

III MEETING SUL TITANIO

Organizzato dalla Ginatta

5 Novembre 1987

Sala dei 500

Unione Industriale di Torino

GTT

GINATTA TORINO TITANIUM

I N D I C E
(testi registrati)

- Ing. M.V. Ginatta (EMG)
Introduzione al Convegno
- F.H. Froes (U.S. Airforce)
Advances in Titanium Technology
- Ing. G. Orsello (EMG)
Industrial plant for the production of electrolytic
Titanium, Ginatta technology
- Prof. A. Conte (ENEA)
Il Programma di Promozione Industriale dell'Enea nel
Settore del Titanio
- Dr. E. Debernardi (EMG)
Nuove Applicazioni del Titanio
- Dr. D. Engels (Heraeus Elektroden)
Use of Titanium in Industrial Chemistry and Electrochemi-
stry
- Dr. S. Abis (EMG)
Metallurgia Fisica delle Leghe di Titanio
- Dr. E. Weingaertner (Leybold Heraeus)
Titanium Melting
- Capitano G. Zennaro (Aeronautica Militare)
Comportamento Superficiale di Leghe di Titanio in
Soluzioni Concentrate di H_3PO_4
- Colonnello N. Panicucci (Marina Militare Italiana)
Il Titanio in Ambiente Marino
- Prof. P. Appendino (Politecnico di Torino)
Compositi a Matrice Metallica Titanio
- Dr. A. Turri (Costruzioni Aeronautiche Agusta)
Applicazioni Elicotteristiche del Titanio
- Ing. P. Gianquinto (Ansaldo)
Messa a punto di procedimenti di Mandrinatura e Saldatura
per Giunzioni Titanio-Titanio Tubo-Piastra Tubiera per
Condensatori di Centrali Termiche di Potenza
- Dott. F. Denicolai (Centro Traumatologico Ortopedico - To)
Impiego del Titanio in Chirurgia Ortopedica
- Dr. D. Thomas (RMI)
Titanium Design and Fabrication

Ing. M.V. Ginatta
Elettrochimica Marco Ginatta
INTRODUZIONE

Signore e Signori,
apriamo il III Meeting sul Titanio dando il benvenuto a tutti voi che così gentilmente siete venuti a parlare ed ascoltare di Titanio...

Questo metallo così utile ai nostri tempi, tecnicamente provato, di cui ci si può fidare nelle sue superlative prestazioni, ha solo bisogno di essere fatto conoscere per quello che veramente è:

metallo strutturale che ha il suo campo di utilizzo fra l'alluminio e l'acciaio.

Come sapete la ragione di questo nostro incontro annuale è quella di avere un'occasione per parlare con molti operatori dei vari settori industriali, di scambiare con voi informazioni tecnico-economiche per diffondere l'utilizzazione del Ti.

Durante il corso dell'anno il nostro lavoro di sviluppo si svolge regolarmente, ma è soprattutto in questa occasione che nascono nuove collaborazioni.

Infatti per poter utilizzare le nostre competenze di fornitori di metallo abbiamo bisogno che i tecnici delle industrie manifatturiere ci indichino le potenzialità dei propri settori, in cui loro sono gli esperti, per determinare insieme gli obiettivi che possiamo raggiungere.

La storia recente del Titanio ricalca l'esperienza passata prima dall'alluminio e poi dall'acciaio inossidabile. Possiamo ricordare gli anni in cui l'industria dell'inox si trovò a dover vendere grandi quantità di materiale in un mercato dove

l'inox era sconosciuto ai più; e allora fu creato un Istituto che svolgeva l'attività come quella che noi oggi stiamo facendo per il Titanio.

E' proprio il risultato di questa attività di sviluppo del mercato che ci dimostra che il Titanio ha i suoi campi di applicazione principali dove nessun altro materiale si comporta tecnicamente ed economicamente così bene.

Via via che cresce il numero delle applicazioni appare chiaro che i casi concorrenza diretta e quindi di spiazzamento di altri materiali è solo marginale e limitata.

Infatti più l'economia industriale si evolve e più c'è spazio per tutti i materiali; non solo ma è sempre più necessario disporre di nuove leghe per utilizzi via via più impegnativi.

Durante questa giornata avremo il piacere di sentire da numerosi esperti le novità industriali che dal Meeting dell'anno scorso sono venute alla luce.

Da parte nostra siamo consci che è nostro dovere confermarvi che il costo non è più un ostacolo alla diffusione del Ti, sia perché con i nostri impianti abbiamo ottenuto diminuzione di costo di produzione del grezzo, sia perché gli utilizzatori sono sempre più precisi nelle loro analisi comparative tecnico-economiche.

Permettetemi di ricordare che se si vuole paragonare il costo del Titanio con altri materiali è essenziale tenere conto dei seguenti quattro fattori:

- 1) La densità, il peso specifico del Titanio è relativamente basso, quindi, se paragonato agli acciai, a parità di peso comperato, il volume, la dimensione fisica disponibile, è quasi il doppio.

- 2) Se il paragone viene fatto con altri materiali strutturali, bisogna considerare le caratteristiche tecnologiche del Titanio, che essendo elevate, permettono un risparmio nel dimensionamento dei manufatti.
- 3) Il Titanio non richiede alcuna manutenzione, questo comporta sensibili risparmi nella gestione degli impianti.
- 4) La vita utile dei manufatti in Titanio è molto più lunga di quella di altri materiali, quindi il costo annuale per l'ammortamento è minore.

Tutte le esperienze fatte, i dati prodotti dall'industria più avanzata negli ultimi 30 anni sono oggi disponibili all'industria generale, per tutte le lavorazioni necessarie alla manifattura dei più vari prodotti finiti.

Desideriamo concludere sottolineando che il nostro impegno più importante dopo la riduzione del costo di produzione del grezzo è l'accorciamento dei termini di consegna dei semilavorati, fino ad avere consegne pronte da magazzino per tutti i formati di Ti e delle sue leghe.

Il nostro centro servizio Ti sta crescendo ed è sempre più in grado di far fronte alle richieste più varie, in tempi stretti.

Come vedete dal programma questa mattina ed oggi sentiremo le presentazioni degli ultimi sviluppi nei vari settori di impieghi da quelli commerciali di grande diffusione a quelli di nuova applicazione industriale a quelli più specifici per elevata tecnologia.

F.H. Froes

U.S. Airforce

ADVANCES IN TITANIUM TECHNOLOGY

Thank you for the kind introduction. My name is Sam Froes and I am from the AFWAL materials laboratory in Dayton, Ohio. Today I'm going to try to give you an overview of some of the most recent developments which have occurred particularly in the aerospace industry in Titanium technology.

I would like to talk about some of the advantages and disadvantages of Titanium, although I'm pleased to hear that cost is no longer a consideration, so I'll be able to eliminate almost half of my presentation. Areas which I'm going to cover, some of them in some detail, some in less detail, are reported in fig. 1. I might say for those of you in the audience who have not seen it that there is a publication put out by the Titanium Development Association, which perhaps, you can see here, which is called "Titanium Technology" which I edited with two other people. I believe there is a copy of this book in the hallway before you come into the auditorium. I think it's a good book, but of course I'm biased since I'm the editor and also the author of a number of articles in that book. If you want a copy, it can be ordered from the Titanium Development Association in Dayton Ohio (*).

Titanium does look very attractive in comparison with Steel. It also looks attractive compared with Aluminum and Magnesium when we look at the melting points, as Titanium melts at a much higher temperature (fig. 2). So Titanium has the advantage compared with Steel of low density, and compared with Magnesium and Aluminum of a high melting point, therefore a higher temperature at which it can be used. Also the crustal

(*) "Titanium Technology" edited by F. Froes and D. Eylon - TDA

abundance, that is the amount of Titanium which occurs in the surface of the earth, is quite high, which is one of the factors relating to the cost, but of course not the only one, since Titanium and Oxygen are very attracted to each other and it is difficult generally to get Titanium from its ore.

If we look at the effect of density on the total weight of a structure (fig. 3), a very important factor in the aerospace industry, then density directly gives you a reduction in weight as compared with strength and modulus which do not give this direct reduction in weight, so density is very important.

If we look at where Titanium is compared with some other materials (fig.4), both metallic materials and non-metallic, we can see that currently alloys like Aluminum are only useful up to perhaps 300 degrees Fahrenheit (300F) (like the 2219 alloy used on the leading edge of the Concorde wings), but there are developments there, rapid solidification in particular, which now allows to take Aluminum alloys to temperatures perhaps as high as 650 degrees Fahrenheit, lower density Aluminum alloys like the Aluminum - Lithium alloys which can be either Ingot Metallurgy alloys or again rapidly solidified alloys. There are also advances in the non-metals, both in the Thermoset resins and the Thermoplastic resins.

In advanced systems, in the United States and in other countries, like advanced fighters, (the ATF advanced tactical fighter) there will be a considerable percentage of these non-metals in use.

However Titanium is also showing advances which I will talk about today, both monolithic Titanium and Titanium Composites where we can now see the potential with using these materials beyond the conventional thousand degrees Fahrenheit, perhaps as high as thirteen degrees Fahrenheit and even higher. Even in composite airplanes we will see a lot of Titanium in a relative sense, because Titanium is very compatible with the composites:

it has a good coefficient of thermal expansion (CTE), it also can transmit loads very well from the composites to other locations in the system, and the other advantage of Titanium, compared with Aluminum, is that there is no Galvanic corrosion problem between the composites and Titanium (fig. 4bis). So even in an all-composites, a so-called all-composite airplane, we will still see perhaps as much as 20% Titanium, that will be more Titanium than for example in the F 16 where there is only 2 or 3%.

Looking beyond the airplanes, the United States Airforce and other countries throughout the world, including the Soviet Union, are looking to moving to space as quickly as possible. Here we are talking about such systems which are advanced beyond the Shuttle; systems which are able to fly into orbit, perform a mission, come back to earth, and then return on demand, that is immediately, into orbit. This would be a system like the National Aerospace Plane (NASP). An artist rendition of what that airplane might look like is shown in fig. 5 a and b. When my son saw this, he said: "That looks like a real fake to me, that looks like somebody made it out of a piece of paper and just stuck it up towards some kind of background". So he didn't like that one... he did like this one. This is what that system will really look like. It will be white heat on the nose and will be red heat along the rest of the surface as indicated in the picture. This is an artist rendition, of course, but those colours do correspond to the real temperatures on that vehicle. So the challenge is very great. We need a low density material and we also, at the same time, need something capable of high temperatures. So Titanium is obviously one of the preferred choices for this system.

I am allowed to do a small amount of advertising in this presentation, beyond talking about my book of course. Federal Express who always guaranteed to deliver parcels on time asked me to show their version of the NASP (fig. 6). Here it is and

they guaranteed that they would deliver a package from Torino to Tokyo now in twelve hours and it will only cost you \$2000 per kilo to have your parcel delivered... if you are lucky.

I am unable to talk about many more details of the National Aerospace Plane because there is a lot of secrecy attached to it and obviously it is a vehicle which not only can be a commercial vehicle, a so-called Orient Express, but also can of course perform a military mission. I was very surprised again to see one of my son's publications called "Popular Science" (fig. 7) which in the May edition of the last year contained many more details on the National Aerospace Plane than I am allowed to talk about. So I will have to complete my presentation on the National Aerospace Plane at this point but I would suggest that if you want many more details, as I said, than I am allowed to talk about, look in one of the magazines: "Popular Science".

In addition to the use of Titanium in airframes, there is also a lot of Titanium in an engine. Fig. 8 shows the advanced F 100 engine: it shows not the weight of Titanium which actually flies in the engine, but the amount of Titanium which is going into the engine as import weight. If we could replace the Nickel base materials with Titanium we could reduce the weight, and, as in the airframe, even more so than in the airframe, weight is very important in the engine.

For every pound in weight that you can save in the engine over the lifetime of the airplane it is worth about a thousand dollars. For every pound in weight saved in the engine, because of balancing effects, that is location of the centre of gravity of the aeroplane, you can save another five pounds in the airframe. So for one pound in weight saving in the engine, there is a total of six pounds weight saving, times perhaps a thousand vehicles in a fleet, and times however many pounds you can save. Very big numbers if you can replace Nickel with Titanium.

As I said, I am glad to hear that we no longer have a problem with the cost of Titanium because increased use of Titanium does provide many advantages and you can see some of those advantages shown here, and I no longer have to turn this over and show that the cost reduces the amount of Titanium that is used.

Fig. 9 reports data three years old, but they still demonstrate the fact that as we go from the pure Titanium-Oxide from rutile, particularly to melt products, because of the cost of Titanium production, the cost of Titanium forging, fabrication and the high cost of Titanium machining we get to a component having very high cost. So there is always the desire, by the people who are in charge of the cost of an aeroplane, to try to reduce the amount of Titanium whereas the people who design the aeroplane like to have as much Titanium as possible. Picture 10 shows the comparison between the amounts of Titanium used in early designs of three systems: a bomber, a fighter and a cargo aircraft in comparison with the final concepts. Where the performance of the vehicle is very important, it was impossible to reduce by any great amount, the amount of Titanium in the aircraft. In the less demanding application, that is in the cargo aircraft, then the amount was reduced by a factor of almost ten.

But still, the amount of Titanium being used, both in military applications, increases, although there are some questions now in the United States, for example what will happen beyond the end of the B 1 program, but as I said for the advanced tactical fighter it is likely that there will be perhaps as much as 20% Titanium.

The price of Titanium is coming down and fig. 11 shows the price per pound of Titanium over the last few years.

Moving on now to some of the technological areas, as I said, some of them I will discuss in detail, others I will just touch upon briefly.

The company who is organizing the meeting today is one of the leaders in terms of innovative processes for producing Titanium. Other details on that can be found in the book that I mentioned earlier. One process which we, at the United States Airforce, have been interested in, is the Albany-Titanium process (fig. 12).

It is a process in which fluorination is followed by a reduction in a Zinc-bath, by Aluminum, and finally a distillation step to produce a Titanium powder, or sponge, or even an alloy powder which does not contain the remnant Sodium or Magnesium salts that the Kroll or Hunter process do. It is still an experimental process, and only small amounts of material have been produced at this point.

Melting of Titanium is an area where a lot of work has been done in the last few years particularly because of the concern with defects, in particular the so-called Type-1 defect which is an alpha-stabilized defect (particularly stabilization with the elements Oxygen and Nitrogen) (fig. 13). Because of this, there has been a lot of attention paid to other techniques beyond the consumable electro-techniques including those shown in fig. 14 particularly Electron-beam and plasma-techniques although it is recognized that with either one of those techniques the melting of Titanium will be more expensive than with the Vacuum Arc Remelting technique.

There have been other techniques investigated such as Inductoslag sligh techniques developed at the Bureau of Mines in Albany, Oregon, and more recently commercialized by the Duriron Company in Dayton, Ohio. This technique probably being more applicable to small castings rather than the production of Ingots.

I will not cover welding or corrosion today but as I said those are also covered in the book that I mentioned earlier and which is available from the Titanium Development Association.

I would like to mention, however, the Beta-Titanium alloys, that is alloys which are sufficiently alloyed with certain additions to stabilize a body-centered cubic face rather than the hexagonal closed pack face.

At room temperature one major advantage of the body-centered cubic face is that because it is a cubic system there are many more slip systems which can be activated and therefore a lot more ductility in the material than in the conventional hexagonal closed pack material (Fig. 15).

Some of the alloys which have been developed over the last few years are shown in fig. 16 starting with the Beta 1 alloy, or 13-11-3, which was used extensively on the very high-flying and fast surveillance airplane, the SR 71.

There have been other alloys developed in this class however in more recent years which are much easier to work with than the 13-11-3 alloy; particularly the two alloys shown at the bottom, that is the 10-2-3 alloy, which is a forgeable alloy, or used mainly in forging applications, and the 15-3 alloy which seems to be more applicable to sheet applications, although this also would be relatively easy to forge.

I will go back to the high strength Beta-alloys a little later when I talk about rapid solidification, but now on the higher temperature alloys where the major use to date has been in the gas turbine engine (fig. 17).

What we are now trying to do is to develop alloys which take a jump forward in terms of the types of alloying condition, particularly techniques such as rapid solidification where we can get dispersion strengthened alloys, similar to some of the dispersion strengthened Nickel-based material, and dispersion strengthened Aluminum materials which I referred to earlier.

Also developments are coming in terms of being able to use some materials which in the past were considered too brittle to use, particularly things like the Titanium-Aluminides, perhaps

again in conjunction with rapid solidification and dispersion strengthening.

Some of the advances which have come in the high temperature use are shown in fig. 18, where the advanced Rolls Royce engine, the energy efficient engine RB 211/535 is reported the areas shaded show the areas in which the advanced alloy IMI 829 is used. It is in the second, third and four stages for the blades and four, five and six for the discs. This engine is being used, I believe, on some of the 757s.

We're also seeing advances in casting and fig. 19 shows some of the very complex shapes produced, used in the casting techniques, these, as you can tell from the top part of the viewgraph are components which were made by the Precision Castparts Co. in Portland, Oregon. Not only can aerospace parts be produced, but also parts such as the prosthesis shown in fig. 20. The advantage of Titanium, just as in the aerospace industry, is the light weight and the corrosion resistance. If you can use Titanium in this part rather than the conventional steel, the reduced amount of weight in the knee is sufficient to avoid the operation which is required on your ankle because of the increased weight of Steel, about five years after putting the material into the knee; so a big advantage, an advantage in terms of being able to do the operation to younger people is reached.

Not only are we in the free world, in the Western world, very interested in Titanium castings, but also of course in the Soviet Union there is a very advanced Titanium technology. They for example have a statue of Jurij Gagarin which is in Moscow and that statue is made out of a cast Titanium (fig. 21).

We've done a lot of work in trying to improve the mechanical properties of castings in addition to the shape-making capabilities which I showed you a little bit earlier. Fig. 22 shows, in summary form, some of the average fatigue curves for 6-4 alloy cast material both compared with base line material and various heat treatments, some of which use hydrogen as a

tempering alloying element, the so-called thermochemical processing.

I would now like to turn to Powder Metallurgy and here I would like to briefly discuss, but only briefly, the blended elemental approach which is a little more conventional, spend a little more time on prealloyed and then some time on the rapid solidification approach.

Blended elemental (fig. 23) is an approach in which normally, as I mentioned earlier, we have chlorides present and these chlorides generally have led to a degradation in the mechanical properties, particularly initiation related properties such as fatigue. The problem there is that, as you can see from the photo micrographs in fig. 24, particularly on the left, the salt which is present also has voids associated with it which gives it a degrading fatigue. However, again, using innovative treatments, and this is work again from my laboratory, we've been able to improve the mechanical properties.

Next picture (25) shows the effect of baseline material and beyond that the BUS (Broken Up Structure) treatment which is a long-time Alpha-Beta heat treatment in which the continuous layers of Alpha Beta are broken up, so to a broken-up structure, a Bus structure and also the use of Hydrogen as a temporary alloying element, that is the HDH process (Hydride de-hydride process) again refining the microstructure and giving an improvement in the mechanical properties.

The current status of blended elemental approach is that many parts have been made for non-critical, non-fatigue related parts: for advanced to occur in this technique, particularly for using critical parts, we must make use of salt-free sponge, unless it is possible using techniques such as Hydride de-Hydride; the levels of salt which are required are less than a hundred parts per million.

In the field of pre-alloying, we have the alloying elements present in the material already; the powder is produced by a number of techniques, as atomization, which can include the

PREP-process (Plasma Rotating Electrode Process). Here the mechanical properties are very close, or even exceed those of conventional material, fatigue crack growth rate, which is shown in fig. 26, where the fatigue crack growth rate is the same as Ingot material with the same type of microstructure.

We do have concerns always with powder and that is, if there are contaminants present, then the mechanical properties, particularly initiation related properties, will be degraded. If we however eliminate all of those contaminant particles, then the Powder metallurgy material has properties which are as good as, or perhaps slightly better, than the convention material. By modifying the microstructure, as I've already described for cast material and blended elemental material, we can again improve the mechanical properties. Moreover it is possible to make very complicated shapes using the Ceramic mold process developed by Crucible Steel.

It is always a big question what will happen when you produce a part using a new technique like the powder technique: will it be accepted? It is interesting that for example, for a certain helicopter part produced by MBB in Munich, that when they were able to produce the powder part with the cost reduction of 40%, they went to the forging company and said: "we no longer want your forged part" and the forging company said: "That is amazing! Yesterday we had a major breakthrough and we're now able to produce that part with a cost reduction of 50%". So they did not achieve their objective of using the powder part, but they did get a big cost reduction.

Rapid solidification; here we are cooling the material very quickly from the liquid state to the solid state and you could define this in terms of a cooling rate; but more importantly I think it is to realize that, by using this technique, you are able to do things with the microstructure and the phases which are present, which are not possible by conventional techniques (fig. 27). I do not have time to go over all of the various attributes of rapid solidification, but as I said some of them have the capability close to net shapes and also improvements in the microstructure.

We have used the Titanium-6 Aluminum-4 Vanadium alloy for many years and stretched its capabilities to a maximum. In the United States it is called the "work horse alloy" (fig. 28) and that is the reason for showing the horse along with the name of the alloy.

What we are trying to do in Titanium, with rapid solidification, is improve the properties by these kinds of levels. Fig. 29 shows some of the advantages we're looking for, using rapid solidification. We would like to be able to improve the temperature capability of Titanium by as much as 300 degrees Fahrenheit. This would be in conventional, terminal type of Titanium alloys, alloys beyond the alloy 829 and 834 where we disperse and strengthen the alloys using additions such as rare earth oxides, rare earth sulphides or also the metalloys Carbon and Boron and Silicon perhaps.

I've talked about the strength of Titanium alloys; using the rapid solidification approach, we're able to produce some alloys which are not possible using conventional melting techniques, because of the very high amount of segregation which occurs with the conventional processing. It would also be nice to reduce the density of Titanium alloys as I demonstrated very early on today, density like no other mechanical property reduces the weight of a component. We get a direct reduction in the weight when we reduce the density and if we keep everything else the same. So density is a very big attraction. I've shown in fig. 30 a density reduction of 40% which would take Titanium down to the density of Aluminum. That would be a very attractive Titanium alloy. I see one or two people in the audience shaking their heads thinking that that is impossible. I will show you at least, the alloy which is capable of demonstrating those characteristics. The making of that alloys is however a challenge.

There have been some advances in the production of Titanium powder and next picture (31) shows a process which has been developed under United States Airforce's funding, at the

Crucible Steel Company in Pittsburg, Pennsylvania in which they are gas atomizing Titanium. This is a challenge, because Titanium, as I think most people in the audience today know, is a very reactive material in the liquid state. However, using material such as Tantalum and Tungsten, they are able to produce, at least at this point, experimental amounts of gas atomized material, perhaps a kilogram or two kilograms. They are hoping to scale that up very soon to amounts about ten times higher than that. Gas atomization is a much less expensive process than for example the PREP process (the Plasma Rotating Electrode Process) in which a precision ground electrode must be produced and then using that electrode, powder is produced. The number that we heard from Peter Roberts of Nuclear Metals at the Aerospace Conference which was held in Luzern, Switzerland earlier this week, was that even starting from the precision ground bar, the cost of the powder would be another fifteen dollars per pound beyond the import weight.

Using the rapid solidification technique, we are able, as I have already mentioned, to get rare earth dispersoids into the Titanium alloys and fig. 32 shows thin foil electromicrographs of two such types of dispersoids. One, an Erbia, that is Erbium Oxide dispersion, second, Cerium/Sulphide and as you can see the particles are stalled very small even after a relatively high temperature exposure: 1600 degrees Fahrenheit for about two to four hours.

