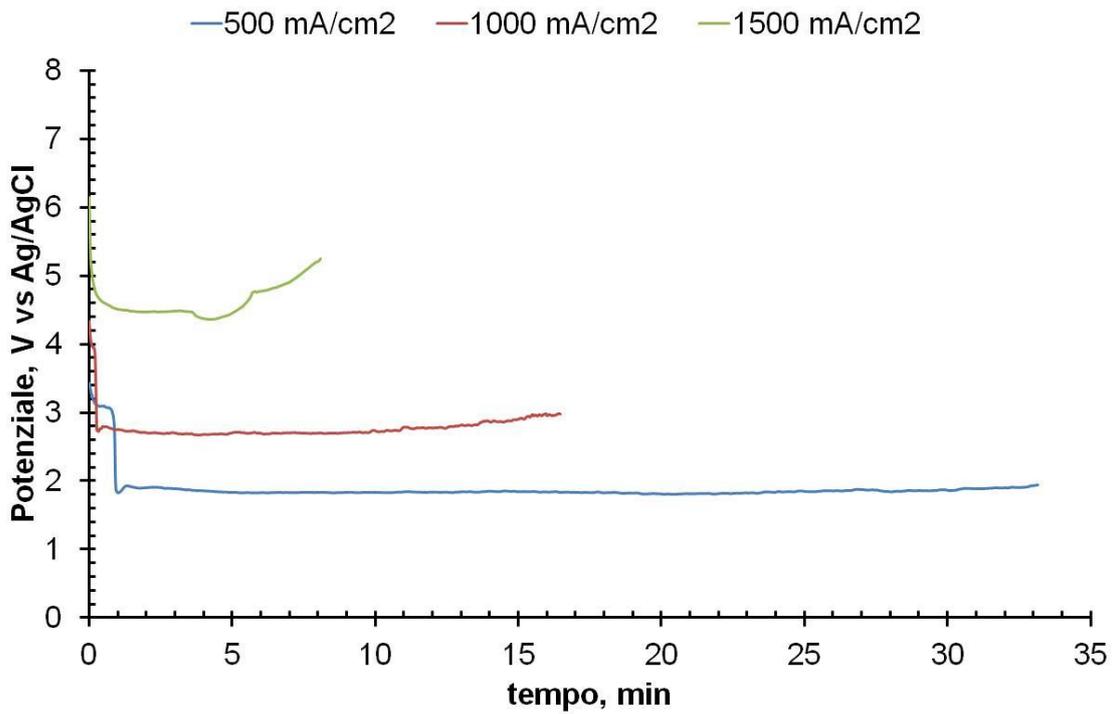


Figura 4.15: Andamento del potenziale in funzione del tempo per la dissoluzione dell'acciaio AISI 304 in 2M NaCl condizioni stagnanti.

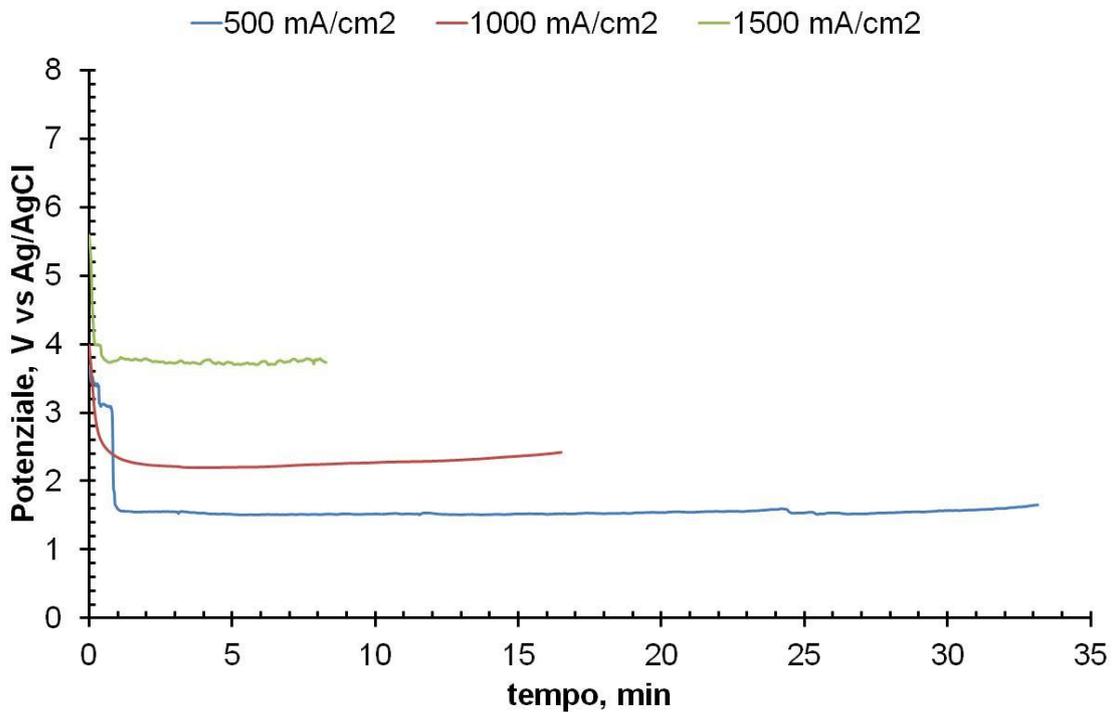


Figura 4.16: Andamento del potenziale in funzione del tempo per la dissoluzione dell'acciaio AISI 304 in 2M NaCl condizioni stagnanti.