What we are able to do with these alloys is to get improved creep-resistance, and next picture (33) shows the creep-performance at 1200 degrees Fahrenheit under a stress of 20 KSI; it is plotted as percentage creep against time in comparison with the beta treated 6242 S alloy, which is the highest temperature Titanium alloy used in the United States. You can see that the amount of creep which occurs in any certain amount of time is less in these dispersion strengthened alloys than it is in the conventional alloy. So it offers the potential for using

Titanium to higher temperatures in applications such as a jet engine. If we can develop a 1300 Fahrenheit Titanium alloy using these dispersion strengthening techniques, then it is possible in advanced engines such as the AFE, (Advanced Fighter Engine) which would be the propulsion system for the ATF (Advanced Tactible Fighter) to reduce the weight considerably by perhaps as much as three hundred pounds.

I talked about the Inter-metallics. Picture 34 shows the phase diagram for Titanium with increased amounts of Aluminum showing the two intermetallics that are of most interest to us. The Ti_3Al or Alpha 2 (α_2) and the $TiAl$ (..) or Gamma intermetallic. The Ti_3Al or Alpha 2 behaves like a metal, we can do alloying, we can add things like Niobium to that to produce greater ductility. A much more of a challenge, however, is the Gamma alloy which doesn't seem to know whether it is a metal or perhaps behaves more like a ceramic material. So there the challenge is much greater. But we have been able to make advances again using things like rapid solidification; fig 35 shows melt spun (which is a ribbon of molten metal which is solidified on a wheel). Ti_3Al with 0.6 atomic percent Erbium, allowing a fine dispersion of second phase particles, dispersion which will give us improved creep performance even after a very high temperature HIPping operation, that is 850°C.

Turning now to high strength alloys there have been advances in the use of high strength alloys, particularly on the systems like the 757 shown in picture 36. There were plans to try to get the 1023 alloy into the landing gear beam, (fig. 37) however at that time, it was the time about around 1980/81 where there was a great shortage of Titanium, so unfortunately that alloy was not used in that application. But the landing gear is a very attractive application for high strength Titanium alloys. Fig. 38 shows the percentage of the total weight which is occupied by the landing gear in various advanced systems in the United States. You can see that the

average percentage of the total weight of the landing gear compared with the total weight of the aircraft is about 14%. If we can replace Steel with the much less dense Titanium then we will save a lot of material, a lot of weight in the aircraft.

One of the alloys we have been looking at experimentally, is an alloy containing five weight percent Iron. As a lot of you know, Iron is a very difficult material to add to Titanium at these kinds of levels because it segregates; using the powder approach we're able to avoid this segregation.

Metal matrix composites, an area of great payoff, but an area which has been a challenge over the years. I do not have time to go into this in any great amount of detail but just to mention that both with the conventional Titanium alloys and with the intermetallic alloys, use of things like Silicon Carbide in titanium can improve the modulus and perhaps, by very judicious use, can also improve the lifetime of these materials in terms of providing a region which will cause cracks to divert rather than to propagate through the material.

Other advances which I will talk about just in one figure, is superplastic forming and diffusion bonding, a technique particularly applicable of course to sheet metal parts. Fig. 39 shows a B1B bomber, the version which is actually being built; the present door and a redesigned door using the superplastic forming and diffusion bonding techniques. The cost savings and the weight savings have been quite significant.

Isothermal forging, a technique which allows us to get close to net shape and to use Titanium so that we're able to do some of the things that I mentioned right at the beginning of the presentation, that is reduce the amount of Titanium which is used and also reduce the amount of machining which is required. In using that technique, it is possible to reduce the costs of components as shown in fig. 40 and 41, for a typical part

using, as I said, the conventional and isothermal forging techniques.

I would like to finish by saying that I hope that I have been able to present to you today some of the areas where Titanium technology is advancing. The Aluminum alloys and organic composites are not sitting still; there are many advances. Aluminum alloys which are usable, as I said, to perhaps as high as 650 degrees Fahrenheit with strengths as high as perhaps 80 or 90 KSI and with used density particularly Lithium additions same kinds of advances with organic composites. I have chosen the areas more interesting in my opinion, but everybody is entitled to his own selection of the areas which might see the biggest advances over the next few years. Thank you.

QUESTIONS:

1. Does Mr. Froes foresee any potential for mechanical alloying of Titanium powders.

The answer is very definitely: yes. In a presentation of this sort I of course have to cover many items very quickly which I did today, but certainly mechanical alloying is one of the areas where I see a lot of potential and in fact already at my laboratory we are doing some work, for example on Titanium, mechanically alloyed with additions such as Nickel and Copper which have very deep defects, which means that they are very susceptible to production of amorphous phases. We're working in those alloys, we are also working with alloys which I had mentioned earlier, which are difficult to alloy with Titanium conventionally such as Lithium and Magnesium to try to reduce the density. So, yes I do see mechanical alloying being an area very fruitful for further exploration in the Titanium system, not only for conventional types of microstructural development using the mechanical alloying approach such as in the ODS, the Oxygen dispersion strength and Nickel based materials, but also as I've emphasized, in terms of producing amorphous materials

which perhaps might have some application, but structural applications will not be usable directly but after producing the amorphous state and then crystallizing material, they hopefully will have mechanical properties at reduced density levels which are usable.

2. I think one of the things that we will have to be concerned about when we develop some of these hopefully new and higher temperature materials are that we're going to have to coat the surface. My approach there is: let's develop the alloys first, see if we can get improved alloys, then we address the question of how do we coat the materials. I'm unwilling to stop my research in developing improved alloys because there is a possibility that we may not have good coatings. I think that using an American expression we will cross that bridge when we get to it although of course, we are doing some preliminary work looking at coatings also. Good question.

PRESENTATION OUTLINE

- CONCENTRATE ON AEROSPACE USE
 - ADVANTAGES
 - DISADVANTAGES

- DISCUSS ASPECTS OF TITANIUM TECHNOLOGY
 - EXTRACTION *
 - MELTING *
 - WELDING
 - CORROSION
 - BETA/HIGH-STRENGTH ALLOYS *
 - HIGH TEMPERATURE ALLOYS
 - CASTINGS *
 - PM/RST *
 - MMC
 - SPF/DB AND ISOFORMING

- FUTURE PROSPECTS

Fig. 1

Material Temperature Limits

MATERIAL SYSTEM	TEMPERATURE (°F)	
	CURRENT	ESTIMATED POTENTIAL (19)
CONVENTIONAL 2000 7000	250 - 300 180	250 - 300 180
ALUMINUM - LITHIUM	250 - 275	275 - 325
HIGH TEMP ALUMINIUM	350 - 550	450 - 650
ALUMINIUM MMC	N/A	450 - 650
TITANIUM ALLOYS	700 - 900	1100 - 1300
TITANIUM MMC	700 - 900	1100 - 1300
THERMOSET RESINS EPOXY BISMALEIMIDE POLYIMIDE	250 - 275 350 - 375 500 - 550	250 - 275 400 - 450 500 - 550
THERMOPLASTIC RESINS PEEK ULTIEM TORLON FUTURE DEVELOPMENT	250 300 450	400 300 450 500 - 550

15

1 FIRST TEMPERATURE - LONG TERM
SECOND TEMPERATURE - SHORT TERM

Fig. 2

1984 PRICES FOR TITANIUM PRODUCTS

<u>PRODUCT</u>	<u>DOLLAR PRICE^a</u>
RUTILE (TiO ₂)	0.20-0.25
TICL ₄ (TiCl ₄)	2.00-2.20
SPONGE	3.00-4.25
INGOT	4.35-5.25
PREALLOYED POWDER	35.00
MILL PRODUCTS	
SHEET	15-30
FOIL	175
FORGINGS	9-12
PLATE	8-14
COMPONENTS	
CASTINGS	40-200
FORGINGS	100-300
SHEET METAL	35-100

^a Per pound of titanium

Fig. 3

AIRFRAME WEIGHT PERCENTAGE OF TITANIUM

<u>SYSTEM</u>	<u>EARLY DESIGN</u>	<u>FINAL CONCEPT</u>
B1 (BOMBER)	42	22
F15 (FIGHTER)	50	34
C5 (CARGO)	24	3

Fig. 4

TITANIUM INDUSTRY PRICE LEVELS U.S. ESTIMATED AVERAGES

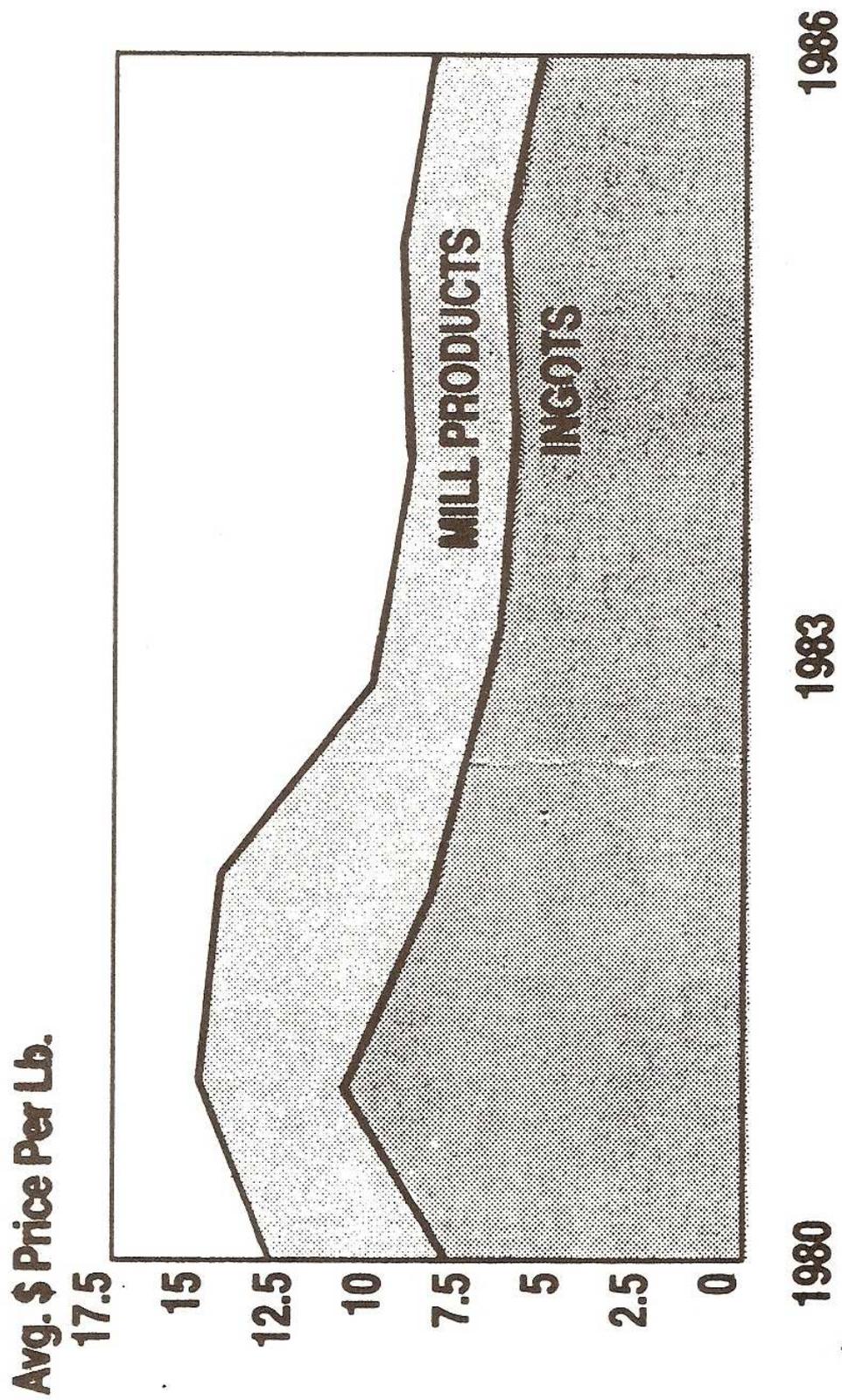


Fig. 5

MELTING TITANIUM

NEW TECHNIQUES

- NON-CONSUMABLE
- ELECTRON BEAM
 - LOW PRESSURE REQUIRED
- PLASMA
- ELECTROSLAG
 - CONTAMINATION A CONCERN
- INDUCTION SLAG
 - BOM DEVELOPMENT

Fig. 6

BETA/HIGH STRENGTH TITANIUM ALLOYS *

- ALLOYS SUFFICIENTLY ALLOYED WITH BETA STABILIZERS
(E.G., Mo, Nb, V, Fe, Cr) TO MAINTAIN A BCC STRUCTURE TO

ROOM TEMPERATURE

- OFFER ENHANCED:
 - PLASTICITY (DUCTILITY)
 - STRENGTH
 - DEEP HARDENABILITY
 - GOOD FRACTURE TOUGHNESS/FATIGUE CRACK GROWTH RATE

*SEE JOM VOL. 37, JANUARY 1985

F. H. FROES AND H. B. BOMBERGER

PRESENT BETA ALLOYS

Ti-13V-11Cr-3Al (BETA I OR B120VCA)

● SR71 USE

● DIFFICULT ALLOY

Ti-11.5Mo-6Zr-4.5Sn (BETA III)

Ti-8V-8Mo-2Fe-3Al ("8-8-2-3")

Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr (BETA C)

● SPRINGS

Ti-10V-2Fe-3Al ("10-2-3")

● FORGEABLE /HIGH STRENGTH

● USE ON 757/767

Ti-15V-3Al-3Cr-3Sn ("15-3")

● FORMABLE SHEET ALLOY

● USE ON B1B

*

MELTING TITANIUM

- WELL ESTABLISHED CONSUMABLE VACUUM ARC METHOD
 - CURRENT CAPACITY IN USA ESTIMATED TO EXCEED 110M POUNDS
- QUALITY OCCASIONALLY A CONCERN
 - TYPE I ALPHA STABILIZED
 - HOUSE-KEEPING PROBLEM
 - ALLOY SEGREGATION
 - PARTITION COEFFICIENT, K
 - BETA FLECKS
 - TREE RINGS

* SEE JOM DECEMBER 1984
H. B. BOMBERGER AND F. H. FROES

HIGH TEMPERATURE TITANIUM ALLOYS*

- MAJOR USE IN GAS TURBINE ENGINES
 - WEIGHT ADVANTAGE OVER SUPERALLOYS

- DEVELOPMENTS TO DATE INCREMENTAL FROM Ti-6Al-4V

- FURTHER DEVELOPMENTS REQUIRE INNOVATIVE APPROACHES
 - ALUMINIDES
 - DISPERSOIDS (RS/PM)

- COATING ADVANCES PROBABLY NECESSARY

* SEE JOM VOL. 36, DECEMBER 1984

D. EYLON, S. FUJISHIRO, P. POSTANS, AND F. H. FROES

PREALLOYED MICROSTRUCTURES

- CONVENTIONALLY ELONGATED ALPHA LATHS
- CAN BE MODIFIED BY:
 - CHANGING COMPACTION CYCLE
 - hip
 - fluid die
 - STRAIN ENERGIZING
 - THERMOCHEMICAL PROCESSING
 - POST-COMPACTION WORKING
 - HEAT-TREATMENT

Fig. 11

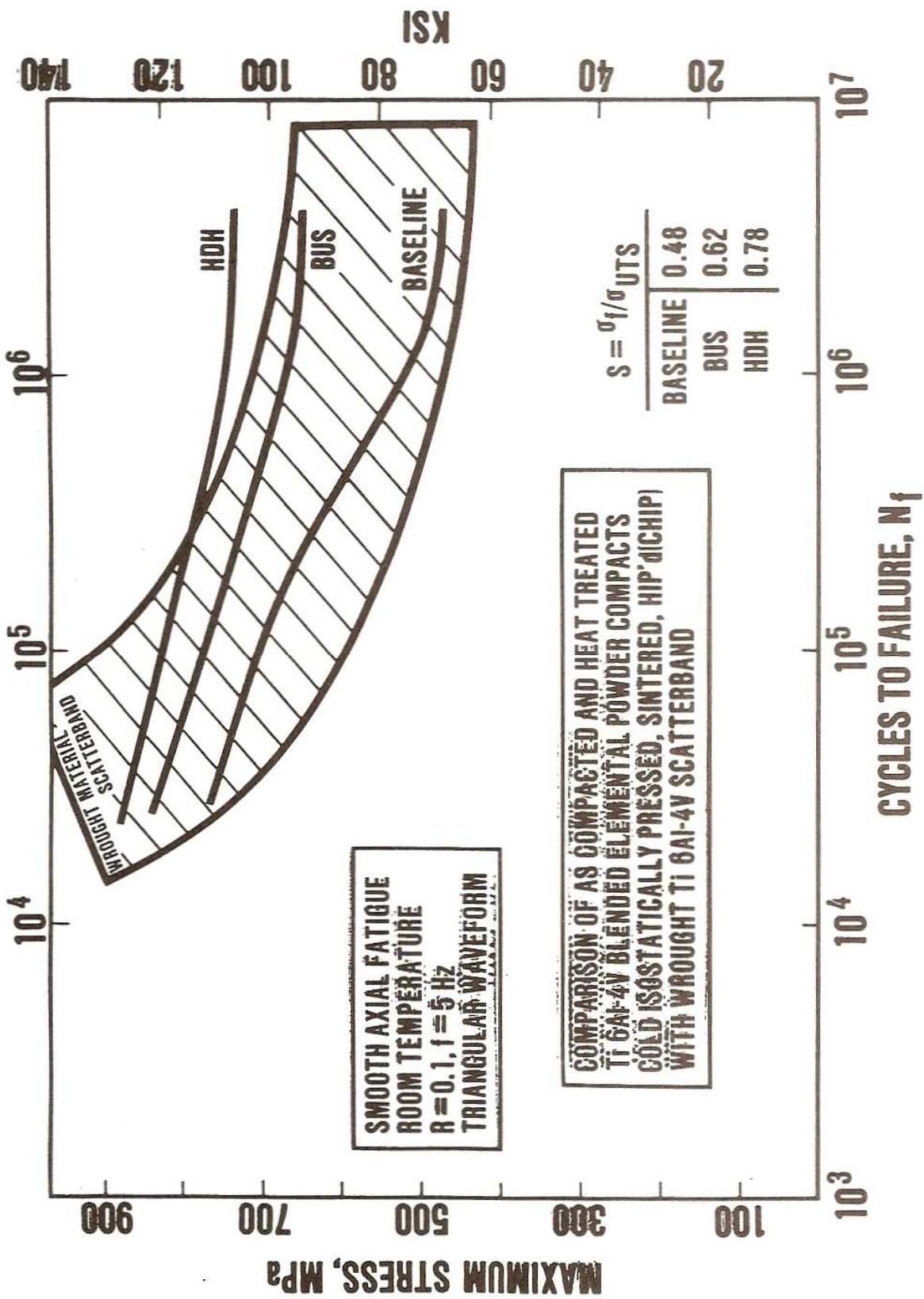


Fig. 12

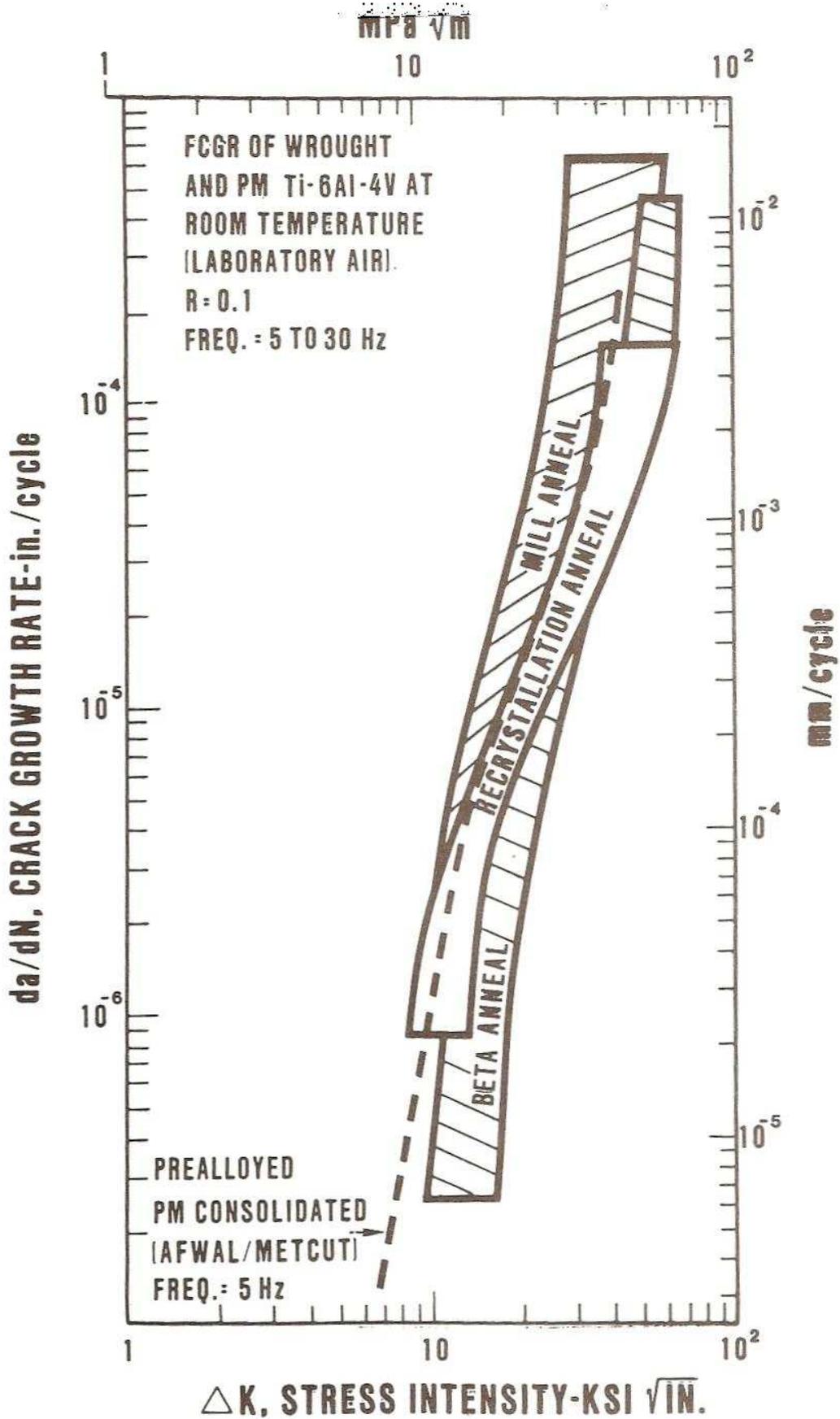


Fig. 13

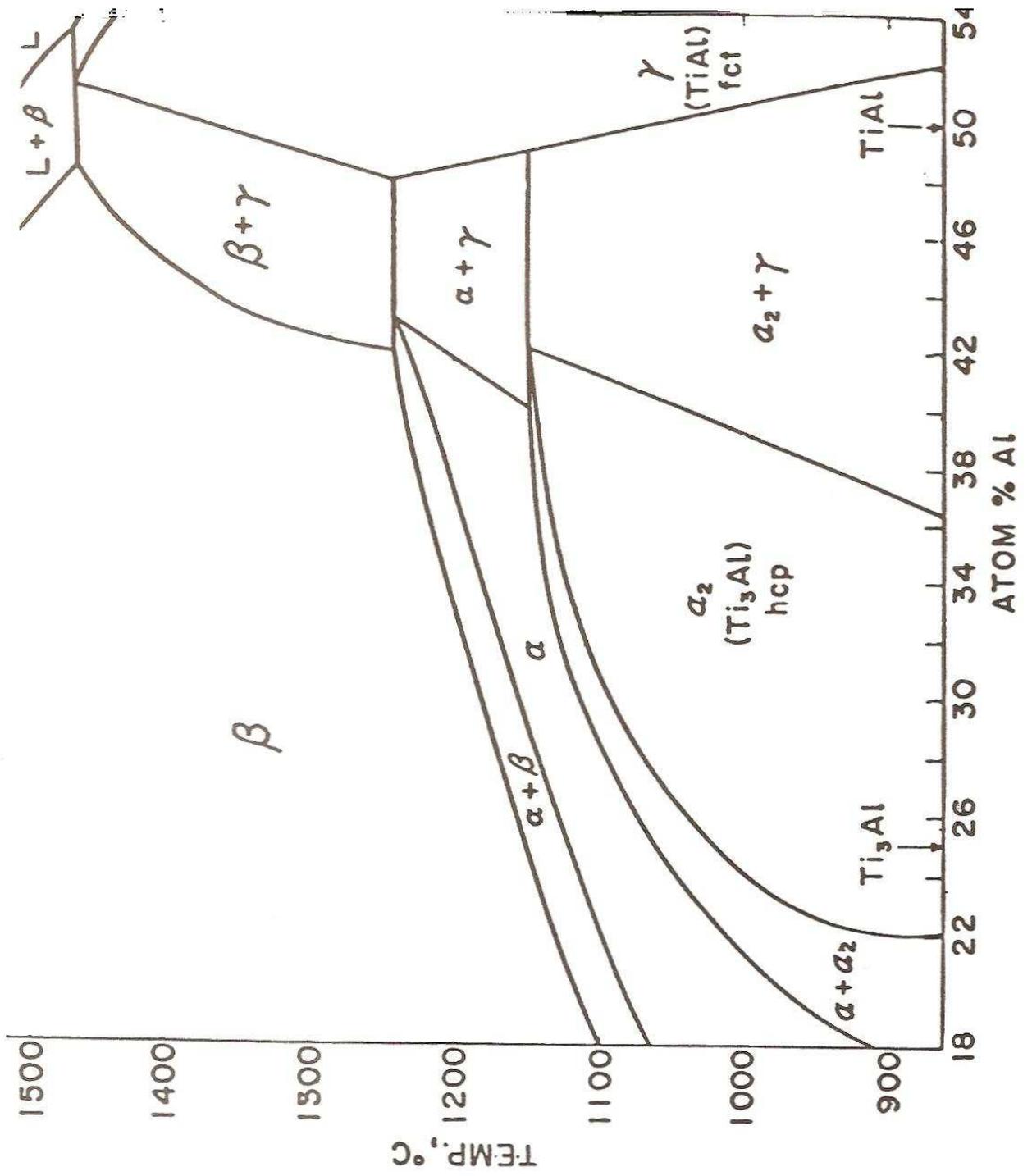
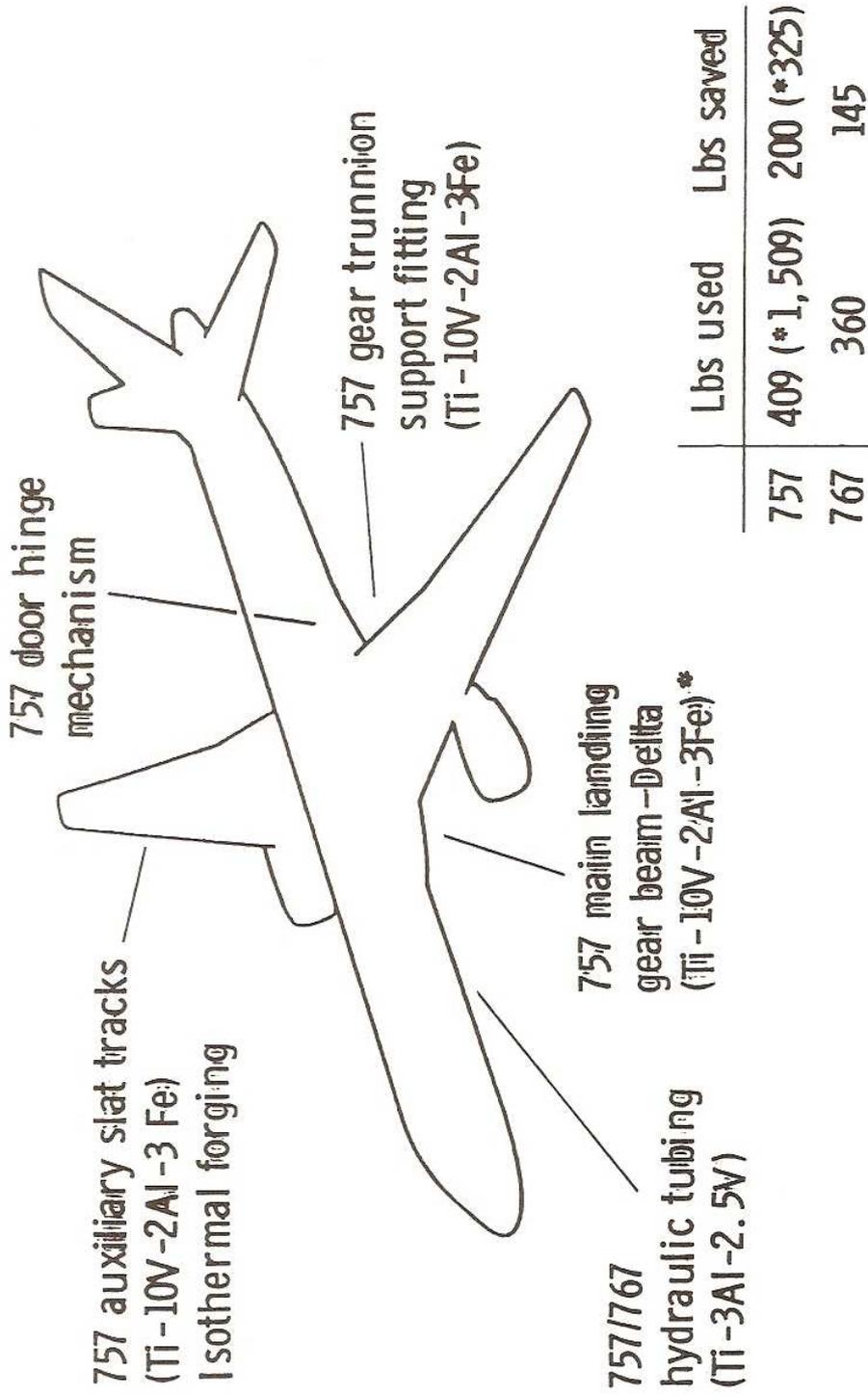


Fig. 14

Improved Titanium Alloys

757/767 Applications



*Not committed

Fig. 15

PRESENT BETA ALLOYS

Ti-13V-11Cr-3Al (BETA I OR B120VCA)

● SR71 USE

● DIFFICULT ALLOY

Ti-11.5Mo-6Zr-4.5Sn (BETA III)

Ti-8V-8Mo-2Fe-3Al ("8-8-2-3")

Ti-3Al-8V-6Cr-4Mo-4Zr (BETA C)

● SPRINGS

Ti-10V-2Fe-3Al ("10-2-3")

● FORGEABLE /HIGH STRENGTH

● USE ON 757/767

Ti-15V-3Al-3Cr-3Sn ("15-3")

● FORMABLE SHEET ALLOY

● USE ON B1B

Fig. 16

LANDING GEAR CONTRIBUTION TO TOTAL STRUCTURAL WEIGHT

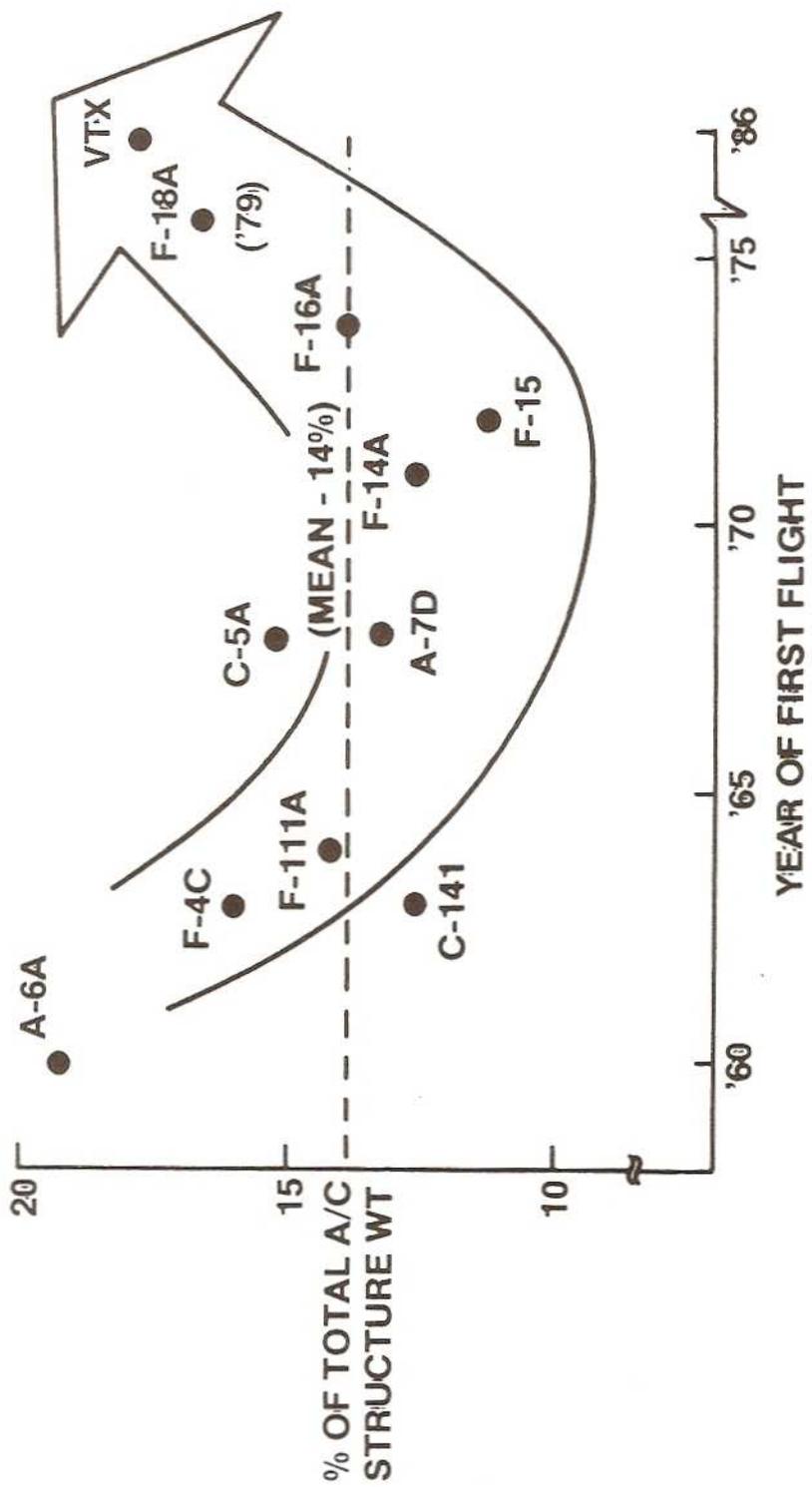


Fig. 17

Ing. G. Orsello

Elettrochimica Marco Ginatta

INDUSTRIAL PLANT FOR THE PRODUCTION OF ELECTROLYTIC TITANIUM.
GINATTA TECHNOLOGY

Summary

Electrowon titanium has reached industrial commercialization.

In this paper we review the development stages which permitted the realization of the electrowinning plant.

Our first electrolytic industrial pilot plant ("Modex I") was built in 1980. It was succeeded by a second plant (Modex II) in 1983, and in 1986 we constructed the plant presently in operation (Modex III), which has a nominal capacity of 70 ton of titanium per year.

The core of the plant is its extraction module ("Modex") which comprises a chamber and a pre-chamber with controlled atmospheres and ancillary equipment. The interior of the chamber is horizontally divided by removable covers into two parts. The lower part contains the electrolytic cells operating at temperatures up to 950°C and with current intensities attaining 50,000 A. In the upper part, operating at temperatures of 100 to 120°C, an hydraulic manipulator handles the electrodes and allows a continuous mode of production.

The overall operation of the plant has a simplicity comparable to that of aqueous solution tankhouses.

In comparison with other present processes and plants for the production of titanium, the metal produced by a Ginatta plant has the advantages of lower costs and higher quality.

Costs are lower mostly because of: a) lower overall energy consumption; b) lower labour requirements due to the continuous character of the process and its high degree of automation; c) high rate of throughput; d) lower capital costs.

Introduction

The literature on electrolytic cells for the production of titanium from molten salts is quite extensive.

Although some of the associated developments reached the pilot plant stage, the lack of specifically designed hardware has not allowed their full exploitation at the commercial scale. Important examples of this state of affairs are provided by the activities of the U.S. Bureau of Mines (1-2), and of Companies such as New Jersey Zinc (3), Timet (4), Cezus (5) and D-H Titanium (6).

The Ginatta electrolytic plant was specifically designed and constructed for titanium.

Our development work started from experimental studies (7-9) in prototype cells. The results confirmed that the electrolytic production of reactive metals is difficult to maintain in small, closed cells for any length of time of industrial significance. Clearly, too many tasks and functions were assigned to too few general-purpose components, often with conflicting specifications.

The main recurring problems were:

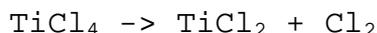
- mechanical strength of the equipment at working temperature;
- corrosion of materials;
- handling of the cathodes for the continuous operation of the process;
- accurate data logging for all process parameters.

Our goal was to design a plant which overcomes these problems. In this paper we describe and illustrate the hardware which allows an easy operation of the process.

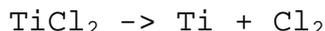
Description of the process

The raw material fed into the electrolytic plant is titanium tetrachloride.

It dissolves in the electrolyte in the Dissolution Cell (10) according to the reaction :



The electrolytic titanium is deposited on cathodes in the Extraction Cell according to the reaction:



The Dissolution Cell is separated from the Extraction Cell. Their common electrolyte (Sodium-Titanium-Chloride) circulates in closed circuit.

The cells have Heterogeneous Bipolar Electrodes, generating a high titanium tetrachloride dissolution rate in the electrolyte and a low average valence of the titanium species dissolved. They maintain, at a steady state, a very low activity of titanium chlorides in the insoluble anodes electrolyte volume (anolyte).

The operating temperature (830°C) results in:

- Low drag out.
- High current density.
- High titanium concentration in the electrolyte.

The electrolyte is inexpensive (NaCl technical grade) and easy to handle.

Description of the plant

The present design of our electrolytic plant (11) has enabled us to achieve the ease of operation of an aqueous solution tankhouse.

The plant we needed was to be characterized by high versatility and was to enable us to make electrochemical measurements and obtain samples under reproducible and steady state conditions of real industrial conditions.

Our Modex III plant has the flexibility required for the performance of long runs and for the rapid changes of many key parameters: cell configurations, types of electrodes, electrolyte chemistry, working temperatures, pressures and compositions of the gas atmosphere, current densities and voltages.

The plant is the result of a design integrating many components, each one specializing in a specific function.

The main tasks of the Modex plant are:

- providing an inert atmosphere in the electrolytic cell;
- melting the electrolyte and keeping the electrolytic cell at the working temperature;
- allowing energy and mass transfer between the electrolytic process and the exterior;
- controlling the process.

The Modex plant comprises:

- the external shell, formed by a chamber and a pre-chamber;
- the electrolytic cell, inside the chamber;
- the removable covers of the cell;
- a structure for supporting the electrodes and feeding electric current to them;
- the electrodes;
- the hydraulic manipulator, which performs the handling of the electrodes as well as maintenance and ancillary operations.

The Shell

The shell provides a protected environment in which the titanium electrolytic process can be operated in open cells.

The pre-chamber has the purpose of transferring material from the Modex to the exterior under a controlled atmosphere.

Windows allow vision inside the chamber and into the cells. Consequently, the electrodes can be photographed during the operation, and reference and standard electrodes can be exactly positioned for accurate measurements.

The Cell

Departing from the traditional designs, the Cell here has only one function, i.e. to contain the molten electrolyte. Gas tightness is assured by the shell.

This results in two very important operative advantages; the process can be run:

- at higher temperatures, and
- under negative pressure.

The Cell has been entirely built with carbon steel, the latter being quite compatible with the electrolytes of titanium production. The structural weakness of the cell at operating temperature has been overcome by refractories supporting the outside of the Cell.

The Cell is rectangular, a geometry typical of aqueous electrolytic plants (such as Pb, Zn, Cu...) and placed inside an electric furnace. To avoid corrosion and impurities, heaters and refractories are not in contact with the gases generated by the electrolysis. On start-up of the plant, the furnace melts the electrolyte. The current for electrolysis keeps the Cell at the operating temperature, but the furnace allows to test other working temperatures.

The Electrodes

The assembly of the electrodes is such that each one has an independent electric control and can be easily replaced.

The harvesting of the cathodes allows for the production to be continuous. In the Modex III Extraction Cell there are six cathodes, each one having a total immersed surface of two square meters.

Good electric contact is provided by the weight of the electrode on the couple of feeding bars; the shape of the contact ensures its cleanliness and a negligibly small junction voltage drop.

Bearing bars are fed by high intensity-low voltage electric feedthroughs, across the shell.

Busbars connect the feedthroughs to rectifiers.

Ancillary Equipment

All power-mechanisms of our Modex III use proportional hydraulics, that proved to be very reliable.

The main movements are associated with the two pre-chamber ports, the removable covers of the cell which thermally insulate the upper zone of the chamber, the manipulator which handles the electrodes and performs various maintenance tasks inside the module.

The inert atmosphere in the Modex is created by producing a vacuum (by means of pumps) at the plant start-up phase, and then by filling it with argon. The anodic gas is recovered with a chlorine pump continuously.

The rectifiers can be current or voltage controlled; reference electrodes can be used to pilot energy feeding.

TiCl₄ feed is introduced either by argon gas pressure, by metering pump or by negative pressure intake.

Various thermocouples measure the temperature at several strategic points of electrolysis, while linear piezo-resistive transducers monitor the pressure.

Logging and control equipments (PC and PLC) are located in a Control Room.

Materials

The Modex plant has been designed with the goal of cost effectiveness; consequently, low cost materials have been used. Low carbon steel has been selected for the equipment in contact with the electrolyte or with cell atmosphere: since iron reacts with the electrolyte and forms a highly stable and protective intermetallic compound.

That reaction is accelerated by means of a pre-electrolysis period in which the steel operates as a cathode, at low current density.

The steel is protected from anodic gas corrosion, at operating temperatures, because of the formation of a compact, high-melting compound (of the type Fe-Ti-O-Cl), which adheres to the metal and is generated by the reaction of iron with the atmosphere of the cell at the start-up of operation.

Low-cost refractories have been used, since they are not in contact with either the electrolyte or the cell atmosphere. The electrical insulators of the electrodes feedthroughs are the only high quality materials.

Operation of the plant

The continuous steady state production is obtained by supplying TiCl_4 to the Dissolution Cell housed in the shell.

The electrodes of this Cell are supplied with direct current from a specific section of the rectifier.

The electrolyte is composed of a mixture of sodium and titanium chlorides at a temperature of about 830°C . That temperature is maintained by the Joule effect of electrolytic current.

The titanium in solution is then deposited on the cathodes of the Electrowinning Cell, while chlorine gas is simultaneously evolved on the graphite anodes.

The electrodes of the Cell are supplied with direct current from a section of the rectifier which is independent of that for the Dissolution.

The electrolyte, containing a high concentration of titanium, progresses from the Dissolution Cell to the Extraction Compartment through convection movements in the electrolyte.

Samples of the electrolyte are periodically taken on a scheduled program and sent to the analytical laboratory in order to determine the concentration of titanium and its average valence state.

The chlorine produced is pumped to a plant for its recovery.

When the titanium metal deposited on a cathode has reached a predetermined mass, this cathode is removed from the bath by the manipulator. The "mature" cathodes are individually taken to the stripping machine, in order to harvest the product, and then immediately repositioned in the Extraction Cell to continue the electrowinning process.

To remove the harvested titanium, the pre-chamber is set in communication with the pre-chamber through an intermediate door. Before starting the operation an inert atmosphere in the pre-chamber is provided at the same pressure as that of the chamber.

The product is loaded in the crusher, and then treated in the leaching plant.

The titanium crystals are dried at low temperature and packed under argon.

Conclusion

The operating experience we gained through the Modex III plant allows us to conclude that:

- the positioning and handling of electrodes is very efficient;
- the equipment is reliable. Present hydraulic components ensure a very low probability of failure; furthermore maintenance do not interfere with production;
- the molten-salt electrolytic cell can be operated with the same simplicity as that of an aqueous solution electrolytic tankhouse. It is possible to pull up the electrodes, examine visually the deposit, take truly representative samples, without affecting the electrolytic system, and immerse them again;
- the inert gas volume above the cell has seal surfaces which are at room temperature;
- energy losses associated with the electrolytic process (i.e. ohmic potential drops and heath losses) or with ancillary equipment (i.e. manipulator) are very low.

Consequently, the overall energy consumption is also very low;

- the design of the plant permits the operation to be carried at high temperature, thus allowing:
 - the use of pure and inexpensive NaCl as electrolyte;
 - high density currents with reduced voltages;
 - low metal-values in drag-out salt;
- the design of the plant also allows a high level of automation.

The process and equipment yields an excellent quality of titanium metal. Typically, the impurities are in the following range: O, 200 to 400ppm; N, 30 to 50ppm; H, 200ppm; C, 50ppm; Cl, 200 to 400ppm; Fe, 50ppm.

In comparison with the titanium produced by thermochemical process (Kroll or Hunter) plants, only the core of the cake attains such a high quality.

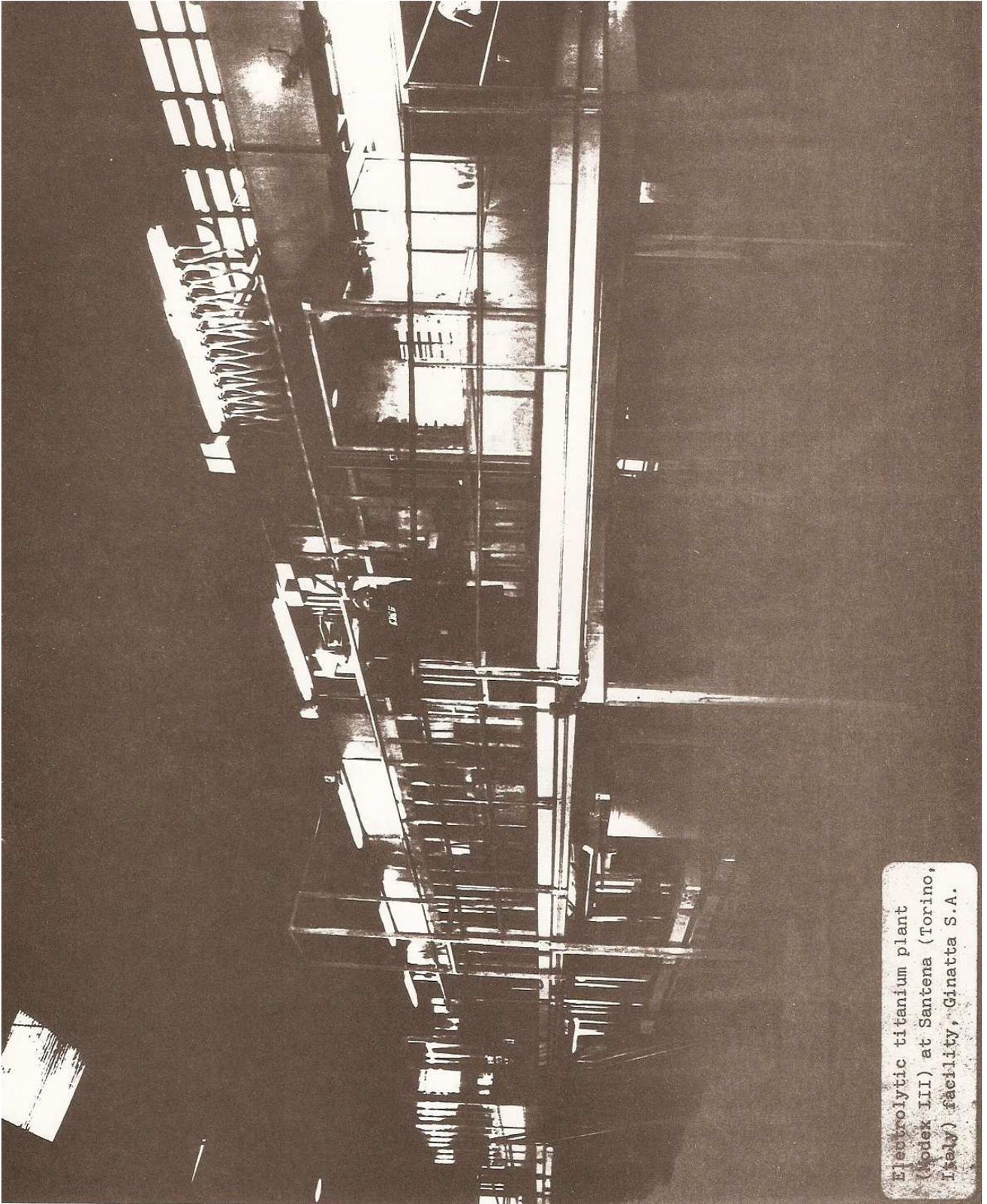
Our work has demonstrated that this new design of electrolytic plant is cost effective on an industrial scale (12), because of significantly lower capital and operating costs.