In dettaglio, figura 4.17, si osserva che sia in presenza che in assenza di EDTA la dissoluzione degli austenitici avviene in due step. Un primo step ad alto potenziale della durata di circa un minuto in cui il potenziale stesso del materiale è uguale per le due soluzioni ed un secondo step, quello della dissoluzione stazionaria, a basso potenziale in cui è evidente l'effetto positivo dell'EDTA.

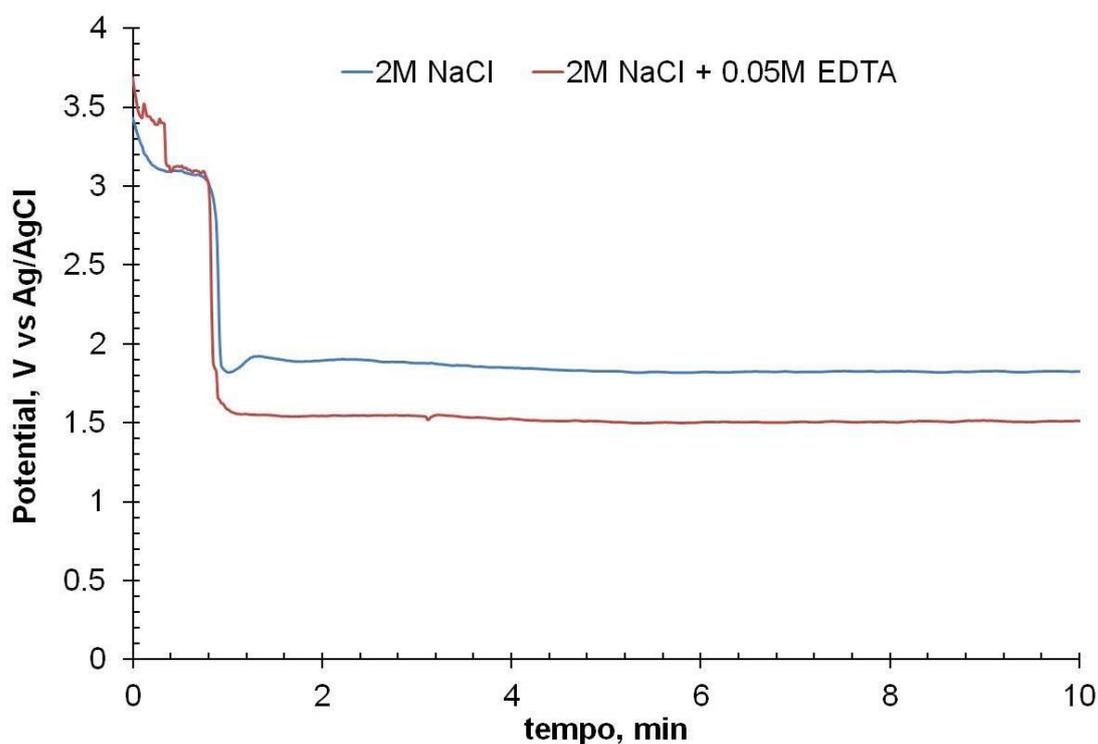


Figura4.17: Confronto tra la dissoluzione a 500 mA/cm^2 dell'acciaio AISI 304 in 2M NaCl e 2M NaCl+0.05M EDTA, condizioni stagnanti

Sempre a 500 mA/cm^2 , ma in condizioni di flusso, in figura 4.18, si riporta il risultato delle prove di dissoluzione. In questo caso lo step ad alto potenziale si prolunga per un tempo dell'ordine delle decine di minuti ciò porta a concludere che il tratto ad alto potenziale corrisponde a condizioni di dissoluzione con formazione di Cr(VI) ossia al meccanismo 4 in figura 4.3. Infatti perché l'azione di danneggiamento da parte dei cloruri dello strato di passività cominci, è necessario un periodo di innesco. Questo periodo di innesco dipende dal tempo di contatto tra la superficie del campione e la soluzione. In condizioni di flusso, cioè tempi di contatto brevi, la superficie del campione è esposta a soluzione continuamente rinnovata e ciò sfavorisce l'innesco della corrosione localizzata per opera dei cloruri. In condizioni stagnanti al contrario i tempi di contatto sono lunghi e l'innesco è breve. Per meglio precisare questo punto

occorre aggiungere che affinché la corrosione localizzata si inneschi e si propaghi è necessario che sulla superficie del metallo si crei un microambiente, caratterizzato da elevata acidità e concentrazione dei vari elettroliti, ed è chiaro che il flusso, rinnovando continuamente la soluzione sulla superficie ostacola la formazione del suddetto microambiente. Data la formazione di Cr(VI) ulteriori prove in flusso, ad eccezione di quelle riportate in figura 4.18, non sono state realizzate.

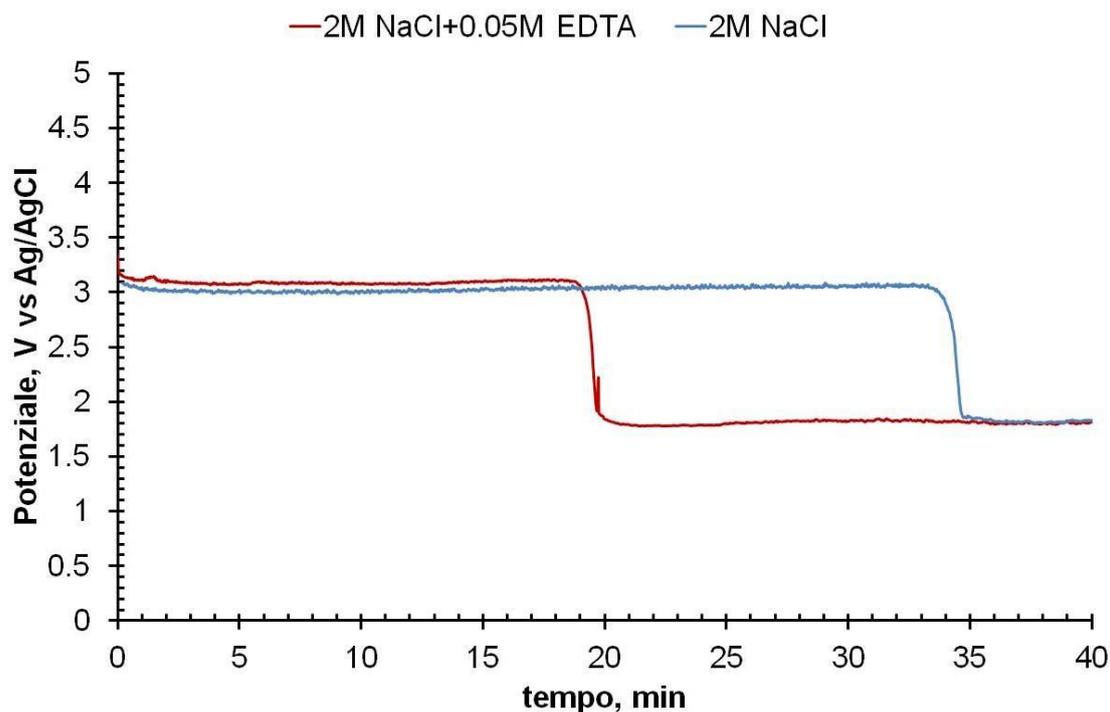


Figura4.18: Confronto tra la dissoluzione a 500 mA/cm^2 dell'acciaio AISI 304 in 2M NaCl e 2M NaCl+0.05M EDTA, condizioni di flusso

Il calcolo della valenza media di dissoluzione è riportato in tabella 4.4. I valori sono prossimi a quello teorico, pari a 2.19, calcolato ipotizzando che la dissoluzione dell'AISI 304 avvenga attraverso la formazione di Fe(II), Cr(III) e Ni(II) e che la lega abbia composizione in peso: Fe 72%, Cr 18% e Ni 10%. Tutto ciò porta a concludere, insieme a quanto detto in precedenza sui tempi di innesco, che per quel che riguarda l'AISI 304, sia in 2M NaCl che in 2M NaCl+0.05M EDTA senza flusso, la formazione di Cr(VI) è molto bassa e che la dissoluzione non avviene attraverso il meccanismo 4 (figura 4.3).

	2M NaCl	2M NaCl+0.05M EDTA
<i>I, mA/cm²</i>	<i>n</i>	<i>n</i>
500	2.25	2.22
1000	2.27	2.25
1500	2.38	2.28

Tabella 4.4: Valenza media di dissoluzione per l'acciaio AISI 305 nelle diverse condizioni operative.

Infine si riportano le micrografie della superficie dei provini durante la dissoluzione e l'aspetto assunto dalla soluzione.

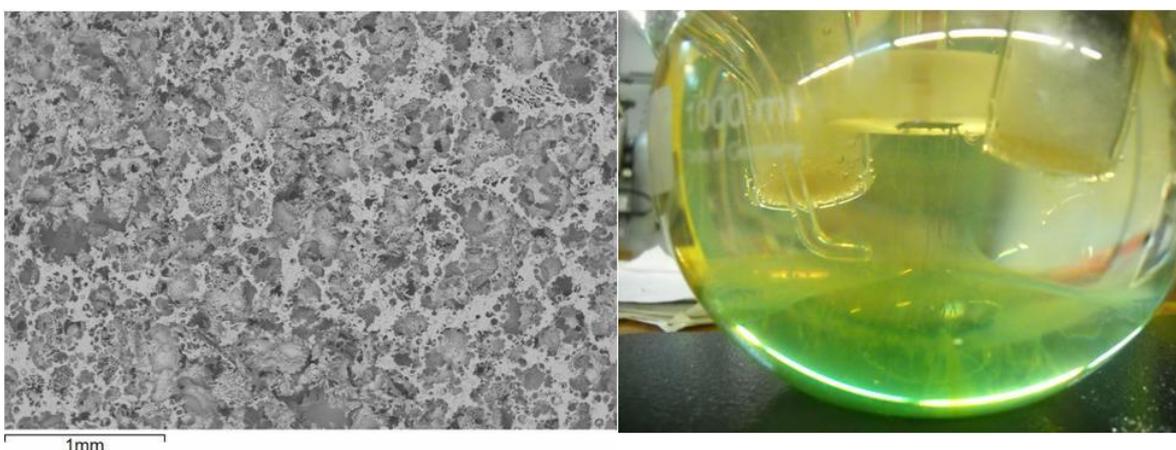


Figura 4.20: (a) superficie del metallo durante la dissoluzione; (b) soluzione al termine della prova di dissoluzione. Condizioni 1500 mA/cm², 2M NaCl.



Figura 4.21: (a) superficie del metallo durante la dissoluzione; (b) soluzione al termine della prova di dissoluzione. Condizioni 1500 mA/cm², 2M NaCl+0.05M EDTA

La superficie del provino dissolto in 2M NaCl è quella tipica della corrosione localizzata, mentre in presenza di EDTA si osservano sia zone di corrosione localizzata che zone di dissoluzione generalizzata. Ciò prova che per l'acciaio AISI 304 la dissoluzione in soluzione 2M NaCl+0.05M EDTA avviene attraverso i meccanismi 2 e 3 di figura 4.3. La formazione di $(\text{CrEDTA})^-$ è confermata dal colore violetto della soluzione in figura 4.21

Capitolo 5-La rimozione del Can

Nel capitolo 4 si è visto che sia la soluzione 2M NaCl che la soluzione 2M NaCL+0.05M EDTA sono idonee alla dissoluzione dell'acciaio inox AISI 304.