We are presently installing at RMI Co. in U.S.A. a larger plant (Modex IV) with a rated capacity of 140 tons of titanium sponge per year. It is scheduled to start operations in the Fall of this year 1988 (13).

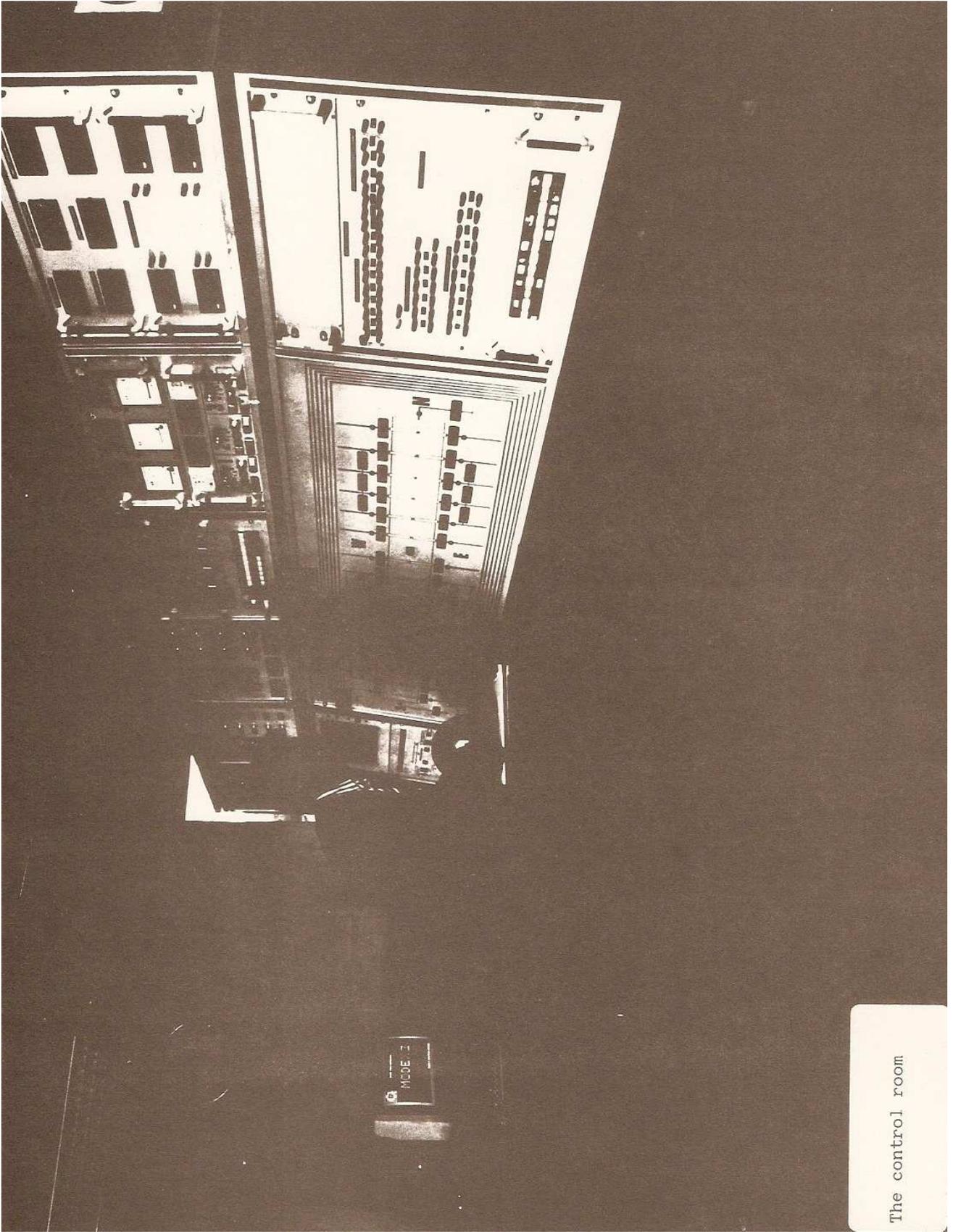
References

- (1) F.P. Haver, D.H. Baker Jr., U.S. Bureau of Mines R.I. No. 5805 (1961)
- (2) O.Q. Leone, D.E. Couch, U.S. Bureau of Mines R.I. No. 7648 (1972)
- (3) A.J. Myhren, J. Metals, May 1968, p. 38
- (4) J.C. Priscu, TMS-AIME Extractive Metallurgy Symposium, December 1968, Cleveland, Ohio
- (5) B. Champin, Graff, R. Molinier, (Cezus), Mémoires et Etudes Scientifiques Revue Metallurgie, Mai 1980, p. 681
- (6) G. Cobel, J. Fisher, L.E. Snyder (D-H Titanium) Titanium '80 Science and Technology, p. 1969

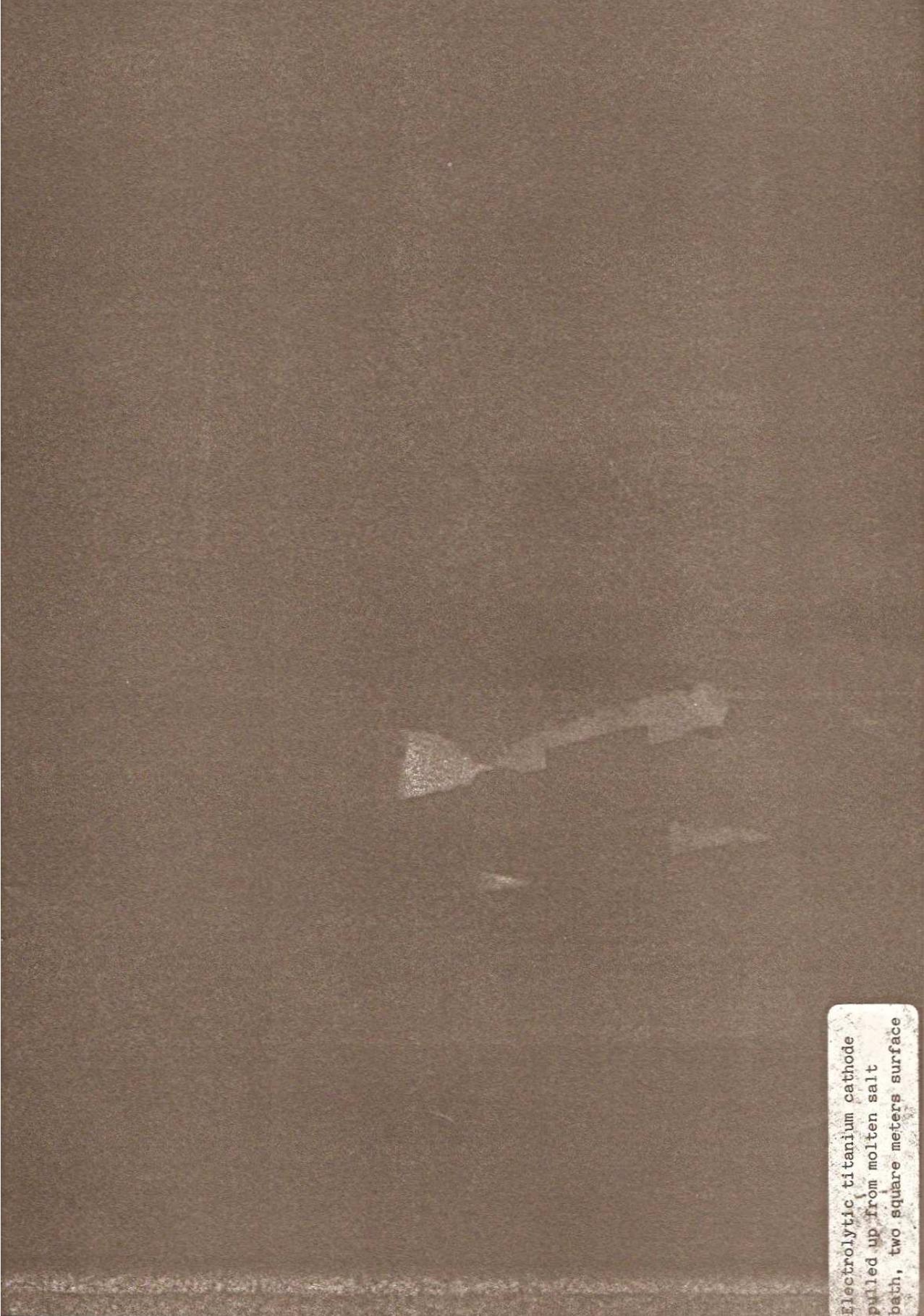
- (7) M.V. Ginatta, Master Thesis T 1342, Colorado School of Mines, Golden, Colorado, December 1970
- (8) M.V. Ginatta, TMS-AIME Annual Meeting, J. Metals, December 1970, p. 22 A
- (9) M.V. Ginatta, Electrochemical Society Spring Meeting, Houston, Texas, May 1972, Abstract No. 192
- (10) M.V. Ginatta, U.S. Patent 4.400.247, Aug. 23, 1983
- (11) M.V. Ginatta, G. Orsello, U.S. Patent 4.670.121, June 2, 1987
- (12) U. Ginatta, Metal Bulletin Conference, Los Angeles, March 25-27 1987
- (13) Metal Bulletin, 25 February 1988



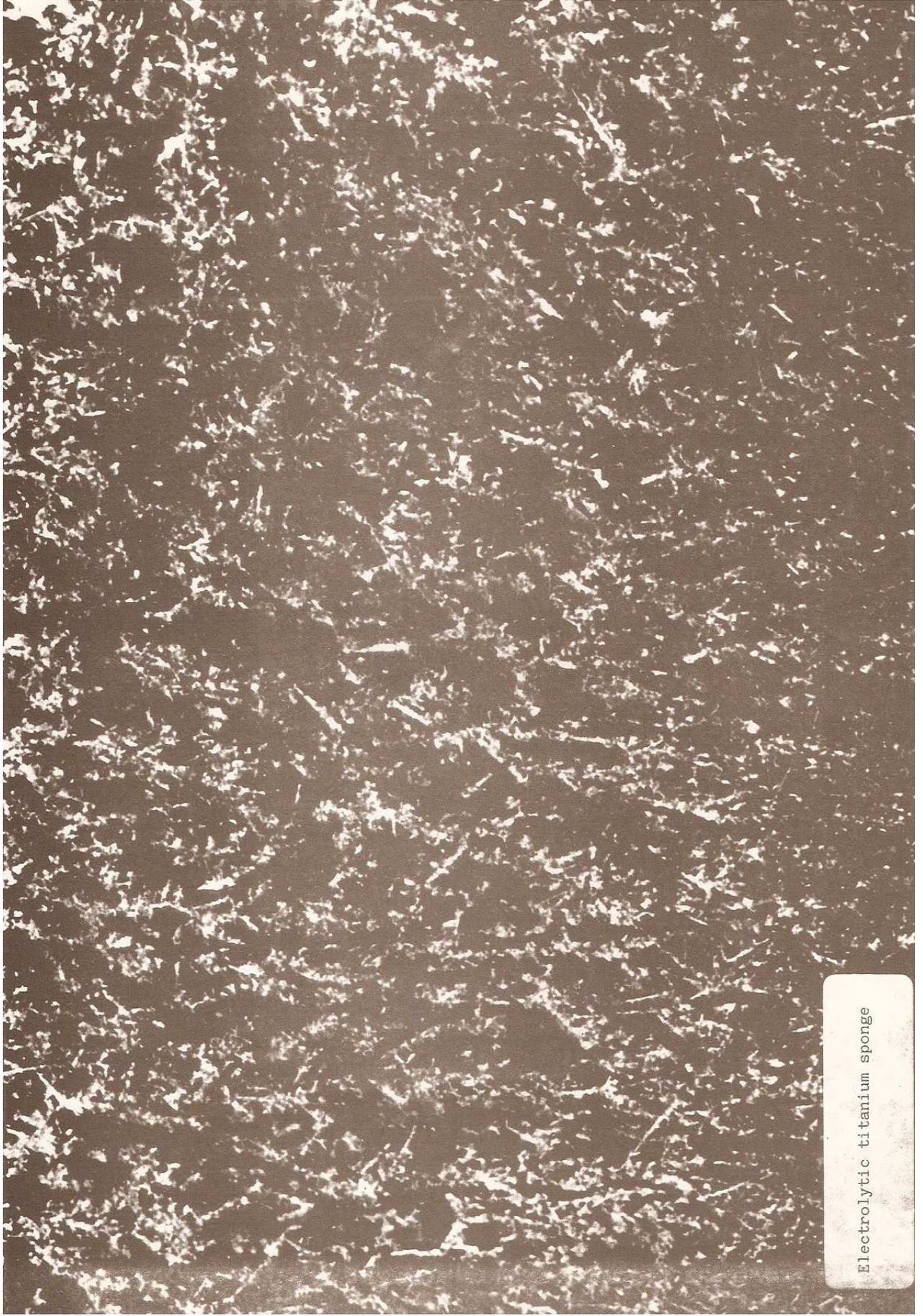
Electrolytic titanium plant
(code II) at Santena (Torino,
Italy) facility, Ginatta S.A.



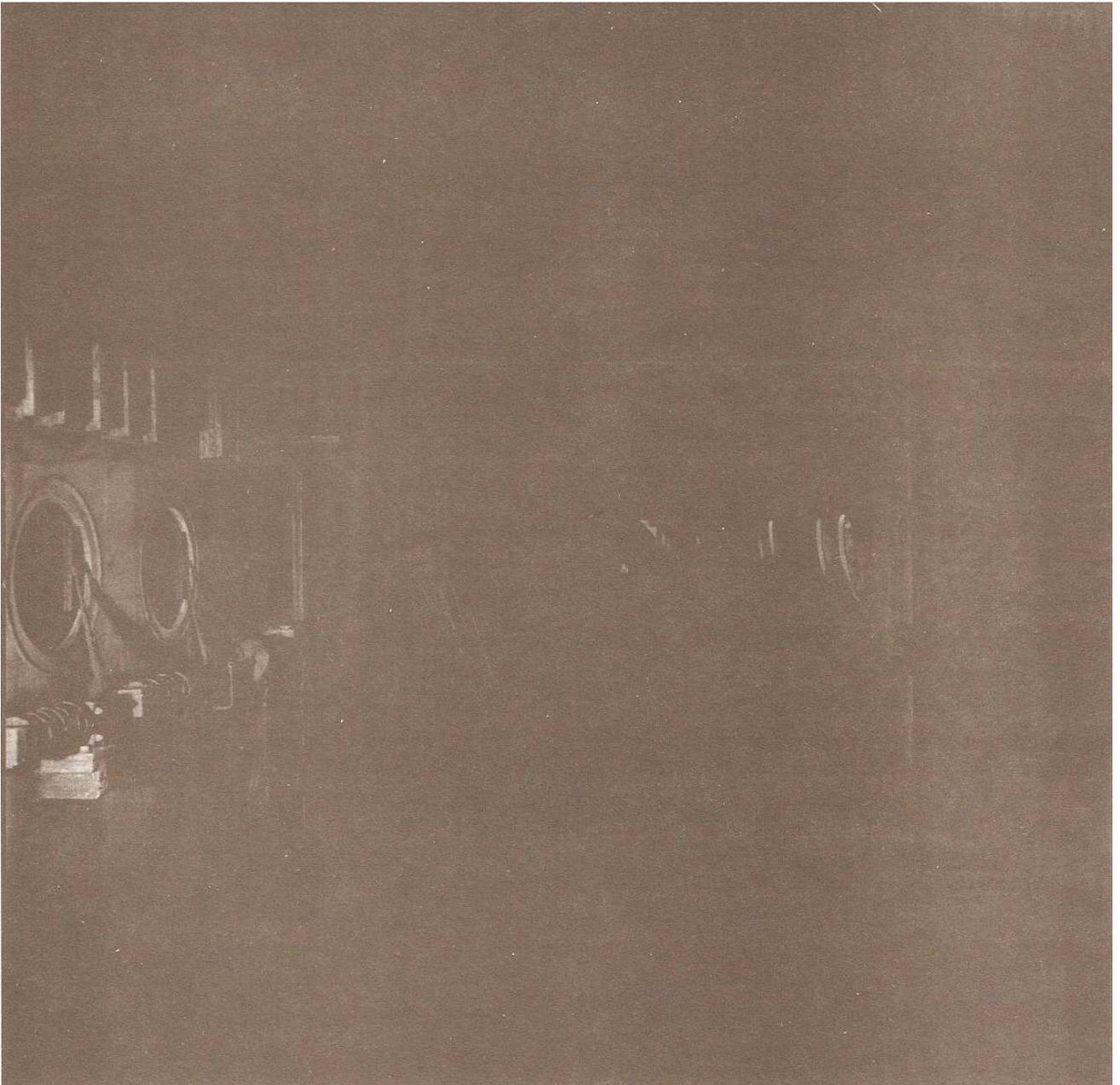
The control room



Electrolytic titanium cathode
pulled up from molten salt
bath, two square meters surface



Electrolytic titanium sponge



The Hydraulic manipulator
which handles the electrodes
inside the Modex

Prof. A. Conte

ENEA

IL PROGRAMMA DI PROMOZIONE INDUSTRIALE DELL'ENEA NEL SETTORE
DEL TITANIO

Lo scorso anno, in occasione del Meeting sul Titanio, avevo avuto l'occasione di parlare e di illustrare, in generale, le caratteristiche e le modalità di intervento dei programmi di promozione industriale svolti dal Dipartimento Termici dell'ENEA ed in particolare dal Progetto Materiali di Base e Semilavorati. A questo proposito avevo accennato all'avvio di programmi nel settore del titanio, con alcune industrie italiane.

La decisione di intraprendere alcune attività in tale settore era maturata in base ad una serie di considerazioni di vario tipo quali:

- la completa nostra dipendenza dall'estero per il titanio sotto qualunque forma: (spugna, rottame, semilavorati);
- la disponibilità, in Italia, di una nuova tecnologia di fabbricazione di titanio primario per via elettrolitica, unica in campo internazionale, sviluppata e brevettata dalla Elettrochimica Marco Ginatta, che si prefigurava come più appropriata per realizzare impianti ad alta produttività, con qualità del prodotto superiore rispetto ai metodi di fabbricazione tradizionale;
- la disponibilità di una esperienza nazionale, per alcuni processi di trasformazione quali ad esempio laminazione a caldo e a freddo, saldatura a tubo.

Un'altra motivazione consisteva nell' indicazione di notevoli ampliamenti dei settori di utilizzo del titanio, in particolare l'industria energetica e quella dell'off-shore. Per quanto riguarda l'off-shore, è significativo citare alcuni dati

ricavati da uno studio eseguito nel 1985 dall'Institute for Energy Technology norvegese. *

Nel mare del Nord, nel 1985, erano operanti 30 piattaforme di estrazione con circa 100 scambiatori di calore in titanio. Le stime fatte prevedevano entro il 1990 altri 15 impianti in operazione, utilizzando da 50 a 60 scambiatori di calore in titanio.

Sempre nel settore off-shore altre applicazioni del titanio riguardano:

- impianti di produzione elettrolitica di ipoclorito;
- sistemi di trattamento dell'acqua da reimmettere nei pozzi, (tubazioni, valvole, pompe, serbatoi);
- componenti meccanici interni e contenimento di apparecchiature elettrolitiche (circa 100 t/anno di lega Ti-6Al-4V);
- sistemi robotizzati sottomarini, specie per alte profondità;
- camere di decompressione di dimensioni tali da permettere l'evacuazione contemporanea di squadre di operatori;
- impianti antincendio.

Per quanto riguarda i condensatori delle centrali nucleari, relativamente ai soli Paesi Scandinavi, considerazioni di affidabilità e di costi di esercizio hanno portato, dall'inizio degli anni '80, alla sostituzione dell'aluminum-brass con il titanio, in 18 centrali su 20 in esercizio.

Risulta infatti che l'impiego dell'aluminum-brass comporta un minimo di quattro operazioni di ritubazione completa per l'arco di vita previsto per questo tipo di impianti, che è di circa 30 anni, oltre alle fermate per manutenzioni e riparazioni. Un'analisi puntuale dei costi di fuori esercizio e di

* Off-shore use of Titanium - Benefits and possible limitations" IFE/KR/E-85/004, May 1985.

sostituzione dei fasci tubieri ha evidenziato che l'impiego del titanio consente di risparmiare il 50% rispetto all'aluminum-brass.

Tutte queste considerazioni ci avevano fatto ritenere opportuno l'avvio di attività tese ad acquisire ulteriori conoscenze sulle caratteristiche del titanio elettrolitico, di sviluppare capacità nazionali relative ai processi di fabbricazione di semilavorati, quali ad esempio, tubi per condensatori e raccordi per off-shore, di approfondire le conoscenze sui potenziali impieghi del titanio in settori diversi. Su quest'ultimo aspetto verrà riferito nella memoria seguente.

Il programma è stato avviato, e viene svolto nell'ambito di Contratti di Associazione tra l'Enea e, rispettivamente l'Elettrochimica M. Ginatta, la Dalmine e la Tectubi.

Le attività svolte con l'Elettrochimica M. Ginatta consistono, molto schematicamente, nella messa a punto dell'intero ciclo di produzione di semilavorati da trasferire a Dalmine e Tectubi, per la trasformazione a prodotti finiti, caratterizzando i prodotti nelle diverse fasi del ciclo di fabbricazione: la produzione del titanio elettrolitico, la compattazione del prodotto in bricchette e saldatura delle stesse per l'ottenimento degli elettrodi da sottoporre a fusione in forno VAR, la produzione di lingotti e quindi le susseguenti lavorazioni, sbazzatura a caldo dei lingotti a bramme, laminazione a caldo e a freddo che verranno condotte presso terzi.

Parallelamente è stata avviata con la Dalmine un'attività per l'ottimizzazione delle tecnologie di produzione e controllo di tubi per condensatori di centrali termoelettriche, a partire da nastro di fornitura estera. Uno dei problemi principali da risolvere, in quanto suscettibile poi di influenzare tutto il ciclo e anche le scelte impiantistiche finali, riguardava l'effettuazione o meno del trattamento termico dopo saldatura dei tubi; al riguardo sostanzialmente esistono due posizioni: quella americana a favore, quella giapponese contraria.