Nel presente capitolo vengono descritti i risultati delle prove di dissoluzione applicate ad un campione contenente l'interfaccia CAN-Hippato. Le prove di dissoluzione sono state eseguite in condizioni stagnanti, per evitare la formazione di Cr(IV). La cella elettrochimica è schematicamente riportata in figura 5.1.

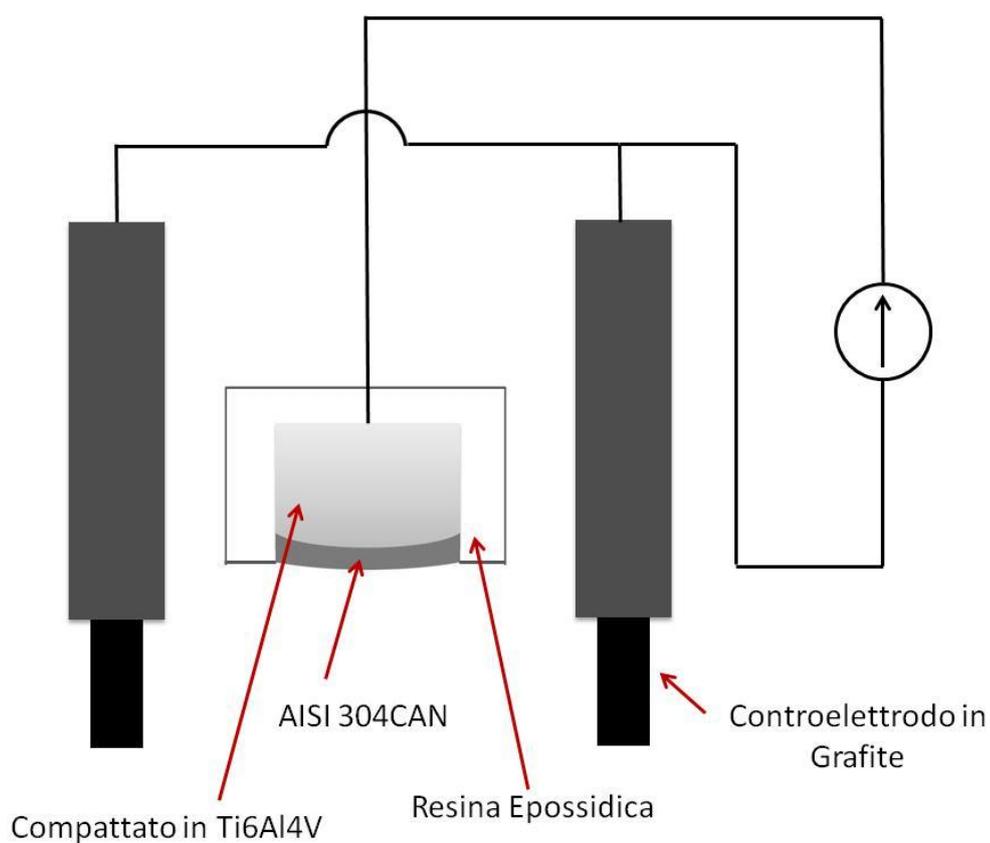


Figura 5.1: Cella elettrochimica utilizzata nella dissoluzione del Can.

5.1 Risultati sperimentali

Per verificare la selettività del processo di dissoluzione le prove di polarizzazione potenziometrica sono state condotte anche su campioni di compattato in Ti6Al4V, il confronto con l'acciaio AISI 304 è riportato in figura 5.2. Si osserva che ai potenziali per i quali l'acciaio ha un comportamento attivo il titanio è invece perfettamente passivo. Sia la soluzione 2M NaCl che la soluzione 2M NaCl+0.05M EDTA non sono in grado di attaccare il Ti6Al4V.

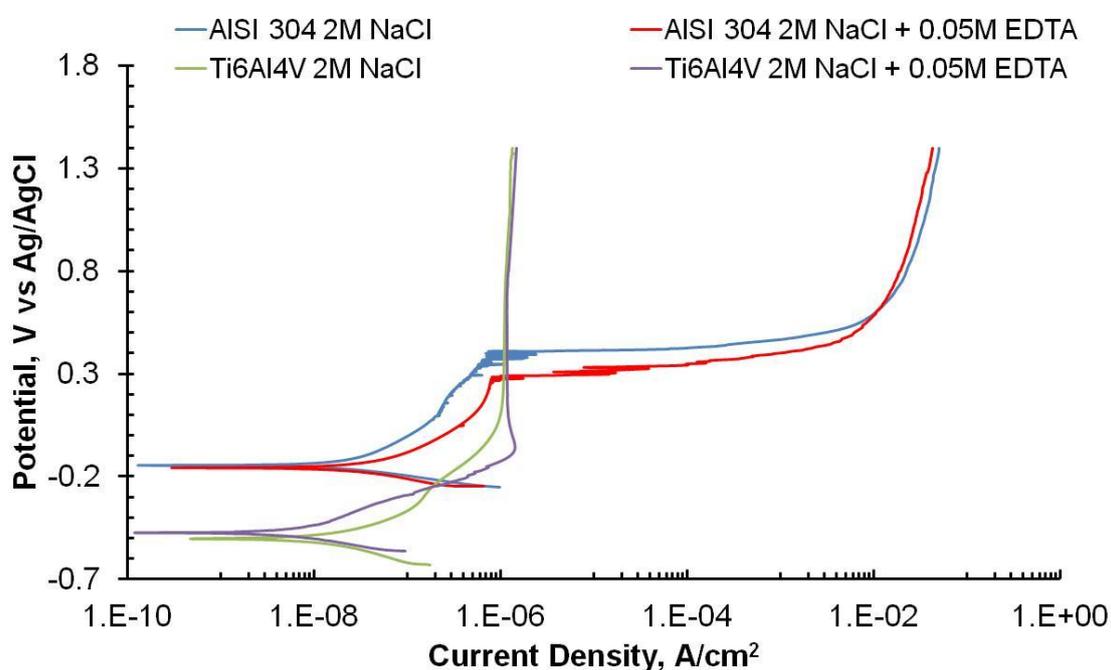


Figura 5.2: Confronto tra le curve potenziometriche dell'acciaio AISI 304 ed il compattato in Ti6Al4V

La selettività del processo è messa ancora meglio in evidenza dalle prove di dissoluzione riportate in figura 5.3. Si osserva che il potenziale ad un certo tempo subisce un brusco innalzamento e si inizia a produrre ossigeno sulla superficie del campione secondo la reazione:



Il gas che si produce forma un velo isolante sulla superficie e blocca la dissoluzione.

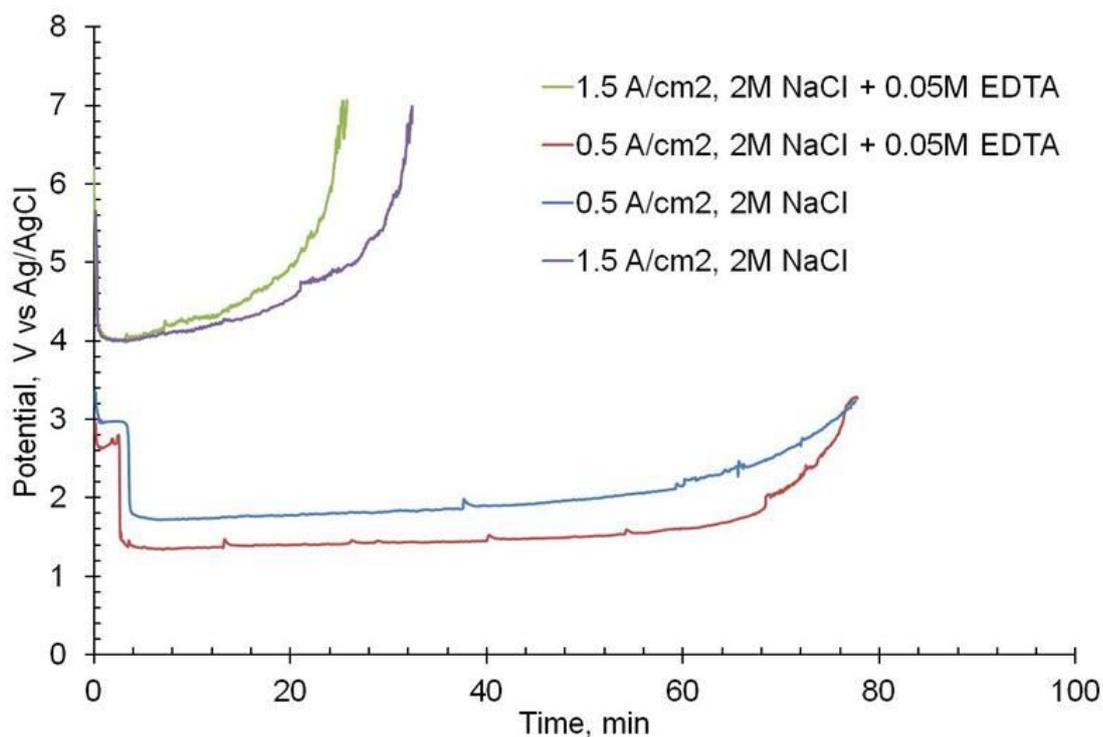


Figura 5.3: Andamento del potenziale in funzione del tempo per la dissoluzione del Zn

La reazione 5.1 si realizza quando la soluzione si viene a contatto con composti che non è in grado di dissolvere, per capire fin dove si sia spinto il processo le superfici dei campioni al termine della dissoluzione sono state analizzate mediante il SEM ed è stata condotta una microanalisi mediante spettroscopia EDS.

Per meglio comprendere i risultati si riportano, per maggiore chiarezza, la figura 3.5 e la tabella 3.3 del capitolo relativo all'analisi del manufatto.