Da parte Dalmine è stata scelta quest'ultima soluzione; ciò naturalmente ha condizionato le specifiche di approvvigionamento del nastro: è stata richiesta una composizione che limita il tenore di impurezza rispetto alla norma ASTM B265 e soprattutto vincola il fornitore di nastro al rispetto di una forcella di caratteristiche meccaniche intermedie rispetto a quelle dei gradi 1 e 2. La specifica, per quanto riguarda le impurezze, richiede: azoto 0.015 max, carbonio 0.05, idrogeno 0.01, Ferro 0.1.

Diverse prove di fabbricazione effettuate hanno dato indicazione che le caratteristiche meccaniche del tubo finito sono sostanzialmente indipendenti dall'avere o meno subito un trattamento termico di distensione in linea. Attualmente la produzione di serie prototipi che di tubi avviene su una linea appositamente modificata, mentre è in corso l'installazione di una nuova linea.

L'attività svolta ha già avuto un importante riscontro in quanto ha consentito alla Soc. Dalmine di acquisire dall'Enel un rilevante ordine per una fornitura di tubi in titanio per condensatori ad acqua di mare.

Dott. E. Debernardi
Elettrochimica Marco Ginatta
NUOVE APPLICAZIONI DEL TITANIO

Lo scopo di questo intervento è di presentarvi i risultati dell'avanzamento al Settembre 1987 dell'attività di sviluppo del Mercato Italiano del Titanio, che l'EMG conduce ormai da 3 anni con particolare attenzione alle nuove applicazioni.

Come già ricordato dal Prof. Conte nel precedente intervento, la maggior parte del Ti e delle sue leghe (che viene totalmente importata dall'estero) è utilizzata in settori dove l'uso di questo metallo può definirsi ormai consolidato; ricordiamo: l'industria aerospaziale, l'industria chimica e l'industria dell'energia.

Parallelamente a questi settori, è richiesto sempre più frequentemente l'impiego del Ti per applicazioni in cui, fino ad oggi, erano utilizzati altri materiali.

Questo nuovo orientamento è dettato dalle caratteristiche intrinseche del metallo che permettono di ottenere risultati vantaggiosi in severe condizioni operative.

Ricordiamo le principali caratteristiche:

- leggerezza
- elevata resistenza meccanica
- elevata resistenza al calore
- basso coefficiente di dilatazione termica
- eccellente resistenza alla corrosione
- eccellente resistenza all'erosione ed alla cavitazione
- amagneticità
- atossicità
- basso modulo elastico

Ora passeremo in rassegna alcune di queste nuove applicazioni (ricordo che, alcune di queste, hanno già superato la fase di studio di fattibilità e sono in fase sperimentale operativa presso aziende con le quali sono state sviluppate altre sono da considerarsi già operative a tutti gli effetti).

(fig. 1) La combinazione di alcune proprietà quali, leggerezza e resistenza, permettono di utilizzare il Ti per la costruzione meccanica di componenti sottoposti a sollecitazioni inerziali centrifughe ripetitive.

Se a questo si associa l'ottima resistenza all'erosione, i particolari meccanici in questione sono garantiti anche contro l'usura per attrito.

Si pensi a questo proposito ad organi meccanici presenti nelle macchine confezionatrici, nelle attrezzature agricole e di raccolta meccanizzata, nei macchinari per l'industria tessile, etc.

(fig. 2) Le caratteristiche tra loro complementari dell'atossicità e della resistenza alla corrosione permettono di estendere al settore alimentare tutti gli impieghi sopra citati.

Il contatto anche prolungato tra il Ti (o sue leghe) ed i cibi, preserva questi ultimi da qualsiasi contaminazione chimica salvaguardandone anche le proprietà organolettiche.

Ricordiamo le possibili applicazioni all'industria conserviera, al settore enologico, a quello oleario, all'industria alimentare che si occupa della preparazione dei cibi e bevande. Proprio per le applicazioni in quest'ultimo settore è necessario ricordare anche come la varianza delle caratteristiche chimico-fisiche del Ti sia minima al variare della temperatura. Questo è valido anche per valori di temperatura molto bassi (mi riferisco al campo compreso tra 0° e -40°C) dove si possono sfruttare a pieno le caratteristiche criogeniche del materiale.

L'insieme delle caratteristiche sopra citate è la combinazione vincente che ha permesso l'affermarsi del Ti nel campo bio-medico, in particolare nel campo della chirurgia ortopedica; tale argomento sarà trattato da esperti del settore nel pomeriggio.

Mi permetto solo di ricordare che esiste e si sta rapidamente diffondendo la tendenza ad usare il Ti anche in odontoiatria allo scopo di eliminare il pericolo di casi di rigetto.

Conseguentemente tutto il settore odontotecnico si sta attrezzando per la preparazione di protesi in Ti, sviluppando anche il settore delle microfusioni di precisione.

(fig. 3) Il basso coefficiente di dilatazione termica (molto simile a quello di prodotti ceramici e dei materiali da costruzione) è uno dei principali motivi dell'utilizzo del Ti nell'edilizia e nelle tecniche di restauro di edifici antichi e monumenti lapidei.

Il recente restauro del Tempio Partenone nell'Acropoli di Atene ha impiegato elevati quantitativi di Ti. Anche in Italia gli Organi preposti a tali compiti come la Sovrintendenza ai Beni Culturali, stanno esaminando la possibilità di applicare tali tecniche nei propri cantieri.

Nel nord degli Stati Uniti la tecnica della protezione catodica del tondino di ferro nel cemento armato è ormai diventata frequente per costruzioni quali ponti autostradali ed edifici pubblici. Tale tecnica, preservando il ferro dall'attacco corrosivo, evita costosissime operazioni di manutenzione.

(fig. 4) L'impiego chimico, come già citato, deve considerarsi un impiego tradizionale; bisogna però ricordare il notevole incremento che in questi ultimi anni ha avuto il settore ecologico.

Le caratteristiche del Ti e delle sue leghe come la resistenza alla corrosione, l'atossicità, la resistenza all'erosione ed alle alte temperature, "promuovono" questi materiali tra i più idonei alla costruzione di impianti per il trattamento di reflui solidi, liquidi e gassosi altamente inquinanti.

Citiamo ad esempio i recentissimi studi tutt'ora in corso sull'industria conciaria che solo in Italia è presente con circa 3.500 industrie e 36.200 dipendenti; le problematiche in questo settore riguardano non solo il trattamento dei rifiuti solidi e liquidi ma hanno un risvolto economico nel recupero di parte dei reagenti impiegati oggi, sempre più costosi.

Un discorso simile può essere fatto per l'industria della carta e della cellulosa.

(fig. 5) L'industria cantieristica navale italiana, da sempre competitiva a livello mondiale, recentemente ha ottenuto appalti dagli Stati Uniti per la costruzione di navi dove tra le specifiche dei materiali da costruzione, compaiono il Titanio e le sue leghe.

Mi riferisco alla costruzione di pompe anti-incendio per unità cacciamine.

Gli impieghi navali del titanio saranno trattati questo pomeriggio dagli esperti della nostra Marina Militare e quindi non mi dilungo oltre sull'argomento... è certo che anche in questo settore, dove si richiede l'uso di materiali sempre più "sicuri", il Titanio si sta affermando.

(fig. 6) Anche nel campo dei trasporti terrestri, ci si sta rivolgendo al titanio sempre più frequentemente; non solo per alleggerire i veicoli ed ottenere risparmi energetici, ma proprio per il panorama completo di tutte le caratteristiche chimico-fisiche del titanio, che sono indice di elevata affidabilità.

Cito ad esempio il basso valore del modulo elastico (metà di quello degli acciai) che permette di ottenere componenti quali:

molle, sospensioni e barre di torsione con dimensioni ridotte e quindi con ingombri minori rispetto ai materiali tradizionali.

Ora Vi presentiamo un quadro riassuntivo delle previsioni del potenziale mercato italiano del titanio e sue leghe indirizzate alle nuove applicazioni.

E' necessario premettere che i quantitativi riportati sono comprensivi dalla messa a mille in rapporto al fabbisogno del metallo allo stato di spugna (mediamente la caduta di lavorazione da spugna a semi-lavorato è all'ordine del 25%).

MERCATO ATTUALE DEL TITANIO PER LE SEGUENTI APPLICAZIONI

t/a per Italia

ALLEVAMENTO PESCI	100
IMPIANTI DI DESALINAZIONE	200
IMPIANTI DI POTABILIZZAZIONE	100
COSTRUZIONI NAVALI E INGEGNERIA	Oltre 1000
COSTRUZIONI CIVILI DI QUALITA'	50
RESTAURI ED ARCHEOLOGIA	350
ANODI PER PROTEZIONE CATODICA DI ACCIAIO RINFORZANTE NEL CEMENTO	500
AUTOCARRI AUTOBUS	300
PANNELLI CORRUGATI E PANNELLI COMPOSITI A NIDO D'APE	30
MACCHINE CONFEZIONATRICI E ATTREZZATURE MECCANICHE	150
BULLONERIA	150
VASELLAME, STOVIGLIE, POSATERIE	100
IMPIANTI PER LA PRODUZIONE DEL VINO	Oltre 200
ATTREZZATURE AGRICOLE E RACCOLTA MECCANIZZATA	Oltre 100
IMPIANTI PER LA LAVORAZIONE DELLA PASTA	Oltre 100
MACCHINARI PER LA LAVORAZIONE DEI CIBI	200
OLII ALIMENTARI E INDUSTRIA DOLCIARIA	200
IMPIANTI PER LA CONCIA DELLE PELLI E INDUSTRIA CARTARIA	Oltre 150
ATTREZZATURE OSPEDALIERE E STRUMENTAZIONE MEDICA	200
APPARECCHIATURE PER LO SVILUPPO FOTOGRAFICO	30
IMPIANTI FARMACEUTICI E PER COSMESI	50
APPLICAZIONI AUTOMOBILISTICHE	Oltre 1.500
PIATTAFORME PETROLIFERE D'ALTOMARE	Oltre 100
ARTICOLI SPORTIVI	30

Totale Oltre 5.890

Conclusioni

Le conclusioni che si possono trarre dall'analisi di questi dati che chiaramente sono previsioni di mercato e non consuntivi, possono essere estremamente varie.

A nostro giudizio, una indicazione sicura ed inequivocabile è data dalla possibilità decisamente vasta dello sviluppo applicativo, presentata dal Titanio in settori in cui operano tecnologie d'avanguardia o dove è sentita la necessità di rinnovamento.

Un fattore che molto spesso viene contrapposto a questo sviluppo è il costo.

L'EMG è ben conscia di questo problema, infatti ha sviluppato una tecnologia di produzione della materia prima che ha realizzato tra i suoi principali obiettivi una diminuzione dei costi dell'ordine del 40%.

Bisogna altresì ricordare che se si vuole paragonare correttamente il costo del Titanio con altri materiali, è doveroso considerare almeno i seguenti quattro fattori:

- 1) la densità del Titanio è relativamente bassa (4,5 gr/cm³), quindi, se paragonata agli acciai, a parità di peso il volume disponibile è quasi il doppio;
- 2) se il paragone viene fatto con altri materiali strutturali, bisogna considerare le caratteristiche tecnologiche che, essendo elevate, permettono generalmente un ulteriore risparmio nel dimensionamento dei manufatti;
- 3) il Titanio non richiede alcuna manutenzione, ciò comporta sensibili risparmi nella gestione degli impianti;
- 4) la "vita utile" dei manufatti in Titanio è superiore ad altri materiali, anche questo fattore deve essere considerato un risparmio attivo.

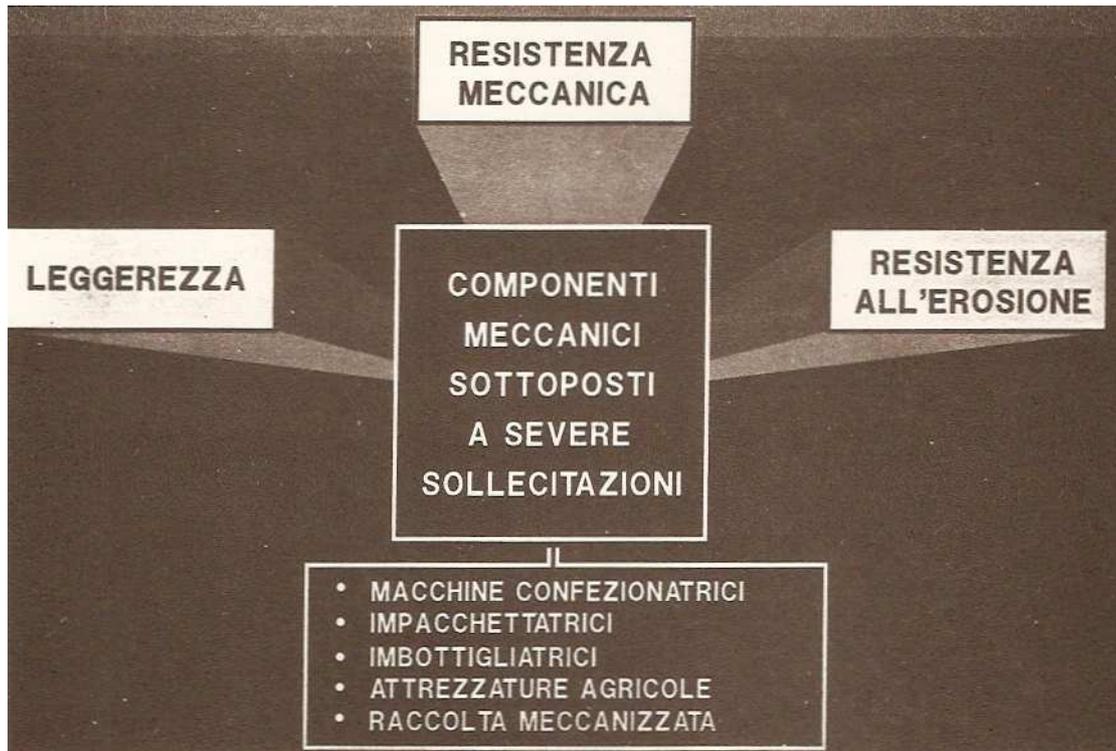


Fig. 1

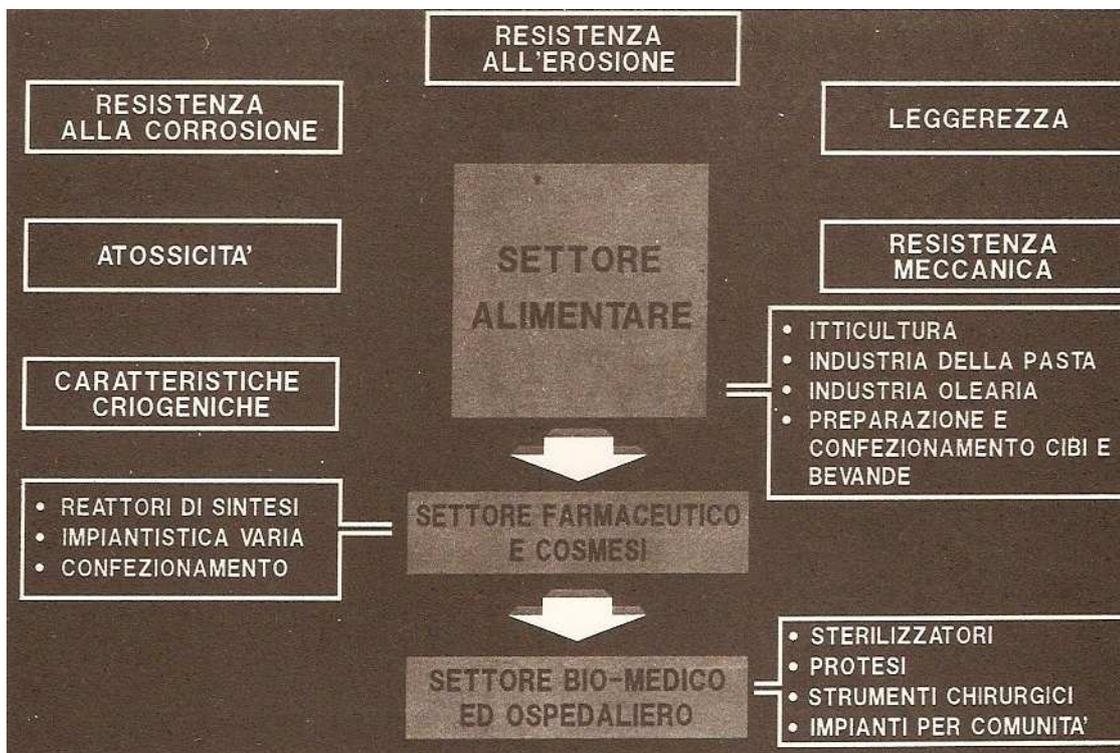


Fig. 2



Fig. 3



Fig. 4



Fig. 5



Fig. 6

Dott. D. Engels

Heraeus Elektroden

USE OF TITANIUM IN INDUSTRIAL CHEMISTRY AND ELECTROCHEMISTRY

Abstract:

Due to its outstanding corrosion resistance titanium has become an important material for process equipment construction.

The possible applications of titanium in the chemical industry are numerous: it is used in the construction of reaction vessels, columns, stirres, pipelines, etc. For cooling or heating corrosive media heat exchangers manufactured from this material are used, which can be designed as heating coils, bayonet heaters or as tube heat exchangers.

The classical application of titanium (activated with precious metals) in the industrial electrochemistry has been the use as a chlorine producing anode. In addition titanium has recently become an important material in cell construction.

The Use of Titanium in Industrial Chemistry and Electrochemistry

1. Introduction

Due to their outstanding corrosion resistance titanium and its alloys have become important materials for process equipment construction. Besides aerospace industry, chemical industry is the biggest consumer of this metal.

The possible applications of titanium in chemical industry are numerous: it is used in the construction of reaction vessels, columns, stirrers and pipelines. For cooling or heating corrosive media heat exchangers of this material are used, which can be designed as heating coils, bayonet heaters or as tube heat exchangers (Fig. 3-5).

Titanium components can be manufactured in self supporting construction or in combination with other metals. In many cases a lining of the carrier material is sufficient. If vacuum is applied or thermal conductivity is required, cladding has to be used. As titanium has a tendency to form intermetallic phases with iron, at high temperature explosive cladding is applied.

The classical application of titanium (activated with precious metals) in the industrial electrochemistry has been the use as a chlorine producing anode. In addition titanium has recently become an important material in cell construction (Fig. 6-7).

2. Properties of Titanium

2.1 Physical and Mechanical Properties

The commercially pure (c.p.) and alloy grades typically used in industrial service are listed in Table 1. In general alloying with palladium (TiGr.7) or nickel and molybdenum (TiGr.12) improves the corrosion resistance of c.p. titanium whereas aluminium and vanadium result in a higher strength.

In the construction of process equipment the grades 2 (c.p. Ti), 7 (TiPd) and 12 (TiNiMo) are mainly used.

When designing with titanium various physical properties have to be taken into account (Table 2). The apparatus are calculated by means of the usual design codes e.g.:

ASME - American Society of Mechanical Engineers

AD - Arbeitsausschuß für Druckbehälter

In terms of strength titanium alloys can be compared to austenitic steels. Due to its low density of 4.5 g/cm^3 a weight saving of 42% can be achieved in comparison to steel construction having the same mechanical data. Scales are hardly formed on titanium, which improves the heat transfer in heat exchangers although the thermal conductivity is rather low compared to steel or nickel.

The considerable thermal expansion differences between steel and titanium have to be considered. Tube heat exchangers for example are fitted with expansion joints to compensate differences in extension (Fig. 10).

2.2 Corrosion Properties of Titanium

The corrosion resistance of titanium in many aggressive media is based on the formation of a passive oxide layer on the surface. Because of this, titanium is mainly used in oxidizing media. Due to its excellent stability in chloride, chlorate and chlorine containing brines, it is used in chlor-alkali processes as a material of construction and - activated with precious metals - as a chlorine producing anode (Fig. 1-2).

Titanium is not recommended in fluorine and fluoride containing media, dry chlorine gas and red fuming nitric acid. The corrosion behaviour in non-oxidizing acids e.g. HCl and H_2SO_4 is inadequate in particular at elevated temperatures and low pH

values. There are a number of possibilities to improve the passivation behaviour in these environments. Oxidizing additive such as NbO_3 or chromate have a beneficial influence on the formation of the passive oxide layer. The free corrosion potential can also be shifted into the passive state by:

- Application of an external, anodic current.
- Electric coupling to a more precious element
(e.g. Pt or Pd)
- Alloying with a more precious metal
(e.g. Ti 0.15 Pd)

By alloying with palladium the susceptibility of titanium to crevice corrosion is improved. To a certain extent this is also achieved by nickel and molybdenum, applied at Ti Grade 12.

3. Applications of Titanium

3.1 Applications in the Chemical Industry

Referring to its excellent corrosion resistance in many aggressive media titanium is used in a number of chemical processes. Process equipment of any kind such as reactors, heat exchangers, piping, electrodes, etc. for the production of petrochemicals, plastics intermediate products, acetic acid, nitric acid, chlorine gas, urea, etc. are manufactured from titanium (Fig. 2). It is furthermore used in sea water desalination plants, marine applications, galvanotechnique and corrosion control.

Apparatus manufactured from solid titanium can be applied up to a maximum temperature of 250°C . In titanium lined devices the temperature should not exceed 200°C whereas titanium clad constructions can be used up to 500°C .

3.2 Applications in the Electrochemical Industry

The classical application of titanium, activated with precious metals or their oxides, in the industrial electrochemistry has been the use as a chlorine producing anode as a substitute material for graphite.

Apart from chlor-alkali processes titanium electrodes are applied in a number of electrolytic processes, e.g. in the generation of chlorate and hypochlorite from NaCl solutions. Membrane cells fitted with titanium anodes are applied in electroorganic synthesis. In galvanotechnology the insoluble anodes of titanium tend to replace the well known soluble anodes such as lead or graphite. Titanium anodes are furthermore used in active corrosion control such as cathodic protection (e.g. inside protection of tanks and pipelines).

More and more titanium is used for the construction and lining of cell components such as cell covers, piping or frames in membrane cells.

In brine purification Kelly Filters manufactured from titanium, admit double filter area in comparison to rubberized steel construction (Fig. 8). The double titanium frame having the same size as one single steel frame is covered with a filter mat. By doubling the filter capacity the use of titanium turned to be economic.

4. Constructing with Titanium

4.1 Welding

Normally titanium is welded by the TIG (tungsten inert gas) technique with or without filler metal. As titanium reacts easily to the atmosphere during welding, it has to be carried out in inert atmosphere either in protective chambers or with suitable protective equipment. The normally used Argon must have a purity of at least 99,95%.

4.2 Multi-Tube Heat Exchangers

The high corrosion resistance of titanium enables to reduce the wall thickness of tubes in comparison with those of stainless steel and copper alloy tubes. Scales are hardly formed on the heat-transfer surface, thus improving the condensation properties of the heat exchangers. For these reasons the heat transfer ratio of titanium tubes is superior to that of the other metals mentioned above.

Multi-tube heat exchangers are composed of shells, tubes, tube sheets, baffle plates, expansion joints, etc. (Fig. 9-12). In most cases only one of the flowing liquids in the heat exchanger is corrosive. It is economical to set the tube interior as the corrosive side and use titanium only for the tubes and the tube sheets. Seamless and welded titanium tubes can be used. In the recent years the application changed from seamless to welded titanium tubes. Now seamless tubes are only used if high strength is prevalent due to high pressure.