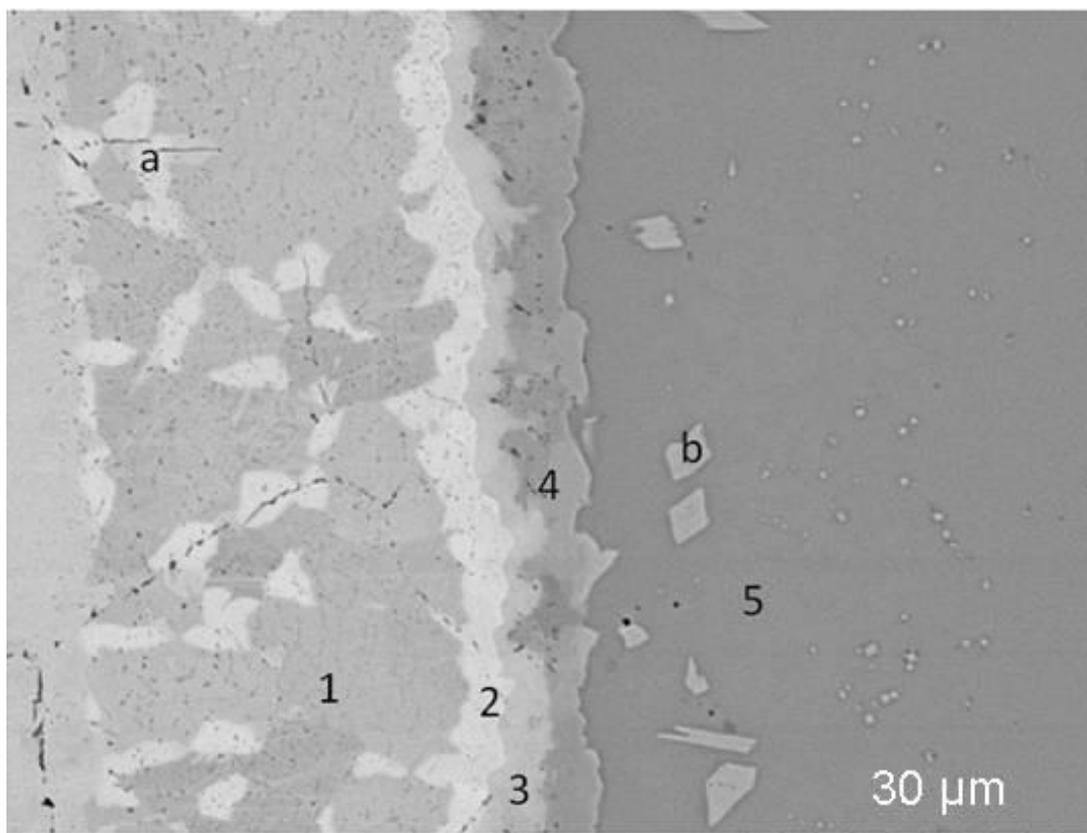


Figura 3.5: Dettaglio interfaccia AISI304-Ti6Al4V, con in evidenza le diverse zone e i precipitati, non etched.

Zone	Fe	Cr	Ni	Ti	Al	Matched by
1	63.28	28.08	4.81	3.83		σ phase
2	61.44	24.20	4.62	9.73		χ phase
3	43.13	13.69	3.90	37.87	1.77	λ + FeTi
4	27.94	3.86	6.01	59.04	3.15	Ti_2Ni + (Fe,Ni)Ti + β -Ti
5	13.20-4.10	3.10-1.10	1.65-1.30	66.70-78.80	8.91-12.50	β -Ti + FeTi
a	58.89	24.99	6.04	10.08		χ phase
b	22.3	2.37	8.51	63.85	2.98	Ti_2Ni + (Fe,Ni)Ti + β -Ti

Tabella 3.3: Composizione delle diverse zone e relativa interpretazione

La composizione della superficie alla fine della dissoluzione in soluzione 2M NaCl è riportata in figura 5.4 con relativo spettro EDS, la composizione è compatibile con quella della zona 3.

In presenza di EDTA (figura 5.5) si ha invece una composizione prossima a quella del bulk del compattato. Quindi la dissoluzione elettrochimica in soluzione 2M

NaCl+0.05M EDTA consente di rimuovere non solo il Can in AISI 304 ma anche tutti gli intermetallici che si sono generati durante il processo di compattazione.

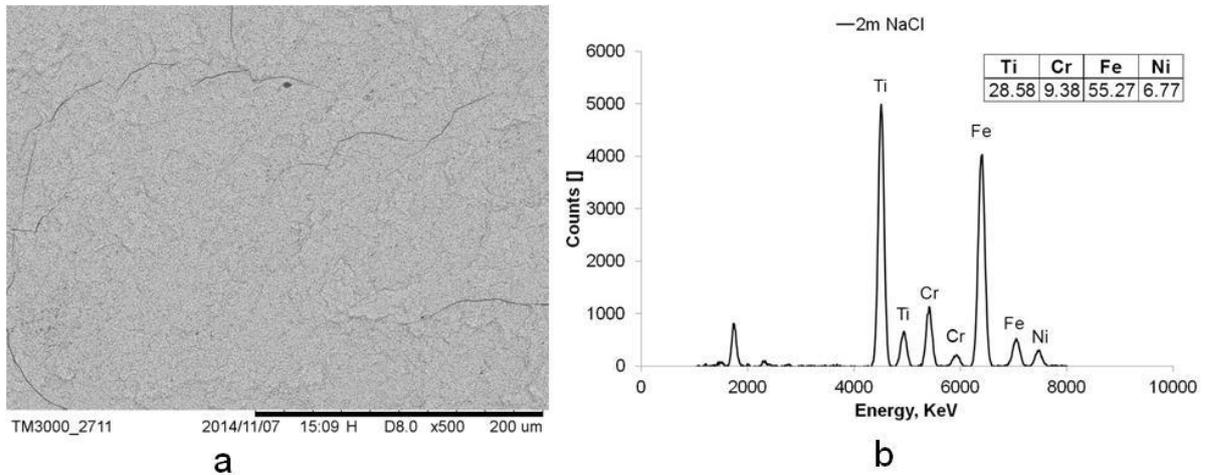


Figura 5.4: (a) Superficie del provino al termine della dissoluzione in 2M NaCl; (b) spettro EDS e relativa composizione

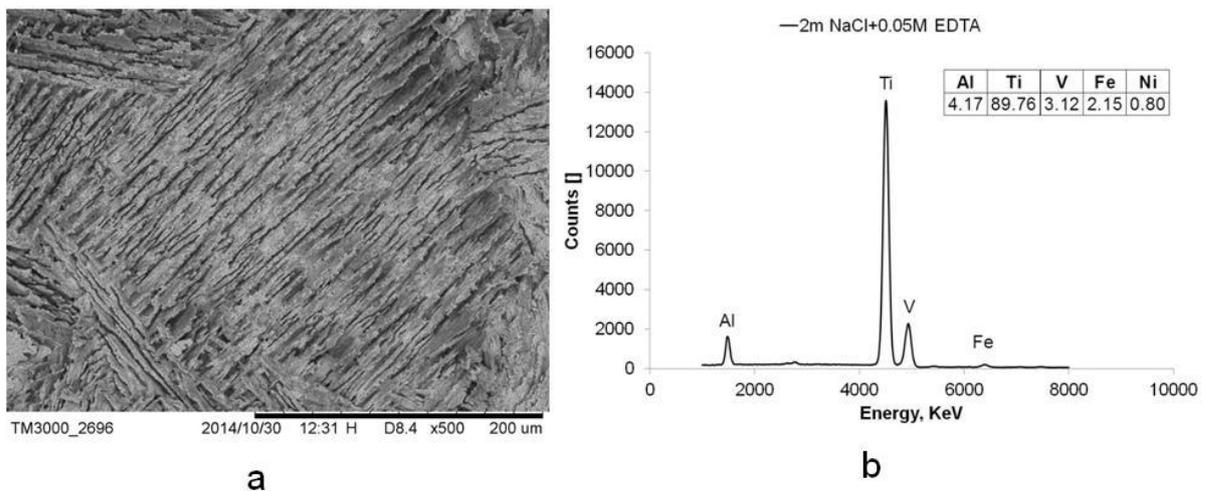
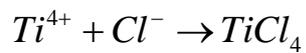
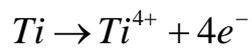


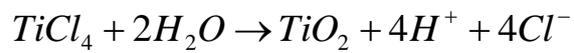
Figura 5.5: (a) Superficie del provino al termine della dissoluzione in 2M NaCl+0.05M EDTA; (b) spettro EDS e relativa composizione

La spiegazione ai risultati sperimentali descritti risiede, probabilmente, nella facilità con cui l'EDTA forma composti altamente stabili in soluzione acquosa con Fe, Cr e Ni, mentre, sempre in soluzione acquosa, non esistono composti stabili tra EDTA e Ti. La rimozione degli intermetallici ad elevato contenuto di Ti è verosimilmente una sorta di processo di dealligazione selettiva in cui L'EDTA asporta dai suddetti composti gli elementi con cui è affine generando strutture fortemente indebolite che

si dissolvono. I cloruri da soli invece non sono, in base ai risultati sperimentali, in grado di attaccare gli intermetallici ricchi in titanio. Bisogna ricordare che la dissoluzione dell'acciaio AISI 304 da parte dei cloruri avviene attraverso un meccanismo di corrosione localizzata in cui i cloruri impediscono la formazione di un film protettivo stabile. La presenza di Ti a certi livelli di concentrazione, porta alla formazione di un film protettivo stabile in cui è presente TiO_2 e addirittura i cloruri ne possono favorire la formazione attraverso il seguente meccanismo:



(5.2)



Conclusioni

I risultati sperimentali descritti ed interpretati in questo lavoro hanno evidenziato la possibilità che accoppiando la tecnologia del Can Hipping con la dissoluzione elettrochimica è possibile realizzare una vera tecnologia 'Near Net Shape' per un manufatto in titanio.

La dissoluzione elettrochimica degli acciai risulta migliorata dall'aggiunta di EDTA che forma con i cationi metallici derivanti dall'ossidazione composti estremamente stabili e solubili.

Sono stati chiariti alcuni aspetti relativi ai meccanismi di dissoluzione:

- L'acciaio ferritico DC04 in soluzioni di soli cloruri si dissolve formando composti solidi incoerenti noti come Green Rust. Le condizioni di flusso migliorano la qualità del processo impedendo ai solidi di accumularsi sulla superficie e di creare forti sovratensioni. La presenza in soluzione di EDTA aggiunge un ulteriore meccanismo di dissoluzione accanto a quello che prevede la formazione di Green Rust.
- La dissoluzione dell'acciaio AISI 304 procede, in soluzioni di soli cloruri, attraverso un meccanismo di corrosione localizzata il cui innesco è sfavorito dalla presenza di flusso. Anche in questo caso la presenza di EDTA aggiunge, in parallelo alla corrosione localizzata, un altro meccanismo di dissoluzione.
- I soli cloruri non sono in grado di rimuovere completamente il CAN a causa della presenza di intermetallici ricchi in Ti, con l'aggiunta di EDTA è invece possibile rimuovere completamente i suddetti intermetallici, probabilmente attraverso un meccanismo di dealligazione selettiva nei confronti di Fe, Ni e Cr.

I risultati colti assumono poi ancor maggior rilievo se letti nell'ottica industriale, avendo realizzato un processo di rimozione del can capace di:

- Dissolvere vari tipi di contenitori di acciaio: il che equivale ad avere la libertà di poter scegliere vari tipi di acciaio e non essere vincolati ad uno solo;
- Dissolvere tutte le interfacce che si generano durante il processo: il che equivale a non dover necessariamente sapere in anticipo lo spessore del

contenitore da rimuovere meccanicamente, dal momento che è stato dimostrato che lo spessore da rimuovere è differente dallo spessore iniziale del can.