The tube ends are fixed to the tube sheets by expanding. The clearance between the tube sheet hole and the tube should be in the range of 0.1 to 0.5 mm. To achieve a better stability, grooves can be cut into the wall of the holes. The tubes are normally rolled-in with a tube expansion rate of 8 to 10%. If higher reliability is required the tubes are additionally welded to the tube sheets after rolling-in (Fig. 11).

The tube sheets are manufactured from solid titanium, titanium clad steel or may be loose lined.

4.3 Explosive Cladding

The decision whether to use a loose lining or clad material is influenced by several factors. Due to high differences in thermal expansion (e.g. titanium and stainless steel) loose

linings may separate at high working temperature. Under vacuum conditions the loose lining can collapse whereas at high pressures the thermal expansion beads are depressed and can no longer function. If good thermal conductivity is required clad material has to be used because of its good heat transfer properties.

As titanium shows a tendency to form brittle intermetallic phases with iron at high temperatures explosive cladding (cold welding) has to be applied.

In explosive cladding the flyer plate is placed parallel to the stationary base plate at a specified gap distance. A detonation front is established causing plate acceleration and impact of the flyer plate on the base plate surface. The impulse delivered from the flyer plate causes deformation of this plate at an angle that is equal to the dynamic collision angle β . The velocity of the collision point VC along the base plate surface is equal to the detonation velocity of the explosive VD (Fig. 13). The acceleration of the plate VP may be as high as 500 m/s. The high pressure (10 to 50 kbar) applied at the collision point results in the welding of the two materials. The bonded zone has a wave-like appearance (Fig. 14).

Generally, titanium sheets having a thickness of 2 to 4 mm are used for cladding. In designing, the computation of strength is done with regard solely to the carrier metal. Due to the fact that it is not possible to weld titanium with other materials, a special technique must be considered in construction with clad material. The titanium cladding is removed near the weld. After welding the steel, the weld is sealed by an overlapping titanium stripe welded to the explosively clad lining. Nozzles may be loose lined or carried out in solid wall construction.

4.4 Cell design

When designing with titanium as a conductor its relatively high electrical resistivity has to be taken into account (Table 2).

In cell design the conductivity of titanium often is the limiting factor in current-carrying components. Because of this, titanium lined or clad copper is used for current distributors if high electrical conductivity is required.

5. Conclusion

By using titanium as a material of construction for chemical process equipment and components of electrolytical cells a lot of highly corrosive media can be handled. As soon as the corrosive agents turn to attack titanium e.g. inorganic acids at elevated temperatures and low pH values the special metals zirconium, niobium and tantalum have to be applied.

Table 1: Chemical Composition and Mechanical Properties
of some Titanium Alloys

Titanium		Chemical Composition [Weight-%]			Yield* Strength	Tensile Strength	Elongation
ASTM	DIN	Fe (max.)	O	other	[N/mm ²] (min.)	[n/mm ²]	[%] (min.)
Grade 1	3.7025	0.20	0.12		200	290-410	30
Grade 2	3.7035	0.25	0.18		270	390-540	22
Grade 3	3.7055	0.30	0.25		350	460-590	18
Grade 4	3.7065	0.35	0.35		410	540-740	16
Grade 5	3.7165	0.25	0.20	6 Al/4 V	850	<u>></u> 900	10
Grade 7	3.7035	0.25	0.18	0.15 Pd	270	390-540	22
Grade 12	-	0.30	0.25	0.3 Mo/0.8 Ni	370	<u>></u> 490	18

* at 1.0% offset

Table 2: Physical Properties of Various Materials

Material	Specific Gravity [g/cm ³]	Melting Point [°C]	Expansion Coeff. [/ ^o C]	Thermal Conduct. [W/m ^o C]	Modulus of Elasticity [kN/mm ²]	Yield* Strength [N/mm ²]	Electrical Resistivity [μΩcm]
Ta-ES	16.6	2,997	6.5x10 ⁻⁶	54	172	140	12.5
Ta-GS					180	200	
Nb	8.6	2,460	7.2x10 ⁻⁶	52	107	105-140	16
Zr 702	6.5	1,845	5.9x10 ⁻⁶	52	108	207	44
Ti Gr. II	4.5	1,670	8x10 ⁻⁶	17	105	225	57
Mo	10.2	2,610	5.3x10 ⁻⁶	142	325	600	5.2
Steel (HII)	7.9	1,530	12x10 ⁻⁶	62	205	255	9.7
Staineless St	7.9	≈1,400	17x10 ⁻⁶	16	200	265	72
Nickel (LC)	8.9	1,450	15x10 ⁻⁶	91	205	80	9.5
Hastelloy C4	8.6	≈1,350	11x10 ⁻⁶	12	195	305	130
Copper	8.9	1,080	17x10 ⁻⁶	381	108	-	1.7

* minimum, at 0.2 % offset

Good Resistance	Limited Resistance	No Resistance
Oxidizing Media Chlorides Brine Seawater Chlorates Chlorine (moist) Alkalies	Reducing Media Sulfuric Acid Hydrochloric Acid Phosphoric Acid	Fluorine Fluorides Chlorine (dry) Red Fuming Nitric Acid
increasing <----- Resistance -----> decreasing		
Oxidizing Media HNO_3 , CrO_2^- , Fe^{3+} , Cu^{2+} Ti 0.2% Pd		Reducing Media high concentration high temperature

Fig. 1: Corrosion Resistance of Titanium

Applications	Components
Chemical Industry Petrochemistry Plastics Intermediate Products Production of: Acetic Acid Nitric Acid Urea Fertiliser	Process Equipment Reaction Vessels Columns Heat Exchangers Piping Pumps Valves
Electrochemistry Chlor Alkali Electrolysis Hypochlorite Generation Chlorate Generation Electroorganic Synthesis	Cell Components Electrodes Cell Covers Cell Frames Anode Baskets
Galvanotechnique Seawater Desalination, Marine Applications Corrosion Control	

Fig. 2: Applications of Titanium

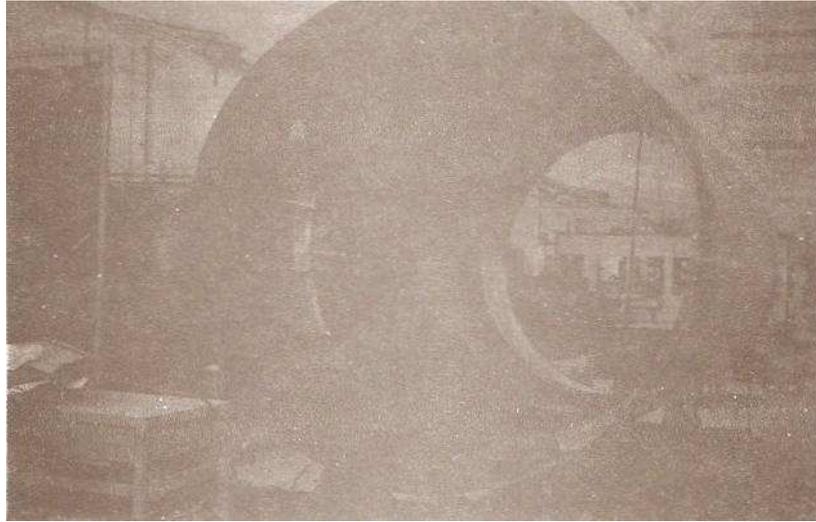


Fig. 3 - Column manufactured from solid titanium

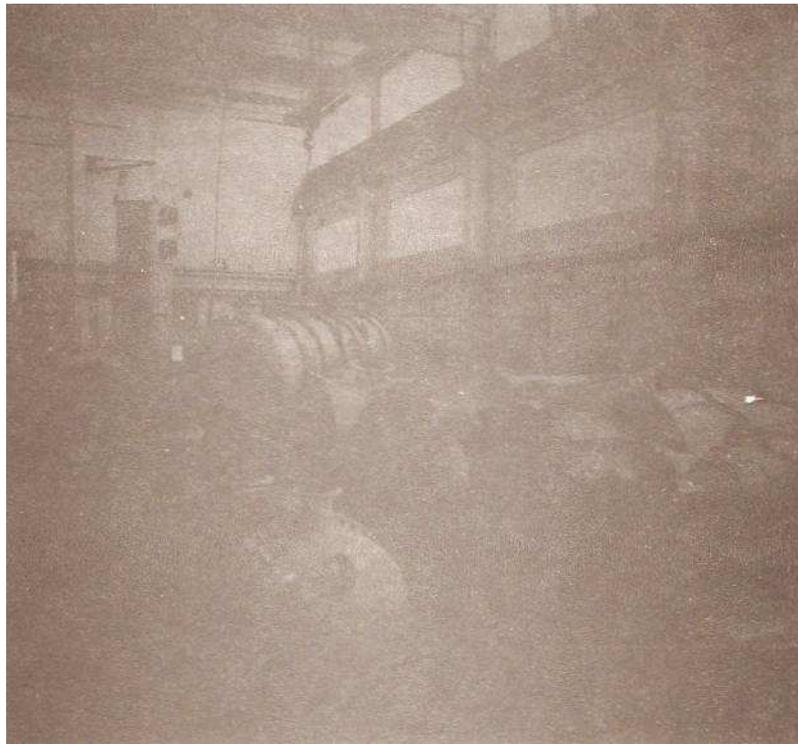


Fig. 4 - Titanium Heat Exchangers manufactured from Ti grade 2 and 12 for a salt generation plant, exchange surface: 7.5 m^2 to 532 m^2



Fig. 5
Stirrer manufactured
from solid titanium

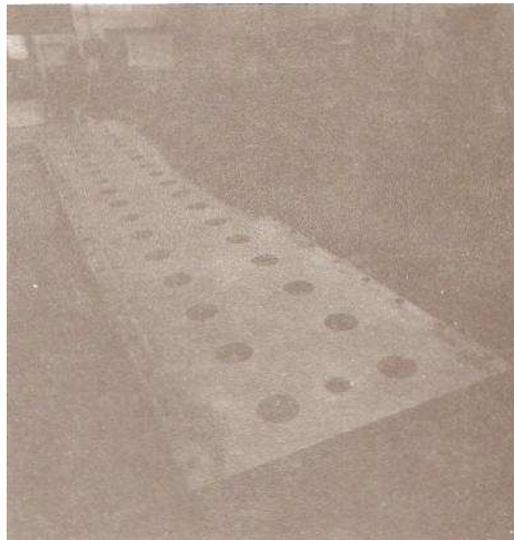


Fig. 6 Titanium lined
cell cover
(Mercury cell)

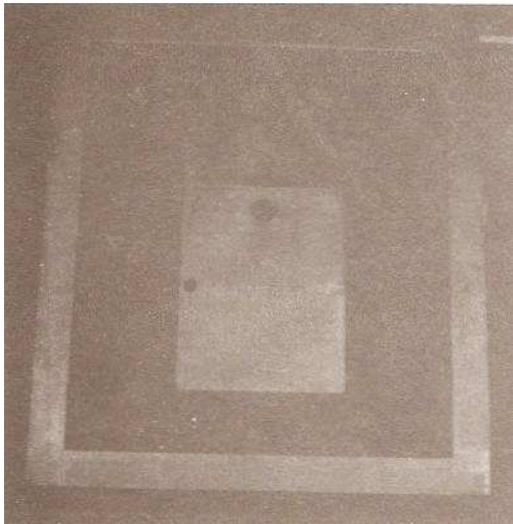


Fig. 7
Titanium cell cover
(diaphragm cell)

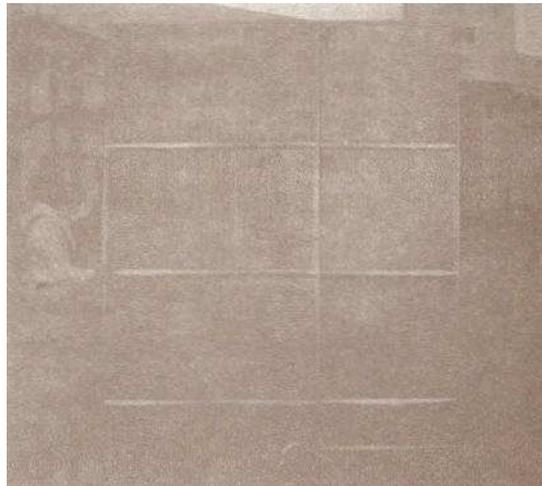


Fig. 8
Kelly Filter for brine
purification manufactu-
red from titanium sheet

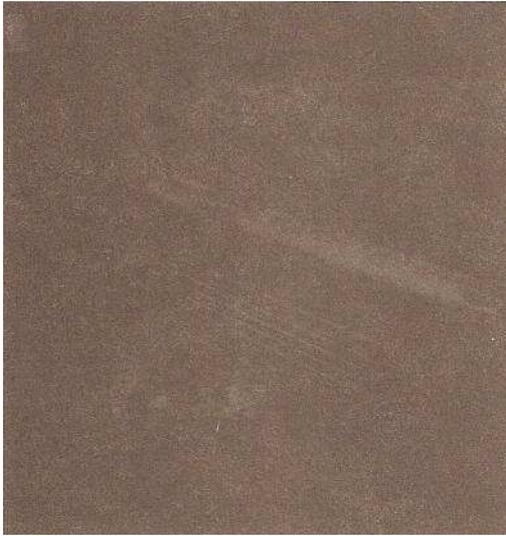


Fig. 9
U-tube Heat Exchanger,
arrangement of tubes
and baffle plates

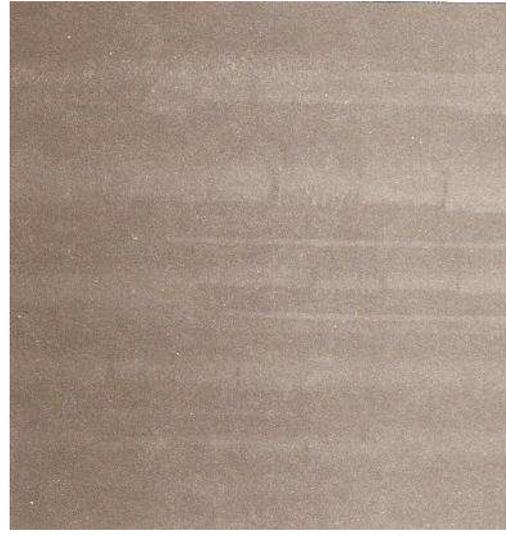


Fig. 10
Expansion joints to
compensate differences
in thermal expansion

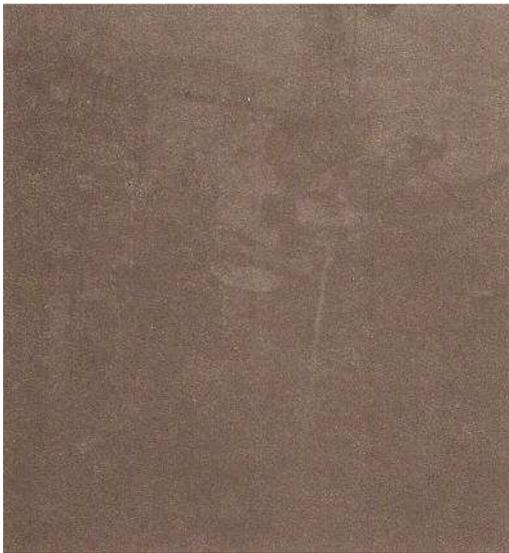


Fig. 11
Welding of tubes
to the tubes sheet

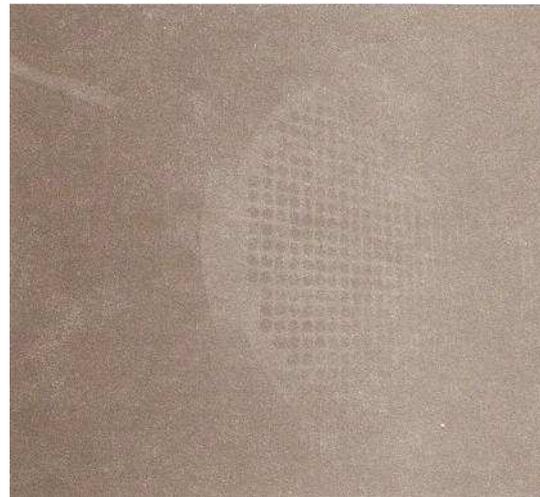


Fig. 12
Titanium Tubes Heat
Exchanger, exchange
surface 101 m², tube
sheets explosively clad
with Ti 0.2 Pd

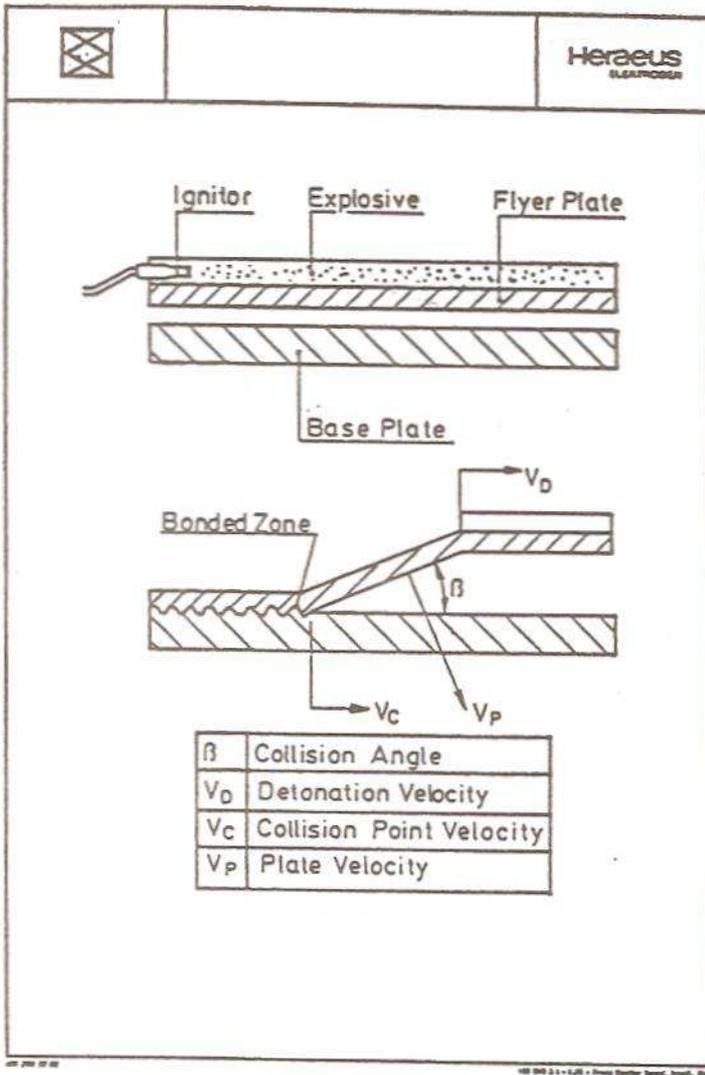


Fig. 13
Arrangement and
procedure of
explosive cladding

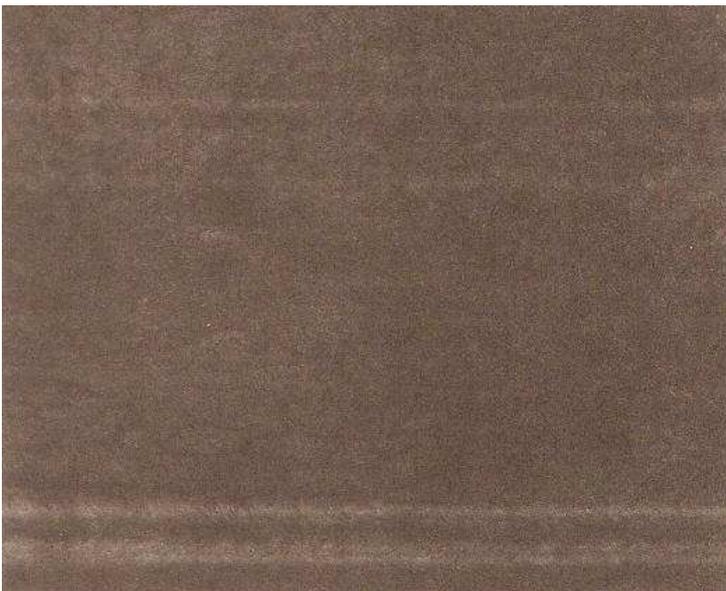


Fig. 14
Bonded zone of
explosively clad
material
(cross section)

6. References

1. K. Rudinger: Sonderwerkstoffe für den Korrosionsschutz; in Kontakt & Studium Bd. 64, Expert-Verlag, Grafenau/Württemberg, FRG, 1981.
2. K. Rudinger: Titan und Titanlegierungen; Z. Werkstofftech. 9, 1978, p. 181.
3. Titanium and Titanium Alloy, Daido Steel Co., Nagoyu, Japan, 1985.
4. Titanium Zirkonium, Nippon Mining Co., Tokyo, Japan.
5. Titanium Titranten, Schmiedewerke Krupp-Klockner GmbH, FRG.
6. Titan und Titanlegierung, Tisto GmbH, Düsseldorf, FRG.
7. Corrosion Resistance of Titanium, Timet Division Pittsburgh, Pennsylvania, USA.
8. TiCode 12, Timet Division, Pittsburgh, Pennsylvania, USA.
9. Corrosion Resistance of Titanium, IMI Titanium, Birmingham, GB.
10. Ch. Liesner: The special metals Tantalum, Titanium and Zirkonium in chemical engineering plant; special edition of W.C. Heraeus GmbH, Hanau, FRG, 1978.
11. F. Sperner: Die reaktiven Metalle Ti, Zr, Hf, V, Nb und Ta, Technologie und Einsatzgebiete; Werkstoffe und ihre Veredelung, 2 (6) (1980), p. 291.
12. F. Schreiber: Sondermetalle in der chemischen Verfahrenstechnik; Chemie-Technik, 10 (1981), p. 203.

13. D.F. Lupton, L. Amend, H. Heinke, F. Schreiber: The use of special metals in highly corrosion resistant chemical plant; special edition of W.C. Heraeus GmbH, Hanau, FRG, 1982.
14. R. Brandner: Reaktoren aus Sondermetall; Chemie-Technik, 12 (2) (1983), p. 72.
15. D. Wall: Modern Chlor-Alkali Technology, Soc. of Chem. Ind., London, 1986.
16. Industrial Electrochemistry, editor: D. Pletscher, Chapman and Hall, London/New York, 1982.

Dott. S. Abis

Elettrochimica Marco Ginatta

METALLURGIA FISICA DELLE LEGHE DI TITANIO

Generalità

L'obiettivo della memoria che presenterò questo pomeriggio è duplice; da una parte vorrei presentare alcuni aspetti della metallurgia fisica del titanio che possano essere utili a quanti hanno intenzione di utilizzare questo materiale che presenta queste enormi caratteristiche positive dal punto di vista industriale. Cercherò di fare questo attraverso un brevissimo excursus delle caratteristiche principali delle leghe di titanio e dei metodi che vengono correntemente impiegati per la loro produzione e lavorazione in prodotti finiti. Naturalmente, mi rendo conto che tale obiettivo non è dei più semplici, poichè la mia esposizione segue quella di ricercatori così qualificati, come il Dr. Froes ed il Dr. Thomas che sono conosciuti a livello mondiale. Tuttavia il nostro sforzo qui alla EMG è quello di proporre l'uso del titanio in applicazioni diffuse e semplici, cercando di ereditare tutto quello che è stato fatto fino ad ora nella metallurgia del titanio, in quei campi a così elevata tecnologia come sono l'aerospazio, e l'industria chimica.