- Procedere in maniera simultanea sull'intera superficie del manufatto compattato, indipendentemente dalla complessità geometrica dello stesso: il che equivale a poter effettivamente realizzare semilavorati 'Near Net Shape'.
- Procedere ad una lavorazione di rimozione del can in maniera assolutamente stand-alone, senza dover presidiare la stazione di lavoro, senza dover provvedere a fissare il semilavorato sul centro di lavoro, senza dover compilare un programma di lavoro per ciascun manufatto, con la certezza che la rimozione si arresta comunque da sola quando affiora il bulk del manufatto hippato.

Per contro occorre che l'azienda si doti di vasche con i bagni e che i propri operai siano formati sulla nuova tecnologia, imparino a maneggiare sostanze chimiche (anche se non pericolose, come visto) e che soprattutto l'azienda impari a gestire i residui delle lavorazioni.

Riferimenti bibliografici

Boyer Rodney, Welsch Gerard, Collings E. W., Material Properties handbook: Titanium Alloys. ASM International 2007.

Michele Monno, Barbara Previtali, Matteo Strano. Tecnologia Meccanica le Lavorazioni non Convenzionali. CittaStudi Edizioni 2012.

Filippo Gabrielli, Rosolino Ippolito, Fabrizio Micari. Analisi e Tecnologia delle Lavorazioni Meccaniche-Seconda Edizione. McGraw-Hill 2012.

Murray J L, Bulletin of Alloy Phase Diagrams, Vol. 2, No 3, 1981

G. Lutjering, J.C. Williams. Titanium. Springer-Verlag Berlin Heidelberg: 2003. Kindle Edition

Vittek J M, David S A, The Sigma Phase Transformation in Austenitic Stainless Steels, Welding Research Supplement, April 1986

Materials Science International Team, MSIT®, and V. Ivanchenko, T.Pryadko: Chromium–Iron–Titanium. Effenberg Günter, Ilyenko Svitlana (ed.). SpringerMaterials - The Landolt-Börnstein Database. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008.

A Blachowski, J Ciesalak, S M Dubiel, B Sepiol, Effect of titanium on the kinetics of the σ -phase formation in a coarse-grained Fe-Cr alloy, Intermetallics 8 (2000) 963-966

A Blachowski, J Ciesalak, S M Dubiel, J Zukrowski, Effect of titanium on the kinetics of the σ -phase formation in a small grain Fe–Cr alloy, Journal of Alloys and Compounds 308 (2000) 189–192

D.M. Escriba, E. Materna-Morris, R.L. Plauta, A.F. Padilha, Chi-phase precipitation in a duplex stainless steel, Materials Characterization 60 (2009) 1214 1219.

B. Alemán, I. Gutiérrez, J. J. Urcola. Interface microstructure in diffusion bonding of titanium alloys to stainless steel and low alloy steels, *Material Science and Technology* August 1993 Vol. 9 633-641.

K. Bhanumurthy, G. B. Kale. Reactive diffusion between titanium and stainless steel, *Journal of Materials Science Letters* 12 (1993) 1879-1881

P. Riani, G. Cacciamani, Y. Thebaut, J. Lacaze. Phase equilibria and phase transformations in the Ti-rich corner of the Fe-Ni-Ti system, *Intermetallics* 14 (2006) 1226-1230

M. Palm, J. Lacaze, Assessment of the Al-Fe-Ti system, *Intermetallics* 14 (2006) 1291-1303.

M. Datta, D. Landolt. On the role of mass transport in the high rate dissolution of iron and nickel. *Electrochimica Acta*, 1984 (25) -1255-1262

A. R. Mount, P. S. Howarth, and D. Clifton. The Electrochemical Machining Characteristics of Stainless Steels. *Journal of The Electrochemical Society*, 150 (3) D63-D69 (2003)

A. Kocijan, I. Milosev. The influence of complexing agents and proteins on the corrosion of stainless steel and their metal components. *Journal of Material Science: Material in Medicine*, 14 (2003) 69-77.

Chen Hui, Wang Yu-Kui, Wang Zhen-Long and Zhao Wan-Sheng. Effects of Complexing Agent on Electrochemical Micro Machining of Stainless Steel. *American Journal of Nanotechnology* 2 (1): 100-105, 2011.

I. Milosev. Effect of complexing agents on the electrochemical behaviour of orthopaedic stainless steel in physiological solution. *Journal of Applied Electrochemistry* 32: 311–320, 2002.

N.J. Laycock, R.C. Newman, Localised dissolution kinetics, salt films and pitting potentials, *Corrosion Science* Volume 39, Issues 10–11, October–November 1997, Pages 1771-1790.

PH. Refait, M. Abdelmoula, J.-M.R. Genin, Mechanisms of formation and structure of green rust one in aqueous corrosion of iron in the presence of chloride ions. *Corrosion Science*, Volume 40, Issue 9, September 1998, Pages 1547-1560

C.-O.A Olsson, D Landolt, Passive films on stainless steels—chemistry, structure and growth, *Electrochimica Acta*, Volume 48, Issue 9, 20 April 2003, Pages 1093-1104

S.M. Abd El-Haleem, S. Abd El-Wanees, Chloride induced pitting corrosion of nickel in alkaline solutions and its inhibition by organic amines, *Materials Chemistry and Physics*, Volume 128, Issue 3, 15 August 2011, Pages 418-426

L. Freire, M.A. Catarino, M.I. Godinho, M.J. Ferreira, M.G.S. Ferreira, A.M.P. Simões, M.F. Montemor, Electrochemical and analytical investigation of passive films formed on stainless steels in alkaline media, *Cement and Concrete Composites*, Volume 34, Issue 9, October 2012, Pages 1075-1081

J R Galvele, Transport processes and the mechanism of pitting of metals, *Journal of Electrochemical Society*, 1976, vol 23, No 4, pp 464-474