D'altra parte presenterò l'attività del dipartimento di metallurgia della EMG che abbiamo voluto creare con l'intento di sviluppare non solo l'aspetto produttivo primario della spugna, come ha sottolineato l'Ing. Orsello o quello del Marketing, come descritto dal Dr. Debernardi, ma anche l'aspetto metallurgico di base, al fine di fornire a chiunque ne necessiti, industriale, progettista, trasformatore, un bagaglio di conoscenze sufficiente per un'utilizzazione economicamente corretta del materiale a base Titanio.

Chiunque abbia necessità troverà quindi nella EMG un interlocutore disponibile e, per quanto nelle nostre possibilità, qualificato per una collaborazione fattiva che porti alla risoluzione dei problemi industriali che hanno come base l'uso del Titanio.

Alcuni cenni sulla metallurgia fisica del Titanio

Come materiale strutturale il titanio è stato preso in considerazione subito dopo la seconda guerra mondiale, con l'obiettivo di una applicazione diffusa nelle parti strutturali sollecitate a caldo dei motori a turbina.

A favore di questo materiale, gioca infatti l'eccezionale resistenza meccanica associata ad una densità contenuta (circa 4.5 g/cm^2), con buone caratteristiche di resistenza a creep, che ne promuovono l'uso fino a temperature di $450-550^\circ\text{C}$.

Tuttavia fin dall'inizio del loro utilizzo in aeronautica, altre doti tecnologiche come l'elevatissima resistenza alla corrosione in ambiente sia riducente che ossidante, la resistenza alla cavitazione, il basso coefficiente di dilatazione termica, il basso modulo elastico, hanno spinto la sua utilizzazione anche e soprattutto in altri comparti industriali, aprendo a questo materiale, anche in previsione di un abbassamento dei costi e di una costanza di caratteristiche possibile dalla nuova tecnologia produttiva basata sulla deposizione diretta da sali fusi messa a punto dalla nostra società, importanti ed interessanti possibilità applicative nei comparti industriali a media e bassa tecnologia.

Tuttavia la parola "Titanio" genera ancora negli utilizzatori e nei trasformatori un senso di sconcerto, poichè la diffusione dell'informazione sulla metallurgia dei non ferrosi e del Titanio in particolare resta ristretta, per ora, ad alcuni ambiti specializzati, e viene trascurata, anche in ambito accademico, rispetto ai materiali ferrosi.

Le leghe di titanio non sono un oggetto sconosciuto, e su di esse è stata accumulata una gran mole di risultati derivati

dagli studi accurati e puntigliosi sviluppati durante quarant'anni di applicazioni estremamente qualificate sia nel settore dell'aerospazio che in quello industriale generico.

Inoltre la metallurgia delle leghe di Titanio, viene studiata attivamente in tutto il mondo ed ha raggiunto un tale grado di completezza, come dimostrato dai qualificati interventi del mattino e da quelli che seguiranno, che possiamo tranquillamente affermare che la tecnologia dell'applicazione e lavorazione del titanio, è assestata a livelli che permettono un utilizzo industriale diffuso di tale materiale senza necessità di costosi know-how applicativi.

Dal punto di vista della metallurgia di base, il titanio si contraddistingue per almeno quattro caratteristiche principali:

- presenta una trasformazione allotropica a 882°C da una fase α a struttura esagonale compatta ad una β cubica a corpo centrato stabile fino al punto di fusione (1678°C);
- è un metallo di transizione che possiede una struttura elettronica con i livelli "d" incompleti e quindi può formare soluzioni solide ampie con la maggior parte degli elementi sostituzionali con un rapporto di $\pm 20\%$ nel fattore di forma;
- reagisce con svariati interstiziali compresi O, N, H allo stato gassoso;
- può formare soluzioni solide e composti con legame metallico, ionico o covalente.

I processi di alligazione delle leghe di titanio sono caratterizzati da un processo di stabilizzazione della fase β o di quella α da parte degli alliganti principali; gli elementi con un rapporto elettrone / atomo inferiore a quattro, sono α stabilizzanti, elementi con un rapporto pari a quattro sono neutri, elementi con un rapporto superiore a quattro risultano β stabilizzanti.

In generale gli elementi che si dissolvono preferenzialmente nella fase α tendono a stabilizzarla a temperature più elevate innalzando, in funzione del tenore di alligante, la temperatura della transizione β . Gli altri alliganti stabilizzano la fase β abbassando la temperatura di transizione beta ed in tal caso si possono ottenere dei sistemi β -isomorfi o α -eutettoidi (fig. 1). Rispetto all'effetto stabilizzanti degli alliganti principali, le leghe di titanio possono essere quindi suddivise in leghe α , β o α/β .

Leghe α

Gli alliganti principali che si sciolgono nella fase α sono gli α stabilizzanti Al ed O e quelli neutri Zr e Sn.

Tali alliganti agiscono sulle caratteristiche meccaniche con un effetto di "solution hardening" aumentando la resistenza meccanica di 35 - 70 MPa per ogni %.

O ed N contribuiscono all'indurimento con un processo di solubilizzazione interstiziale; sono presenti come impurezze o possono essere aggiunti in tenori controllati in vari gradi di titanio commerciale (Commercial Purity - PC), per raggiungere valori più elevati di resistenza meccanica.

Le leghe α possono comunque contenere piccole percentuali di altri alliganti, e vengono perciò divise in tre sottoclassi:

- leghe α monofase
- leghe quasi α (max 2% di a stabilizzante)
- leghe da invecchiamento convenzionale (Ti-Cu con Cu < 2,5%)

Esistono dei limiti alla percentuale massima di a stabilizzante che è possibile alligare al titanio; per percentuali troppo elevate, si innesca la precipitazione di una fase a_2 a composizione generale TiX_3 che causa un forte abbassamento della duttilità della lega.

La sua presenza, che aveva fatto ben sperare per un miglioramento del comportamento delle leghe di Ti alle alte temperature (le superleghe infatti assumono ottime caratteristiche di resistenza al creep grazie alla presenza della fase α coerente tipo Ni_3 $\left[Al, Ti\right]$) appare uno dei vincoli più forti allo sviluppo di leghe termoresistenti.

Un aumento della duttilità in presenza della fase α_2 è causato dal Ga ed infatti sono state studiate leghe sperimentali Ti-Al-Ga, anche se il loro sviluppo è frenato sia dall'elevato costo del Ga che dalle difficoltà di fusione.

Recenti risultati ottenuti negli U.S.A. sia nelle composizioni che stabilizzano la fase d_2 -Ti₃ Al o α -Ti Al, con pesanti alligazioni di Nb, mostrano tuttavia ottimi risultati nella resistenza al creep, con valori di allungamento a t.a. dell'ordine del 1.5 - 2%.

Le leghe α monofase sono rappresentate dai vari gradi di Ti-Cp e dalla lega 5Al-2,5Sn (fig. 2 - leghe α monofase). Essendo monofase, le caratteristiche non risultano molto elevate, sebbene la stabilità termica della microstruttura conduca ad un buon comportamento al creep. Tali leghe possiedono una buona duttilità fino a temperature molto basse e sono saldabili.

La lavorabilità a caldo (forgiatura) è limitata dalle necessità di adottare temperature non troppo elevate (sotto la zona $\alpha+\beta$ per impedire la crescita del grano), e dalla tendenza all'incrudimento.

Le proprietà meccaniche sono quasi indipendenti dalla microstruttura.

Le leghe quasi - α (fig. 3 - leghe quasi - α) possiedono più elevata forgiabilità di quelle a monofasiche e furono sviluppate come materiale termoresistente per i compressori delle turbine dei motori aeronautici.

Esse esibiscono la più elevata resistenza al creep sopra i 400°C di tutte le leghe di Ti.

Le leghe quasi - α contengono fino al 2% di alliganti. β stabilizzanti che introducono un piccolo quantitativo di fase β nella microstruttura ed aumentano la forgiabilità. Le caratteristiche meccaniche non dipendono tuttavia dalla fase β (troppo limitata) quanto dalla presenza della fase martensitica α' e dalla manipolazione della microstruttura α/α' .

Le leghe quasi - α vengono generalmente forgiate e trattate termicamente nel campo $\alpha + \beta$; recentemente è stata valutata l'opportunità di un trattamento nel campo β .

Può essere interessante, in linea generale, osservare tramite un esempio, i principi che guidano lo sviluppo della formulazione di una lega quasi - α .

Una delle prime ad essere sviluppata (fig. 4) fu la 11Sn - 2,25Al - 5Zr - 1Mo - 0,2Si. Lo sviluppo avvenne in tre passi successivi: dapprima si decise di determinare il massimo tenore di α stabilizzante che si poteva alligare senza un eccessivo infragilimento; lo Sn fu scelto al posto dell'Al poichè, sebbene meno attivo nel processo di solution hardening a temperatura ambiente, è più attivo ad alta temperatura ed inoltre può essere aggiunto in tenori maggiori senza causare la comparsa della fase α_2 .

La composizione Sn11 - Al2,25 fu determinata comunque dalla tendenza all'infragilimento da idrogeno per alligazioni più spinte. Per ottenere una risposta al trattamento termico ed una maggiore forgiabilità senza diminuire la resistenza al creep, si aggiunse infine una piccola quantità di β -stabilizzante (1% Mo). Il Si fu aggiunto poichè presenta la tendenza a segregare sotto forma di siliciuri che diminuiscono la mobilità delle dislocazioni.

Una lega più saldabile e forgiabile (più β stabilizzante) fu la 8Al-1Mo-1V che tuttavia, tende ad infragilirsi per la precipitazione della fase α_2 a causa dell'elevato tenore di Al, dopo un uso prolungato in temperatura.

Un compromesso per le due leghe fu la 6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0,1Si.

La forgiatura in campo β risulta più semplice a causa della più semplice deformabilità del reticolo bcc; il successivo trattamento termico può tuttavia portare ad un eccessivo ingrossamento del grano che causa un abbassamento della duttilità a temperatura ambiente.

Sono state tuttavia sviluppate leghe specifiche per questo tipo di trattamento (Es. 6Al-5Zr-0, 5Mo-0, 25Si), che ovviano al problema.

La resistenza al creep è elevata ($T > 450^\circ\text{C}$) se viene attentamente controllato il range della velocità di tempra.

Il sistema Ti-Cu

Sebbene il Cu non abbia interesse commerciale come elemento β eutettoide, è stata sviluppata una lega Ti-2, 5Cu che esibisce il classico schema di age-hardening per la precipitazione della fase Ti_2Cu . Tale lega fu sviluppata nel tentativo di mettere a punto un ciclo tecnologico che comprendeva la deformazione plastica in uno stato solubilizzato seguita da invecchiamento e recupero di caratteristiche meccaniche.

La difficoltà principale fu individuata nella segregazione del Cu durante la solidificazione nonché nel difficile controllo del fenomeno di precipitazione per elevati tenori di Cu.

La lega Ti-2, 5Cu è saldabile e risponde positivamente ad un trattamento termomeccanico che comprende una deformazione a freddo prima del ciclo di invecchiamento.

Successive ricerche per la messa a punto di composizioni ternarie, non hanno portato a risultati di interesse pratico.

La difficoltà di raggiungere valori elevati di resistenza meccanica tramite aggiunta di α stabilizzante a causa della precipitazione della fase α_2 , e le difficoltà di formabilità portarono allo studio delle leghe contenenti entrambe le fasi α e β (fig. 5). La lega 6Al-4V appartenente a tale categoria, è sicuramente la più conosciuta nel campo delle leghe di Ti.

Le leghe α/β possiedono elevata resistenza meccanica, buona forgiabilità anche se deve essere fatto qualche sacrificio nelle doti di saldabilità e resistenza al creep.

Un'aggiunta massiccia di alliganti β stabilizzanti può portare alla possibilità di ottenere una struttura β a temperatura ambiente. Questa possibilità assume una notevole importanza poichè la struttura β cubica a corpo centrato è più facilmente deformabile di quella α , e può essere invecchiata dopo il processo di deformazione fornendo elevati valori di resistenza meccanica.

Tuttavia elevati tenori di β -stabilizzanti causano notevoli problemi durante la fusione (segregazione) e tendono ad aumentare la densità.

La prima lega β (fig. 6) prodotta commercialmente fu quella 13V-11Cr-3Al, impiegata dall'aviazione Statunitense per la costruzione dell'SR-71 (Blackbird). Tale composizione mostrò tuttavia una notevole combinazione di difetti: infragilimento per la precipitazione della fase $TiCr_2$, limitata saldabilità, difficoltà di processo sia durante la fusione che nelle successive lavorazioni.

Le attuali leghe β sono state tuttavia migliorate rispetto a quella prima composizione, in particolare:

- sono stati aggiunti elementi come Al, Zr e Sn che risolvono i problemi di fragilità a caldo
- sono stati eliminati gli elementi, come il Cr, che stabilizzano la trasformazione eutettoide causando la comparsa di fasi fragili come il $TiCr_2$; la stabilizzazione dell'eutettoide causa inoltre una rallentata risposta all'invecchiamento.

Recenti composizioni come la 10V-2Fe-3Al, la 11.5Mo-6Zr-4,5Sn (Beta III) e la 3A-8V-6Cr-4Mo-4Zr (Beta C) appaiono estremamente promettenti per la loro lavorabilità associata alla possibilità di un elevato recupero di caratteristiche meccaniche tramite un processo di invecchiamento che faccia precipitare la fase α in modo fine ed omogeneo.

Caratteristiche meccaniche delle leghe di Titanio

Come indicato in precedenza, le leghe commerciali a base Titanio cadono in tre categorie: leghe α , α/β e β . Il Titanio CP, le leghe α tipo 5Al-2.5Sn e quelle α/β come 6Al-4V sono preferite a bassa temperatura, situazione in cui la fase β (bcc) potrebbe dimostrarsi fragile. Altre leghe α/β e quelle β vengono usate nei range di temperature medie e medio-alte ($\cong 500^\circ\text{C}$).

Gli elementi α - stabilizzanti (tipo Al, Sn o O, C, N) hanno un forte effetto di solution strenghtening sulla lega, mentre quelli β stabilizzanti (elementi di transizione), risultano meno potenti. Tuttavia questi ultimi possiedono una maggiore solubilità, per cui mentre la fase α possiede una resistenza meccanica di $550 \div 700$ MPa, quella della fase β può arrivare a 830 MPa. Le leghe α/β risultano una miscela delle due.

La ricerca di stati microstrutturali indirizzati all'ottenimento di particolari proprietà fisico-meccaniche, è un argomento di grande interesse. Questo è particolarmente vero nelle composizioni di tipo α/β nelle quali particolari stati metal-lurgici vengono studiati per soddisfare applicazioni mirate. Nel caso delle leghe α , l'influenza della microstruttura sulle caratteristiche meccaniche è, di norma, meno importante eccettuate le composizioni che rientrano nel range di esistenza della fase α_2 .

Il modulo di Young delle leghe di Ti varia tra i 9 e i 12 GPa, dipendendo dallo stato di alligazione e dalla microstruttura.

Le leghe tipo β da invecchiamento presentano le più alte variazioni in funzione della microstruttura.

Il conferimento di resistenza meccanica ad una lega di Titanio avviene essenzialmente tramite due meccanismi:

- solution strenghtening: ottenuto attraverso un'aggiunta progressiva di alliganti;
- regolazioni microstrutturali: ottenute attraverso un opportuno trattamento termico o termomeccanico.

Il primo caso è particolarmente importante nelle leghe di tipo α , in cui l'influenza della microstruttura sulla resistenza meccanica è trascurabile.

Viceversa nelle leghe di tipo α/β e β l'aspetto microstrutturale è predominante, sebbene anche il primo dia un contributo alla resistenza meccanica.

Dal punto di vista del solution strengthening gli alliganti attivi si possono dividere in due classi: (a) metalli semplici (b) interstiziali C, O, N, B; i metalli di transizione (c), sebbene possano fornire un certo contributo, svolgono un'azione primaria essenzialmente da un punto di vista microstrutturale.

(a) Metalli Semplici (Al, Sn). I metalli semplici come Al, Sn, Ga hanno un forte effetto di solution strengthening, dovuto alla formazione di forti legami direzionali tra soluto e atomi di titanio. L'azione di diverse specie atomiche in soluzione si compone attraverso un'interazione diretta degli atomi di soluto, che fornisce una risposta superiore alla semplice composizione attraverso la regola delle miscele.

(b) Interstiziali: L'azione degli interstiziali è stata spiegata sia nei termini della corrente teoria dei difetti, che in termini di formazione di legami covalenti. L'effetto degli interstiziali assume perciò delle caratteristiche non dissimili da quelle dei sostituzionali, se non in termini quantitativi per quanto riguarda l'energia di legame e la diffusività degli atomi di soluto.

(c) Metalli di Transizione: L'aggiunta di metalli di transizione al Ti è qualitativamente differente, in termini elettronici, rispetto ai casi precedenti; non avvengono perturbazioni nei livelli elettronici, e la lega ottenuta può essere vista come un nuovo metallo di transizione caratterizzato da un ben preciso rapporto elettrone/atomo.

Il contributo dei metalli di transizione alla determinazione delle caratteristiche meccaniche è di circa 20 - 30 MN/m² (tabella I), ma il contributo fondamentale dei metalli di transizione (β - stabilizzanti) è microstrutturale nelle leghe da trattamento termico o termomeccanico.

Effetto della microstruttura sulle proprietà di resistenza meccanica

All'aumentare della temperatura aumenta la mobilità degli atomi di soluto, e diminuisce l'effetto di solution hardening.

Per tale ragione il meccanismo di recupero di caratteristiche meccaniche deve essere ricercato in effetti microstrutturali, e questi ultimi devono essere in equilibrio termodinamico alla temperatura di esercizio prevista.

Da questo punto di vista è stata particolarmente studiata la possibilità di conferimento di caratteristiche meccaniche attraverso la precipitazione della fase α_2 tipo Ti_3X (ad esempio Ti_3Al), molto simile alla fase su cui è basato il meccanismo di resistenza meccanica delle leghe a base Nichel (superleghe).

Su tale base vengono attivamente studiati gli alluminiuri Ti_3Al , che sono usciti dalla fase prototipale per produrre componenti altamente sofisticati per il settore aerospaziale.

Le attuali leghe impiegate in temperatura sono quelle di tipo quasi $-\alpha$ (quelle β sono quasi completamente solubilizzate a temperature elevate), in cui le caratteristiche meccaniche sono determinate da:

- interazione dislocazione precipitato
- deformazione di coerenza all'interfaccia α/β
- deformazione di coerenza precipitato/matrice.

Alcune leghe commerciali

Le proprietà fisico-meccaniche di una singola lega possono essere regolate al fine di raggiungere combinazioni che soddisfino particolari richieste di utilizzo. Questo può essere ottenuto attraverso opportuni trattamenti termici (nel caso delle leghe tipo α/β o β) oppure tramite un'attenta regolazione degli alliganti all'interno delle variazioni di composizione ammesse (esistono ad esempio parecchie varietà di Ti - 6Al - 4V).

La Ti - 6Al - 4V è la lega più utilizzata nelle più svariate applicazioni; esistono una quantità di trattamenti Termici ed accorgimenti nell'alligazione che permettono di regolarne le proprietà al fine di soddisfare le richieste in funzione delle necessità applicative.

La Ti - 5Al - 2.5Sn è una lega di medie caratteristiche meccaniche utilizzata, nella versione a tenore controllato di interstiziali, a bassa temperatura.

La Ti 8Al - 1Mo - 1V è una lega quasi - α che contiene il più alto tenore di Al delle leghe commerciali più diffuse; possiede caratteristiche meccaniche medio-alte ed è utilizzata nei dischi e pale per compressori nei motori aerei.

La Ti - 6Al - 2 Sn - 2 Zr - 4 Mo - 4 Cr (Ti 17) fu sviluppata per l'applicazione specifica nei dischi per turbine a gas; nel 1960 fu sviluppata la Ti 6Al - 2 Sn - 4 Zr - 4 Mo (6242) per temperature fino a 540°C e successivamente la Ti 6Al - 2 Sn - 4 Zr - 6 Mo (6246).

Più di recente sono state sviluppate le leghe tipo β (Ti 13V - 11Cr - 3Al) per utilizzazioni nel settore strutturale aerospaziale; successivamente leghe più orientate verso applicazioni a più bassa tecnologia sono state studiate per applicazioni più diffuse e sono oggi disponibili sul mercato, come la β -III (Ti - 4.5 Sn - 6 Zr - 11.5 Mo) e la β -C (Ti - 3Al - 8V - 6 Cr - 4 Mo - 4 Zr).

La Tabella I riporta le caratteristiche meccaniche delle più comuni leghe commerciali.

La figura 7 mostra un confronto tra le proprietà meccaniche delle leghe di Ti ed i materiali concorrenti nelle applicazioni a caldo in funzione della densità.

Tecnologie del titanio

I lingotti di titanio ottenuti dal forno ad arco sotto vuoto, hanno in genere una struttura piuttosto fragile; la prima lavorazione consiste in una forgiatura a caldo (fig. 8) allo scopo di produrre una bramma da avviare a successiva laminazione. La forgiatura viene eseguita a velocità di deformazione relativamente lenta in una pressa di tipo idraulico.

Alternativamente i lingotti di prima fusione, possono essere martellati per ottenere billette di sezione quadrata o circolare per la produzione di barre da forgiatura, estrusi o fili. Talvolta componenti di dimensioni particolarmente grandi (ad esempio dischi per turbine) possono essere forgiati direttamente dai lingotti di prima fusione.

Le tecnologie fusorie più moderne, ad esempio quelle che utilizzano il fascio elettronico, permettono di ottenere direttamente bramme di piccolo spessore che possono essere avviate alla sbozzatura e successiva laminazione senza un passaggio preliminare di forgiatura.

Poichè al di sopra dei 550°C il titanio si combina con l'ossigeno formando una zona corticale dove è possibile l'innescò di crepe superficiali, ed inoltre è possibile una contaminazione da idrogeno, i forni di trattamento elettrici sono da consigliarsi per il preriscaldamento, o per lo meno a gas rispetto a quelli ad olio, unitamente a procedure di ispezione e successiva rimozione dell' ossido superficiale dopo ogni operazione di lavorazione plastica.

I processi di deformazione a caldo non sono concettualmente differenti da quelli della comune industria degli acciai.

Talvolta tuttavia le potenze specifiche in gioco possono essere relativamente elevate se considerazioni microstrutturali impongono deformazioni a caldo a temperatura inferiore alla zona $\alpha + \beta$.

Un altro fattore estremamente importante è quello della necessità di adottare intervalli di temperatura stretti e controllati.

La forgiatura di particolari finiti o quasi finiti viene effettuata, in genere, in stampo chiuso piuttosto che in stampo aperto.

Le temperature in gioco per gli stampi sono in genere 200-250°C per operazioni veloci di forgiatura, e 425°C per quelle più lente (prese idrauliche).

Una tecnologia estremamente interessante che viene attivamente studiata è quella della forgiatura a temperatura costante (creep forming): possono essere prodotti componenti di grandi dimensioni con deformazioni lente, adoperando stampi ceramici meno costosi di quelli metallici; le temperature di lavoro sono di circa 850°C.

Un'altro interessante processo di formatura è quello della formatura superplastica di laminati che permette di ottenere, con basse pressioni e velocità di deformazione limitate, delle forme estremamente complesse.

La formatura superplastica può essere abbinata al diffusion bonding estremamente semplice per il titanio, ottenendo prodotti di estremo interesse commerciale.

Le lavorazioni a caldo del titanio devono comunque essere condotte con alcune precauzioni fondamentali legate alla contaminazione da ossigeno ed idrogeno. Inoltre è sempre opportuno svolgere le operazioni di deformazione a caldo o a freddo avendo la precauzione di utilizzare dei lubrificanti al fine di evitare un danneggiamento superficiale (ad esempio sospensioni di grafite o disolfuro di molibdeno; per le deformazioni più spinte come l'estrusione possono essere utilizzati dei vetri).

La lavorazione di macchina del titanio, può essere confrontata con quelle degli acciai austenitici; essa risulta leggermente più complicata di quella dei correnti acciai di durezza equivalente. Uno dei problemi principali è quello del limitato coefficiente di conducibilità termica che, associato con la forma particolare del truciolo che permette solo una limitata area di contatto con l'utensile, crea problemi di surriscaldamento locale.

Devono quindi essere adottate velocità di taglio non troppo elevate ed utensili di buona qualità con buona resistenza alla temperatura.

Un altro problema deriva dalla tendenza del truciolo ad aderire alla superficie di taglio, causando un abbassamento della vita dell'utensile.

In conclusione la lavorazione di macchina del titanio richiede, per una corretta esecuzione, una messa a punto dei parametri di lavoro ed alcune precauzioni di esecuzione.

La saldabilità del titanio dipende, in generale, dalla microstruttura e dalla composizione della lega: le leghe α o quasi α sono in genere saldabili, mentre aumentando il tenore di fase β la saldabilità tende a diminuire.

Le comuni tecniche MIG TIG Plasma ed EBW sono in genere applicabili purchè la zona di saldatura risulti coperta da un'atmosfera protettiva di argon. In caso di percorsi di saldatura particolarmente complessi è opportuno disporre un ambiente chiuso in atmosfera inerte.

La saldatura E.B., eseguita di norma sotto vuoto, appare particolarmente indicata per il titanio, producendo saldature di ottime caratteristiche con penetrazioni profonde e limitata zona termicamente alterata.

Il diffusion bonding (DB) è particolarmente indicato per le leghe di titanio, fornendo resistenze meccaniche del giunto pari al 90% dei valori del metallo base. E' eseguito in genere a 850-950°C (sotto il β transus nelle leghe α/β) adottando basse pressioni (\cong 1 MPa) per tempi di 30-60 minuti. Il DB

viene adoperato anche per leghe non saldabili con i metodi più comuni ed è particolarmente indicato, in accoppiamento alla formatura superplastica, per ottenere pezzi di forma estremamente complessa senza ricorrere a costosi assemblaggi.

Anche la brasatura trova applicazione nelle leghe di titanio; essa viene eseguita in atmosfera controllata a circa 1000°C con materiali brasanti come Ti-15Ni-15Cu.

Un' applicazione particolarmente interessante è la produzione di pannelli a nido d'ape (Honeycomb).

Conclusioni

Spero di aver dato, con la mia presentazione, un'idea della completezza delle conoscenze disponibili sulla metallurgia del titanio, e sulla possibilità di reperirle con facilità nella letteratura tecnica disponibile e nell'esperienza di quanti nel mondo già lavorano su questi temi.

Vorrei concludere descrivendo ora brevemente la nostra attività in Italia nel campo dello sviluppo della metallurgia del titanio (Fig. 9).

E' nostra intenzione quella di essere di supporto a quegli operatori industriali che intendano orientarsi verso l'utilizzo delle leghe di titanio; ciò presuppone l'attivazione di svariate funzioni all'interno del nostro dipartimento di metallurgia:

- creazione di una banca dati specificamente orientata alla letteratura tecnico/scientifica su tutti gli aspetti inerenti la metallurgia fisica del titanio in tutti i suoi risvolti tecnico-operativi. Il nostro lavoro viene svolto in stretta collaborazione con il servizio di documentazione della società ed ha come obiettivo la creazione di un punto di riferimento nazionale informativo per il Titanio.

- creazione di competenze strettamente tecnico-applicative all' interno della Ginatta che possano essere in seguito rilasciate a quanti abbiano bisogno di esperienza diretta per la lavorazione del Titanio in Italia. A questo scopo abbiamo realizzato una fonderia sperimentale che per prima in Italia produrrà lingotti di Titanio e sue leghe a partire da spugna prodotta con la nostra tecnologia. I lingotti prodotti, di dimensioni industrialmente significative, avranno il doppio scopo di servire alla creazione di tecnologia nazionale attraverso la nostra attività di sviluppo, e di servire, a scopo prototipale, agli operatori industriali nazionali che vorranno sperimentare il nostro prodotto nelle loro attività industriali.
- la stessa fonderia produrrà getti prototipali in titanio, settore sul quale puntiamo molto, che produrrà non solo componenti ma tecnologia e conoscenze che diverranno patrimonio comune della comunità industriale italiana.
- nello stesso settore sviluppiamo l'utilizzo delle polveri di titanio il cui futuro appare estremamente interessante, e che noi possiamo ottenere nel nostro impianto.
- in collaborazione con altre industrie che operano nelle seconde lavorazioni abbiamo impostato attività di lavoro comuni per la messa a punto delle procedure di lavorazione plastica e meccanica dei lingotti e delle barre.
- con gli ambienti universitari italiani sviluppiamo sia la ricerca di base che quella applicata riguardante la metallurgia del titanio, e siamo particolarmente grati a quei ricercatori universitari con i quali sviluppiamo le tematiche riguardanti il titanio e che contribuiscono alla diffusione della sua conoscenza.

I nostri programmi sono quindi ambiziosi, ma siamo sicuri che andranno a buon fine con la collaborazione di tutti quelli che credono nel Titanio.

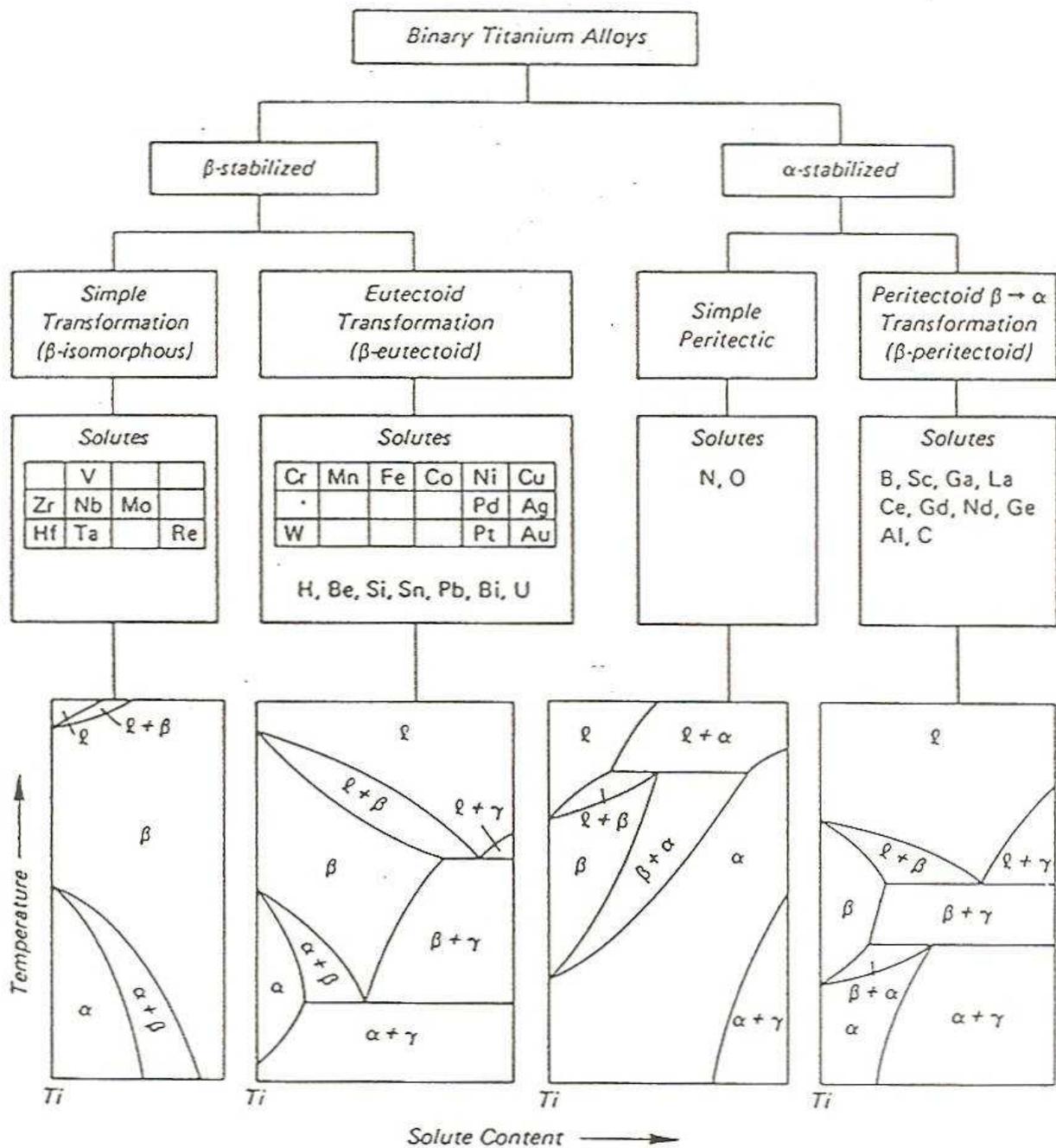


Figura 1

LEGHE FULLY ALFA

Ti grado 1 N < .03 H < .015 Fe < .2 O < 0.18

Ti grado 2 N < .03 H < .015 Fe < .3 O < 0.25

Ti grado 3 N < .05 H < .015 Fe < .3 O < 0.35

Ti grado 4 N < .05 H < .015 Fe < .5 O < 0.40

Ti - 5 Al - 2.5 Sn

Ti - 5 Al - 2.5 Sn ELI (O < .12)

PROPRIETA' :

- resistenza meccanica medio bassa
- buona stabilita' termica
- ottima duttilita' a bassa temperatura
- lavorabilita' a caldo limitata
- caratteristiche meccaniche poco dipendenti dalla
microstruttura

LEGHE NEAR ALFA

Ti - 8 Al - 1 Mo - 1 V

Ti - 6 Al - 2 Sn - 4 Zr - 2 Mo - 0.2 Si

Ti - 11 Sn - 2.25 Al - 5 Zr - 1 Mo

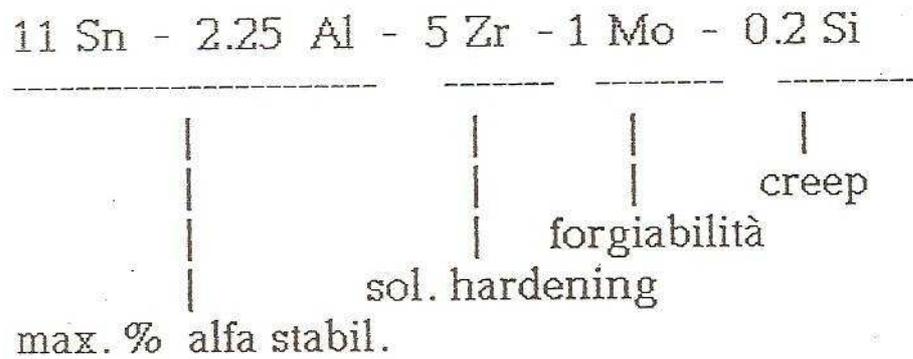
PROPRIETA' :

- ottima termoresistenza (creep)
- buona lavorabilita' a caldo

Figura 3

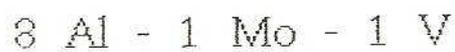
PROBLEMI DI SVILUPPO DELLE LEGHE NEAR ALFA

- Es :



Soluz. intermedia : 6 Al-2 Sn-4 Zr-2 Mo-0.1 Si

beta stabilizzanti per forgiabilità'



|
precipitazione della fase α_2 in esercizio

Figura 4

LEGHE ALFA \ BETA

Ti - 6 Al - 4 V (ELI)

Ti - 7 Al - 4 Mo

Ti - 6 Al - 2 Sn - 4 Zr - 6 Mo

Ti - 5 Al - 2 Sn - 2 Zr - 4 Mo - 4 Cr

Ti - 6 Al - 2 Sn - 2 Zr - 2 Mo - 2 Cr

PROPRIETA' :

- Elevata resistenza meccanica
- Buona forgiabilita'
- Forte dipendenza delle caratteristiche meccaniche dalla microstruttura

Figura 5

LEGHE BETA

Ti - 13 V - 11 Cr - 3 Al

Ti - 10 V - 2 Fe - 3 Al

Ti - 11.5 Mo - 6 Zr - 4.5 Sn (Beta III)

Ti - 3 Al - 8 V - 6 Cr - 4 Mo - 4 Zr (Beta C)

PROPRIETA' :

- Elevata resistenza meccanica
- Ottima forgiabilita'
- Forte dipendenza delle caratteristiche meccaniche dalla microstruttura

Figura 6

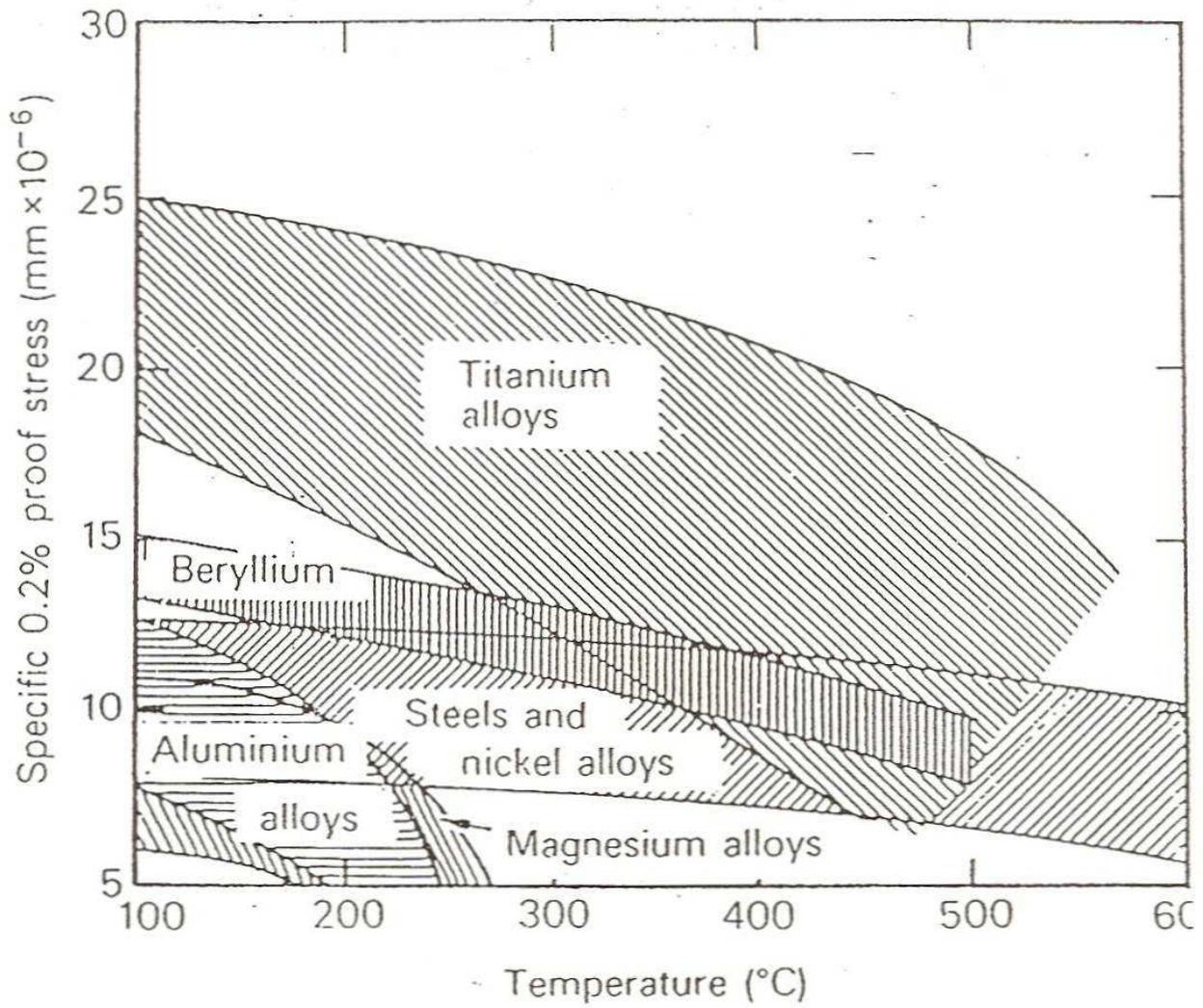


Figura 7



Figura 8

- BANCA DATI
- FONDERIA SPERIMENTALE
 - fusione lingotti
 - fusione getti
- METALLURGIA DELLE POLVERI
- LAVORAZIONI PLASTICHE
- RICERCA APPLICATA E DI BASE

Figura 9

Common designations	Al	Sn	Zr	Mo	V	Si	Other	Relative density	Condition	0.2% proof stress (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)
α -alloys												
CP Ti 99.5% IMI 115, Ti-35A							0	4.51	Annealed 675°C	170	240	25
CP Ti 99.0% IMI 155, Ti-75A							0	4.51	Annealed 675°C	480	550	15
IMI 260							0.2 Pd	4.51	Annealed 675°C	315	425	25
IMI 317	5	2.5						4.46	Annealed 900°C	800	860	15
IMI 330							2.5 Cu	4.56	ST (α)*, duplex aged 400 and 475°C	630	790	24
Near- α alloys												
8-1-1	8				1	1		4.37	Annealed Δ 780°C	950	990	15
IMI 679	2.25	11	5	1		0.25		4.82	ST ($\alpha + \beta$) aged \blacksquare 500°C	990	1100	15
IMI 685	6		5	0.5		0.25		4.49	ST (β) aged 550°C	900	1020	12
6-2-4-2	6	2	4	2		0.1		4.54	ST ($\alpha + \beta$) annealed 590°C	960	1030	15
Ti-11	6	2	1.5	1		0.1	0.35 Bi	4.45	ST (β) aged 700°C	850	940	15
IMI 829	5.5	3.5	3	0.3		0.3	1 Nb	4.61	ST (β) aged 625°C	-	-	-
α/β alloys												
IMI 318, 6-1	6					4		4.46	Annealed 700°C	925	990	14
									ST ($\alpha + \beta$) aged 500°C	1100	1170	10
IMI 550	4	2		4		0.5		4.60	ST ($\alpha + \beta$) aged 500°C	1000	1100	14
IMI 680	2.25	11		4		0.2		4.86	ST ($\alpha + \beta$) aged 500°C	1190	1310	15
6-6-2	6	2			6		0.7 (Fe, Cu)	4.54	ST ($\alpha + \beta$) aged 550°C	1170	1275	10
6-2-4-6	6	2	4	6				4.68	ST ($\alpha + \beta$) annealed 590°C	1170	1270	10
IMI 551	4	4		4		0.5		4.62	ST ($\alpha + \beta$) aged 500°C	1200	1310	13
Ti-8 Mn							8 Mn	4.72	Annealed 700°C	860	945	15
β -alloys												
13-11-3	3					13	11 Cr	4.87	ST (β) aged 480°C	1200	1280	8
Beta III		4.5	6	11.5				5.07	ST (β) duplex aged 480 and 600°C	1315	1390	10
8-8-2-3	3			8	8		2 Fe	4.85		1240	1310	8
Transage 129	2	2	11		11			4.81	ST (β) aged 580°C	1280	1400	6
Beta C	3		4	4	8		6 Cr	4.82	ST (β) aged 540°C	1130	1225	10

* ST (α), ST ($\alpha + \beta$), ST (β) correspond to solution treatment in the α , $\alpha + \beta$, and β -phase fields respectively

Δ \blacksquare Annealing treatments normally involve shorter times than ageing treatments

Tabella I

Dr. E. Weingaertner
Leybold Heraeus
TITANIUM MELTING

At first I want to make a brief remark on the history of Titanium Ingot Melting in Western Europe.

The first Titanium ingots have been produced in laboratory scale in Western Europe in the early fifties. At W.C. Heraeus GmbH this was in 1953. Several technical approaches were investigated. Finally the consumable electrode technique was adopted.

Because of the need for this wonderful metal, Titanium, development of the necessary production equipment went fast so that in 1957 Vacuum Arc Remelting (VAR) furnaces for ingots up to 400 mm in diameter were being installed in the UK, in France, in Sweden and in the Federal Republic of Germany.

What is required for Titanium ingot melting?

First one has to differentiate between what can be done technically and what one is allowed to do by purchaser's specifications.

The raw material for the Titanium ingot is the so-called Titanium sponge and to a considerable percentage Titanium scrap in various forms.

The conventional production route of a Ti-ingot using a compacted sponge electrode follows the steps.

- Analysis of sponge
- Weighing and mixing, one lot per compact, with alloying elements and scrap (max 45%)

- Producing compacts required in a compacting press and storing them protected from ambient atmosphere
- Assembling and welding consumable electrode together with stub in a Vacuum Plasma Welder
- Storing the welded electrode in a desorption chamber or in a place heated above ambient temperature in order to prevent moisture pick-up
- Double or triple melting in the Vacuum Arc Remelting (VAR) Furnace.

Today's VAR-furnaces are well matured in design and process control.

Computer-controlled melt rate is state of the art.

VAR-furnaces for Titanium ingots up to 1250 mm in diameter and up to 18 tons in weight have been supplied. Some of those VAR-furnaces are NaK-cooled, most of them water-cooled.

Alternative routes for producing a consumable electrode are:

- MIG-welding, i.e. hand welding together solid scrap pieces and compacts, if required;
- MIG-welding together "Nugat" electrode pieces, produced in a Vacuum Arc Skull Melter by overpouring scrap;
- Welding together a "Compound Electrode" in the Vacuum Plasma Welder using sponge compacts and solid scrap pieces.
- Melting together sponge and scrap in:
 - a Non-Consumable Electrode Melter
 - an EB-Melter
 - a Plasma Melter

All the listed routes are being used in practice; the Plasma Melting route soon.

With the amount of high quality scrap unavoidably produced each day, recycling same is a must for economical reasons.

Of course considerable technical and thus economical efforts are necessary in quality assurance for the scrap.

The latest specification of G.E., issued in May this year, covers the EBM-plus VAR-route.

The Plasma Melting plus VAR-route still has to go through approval procedures.

Interpreting this, I would say:

- Triple VAR will stay alive for many years - until EB + VAR and Plasma + VAR experience have proven 100% satisfactory;
- First melts with high sponge percentages will be melted VAR for a long time - until EB or Plasma have proven to be technically and at the same time economically superior.

Bearing in mind, the specific energy consumption which are:

- 1 kWh/kg for VAR
- 2 kWh/kg for Non-Consumable Melting
- 2,5 kWh/kg for Plasma Melting
- 3 kWh/kg for EB Melting

a Titanium ingot manufacturer must, first of all, have a very strong compacting press in order to include in the sponge compact as much scrap as possible namely up to the above mentioned 45% in the form of chips and swarf.

Besides the other equipment required for electrode preparation, the Vacuum Plasma Welder is a most important piece of equipment.

Before thinking of and considering big investments for a Vacuum Plasma Melter or an EB-Melter, one should start smaller

- by using the available Vacuum Plasma Welder to produce a compound electrode;

- by MIG-Welding the bigger scrap pieces together to form a consumable electrode;
- addition one should consider a three purpose VAR-furnace: one that can remelt electrodes to form ingots and two kinds of castings.

In the casting mode it will then be possible to actually use a MIG-welded electrode and form by "overpouring" small size scrap part of a new consumable electrode, that can be welded together. The second, maybe more important application in the casting mode, is the production of Ti-castings.

Before I will show you some slides, let me mention that Ti-casting is gaining considerable importance.

So-called Skull Melters which use a double melted Ti-consumable electrode in conjunction with a water-cooled tiltable crucible have been built and are in operation for pouring weights from 50 kg up to one ton.

At present smaller units down to 2 kg pouring weight gain interest, e.g. for the production of medical implants and for consumer goods in general.

The slides I want to present show only a very small selection of equipment Leybold AG have supplied to producers of Titanium ingots and castings.

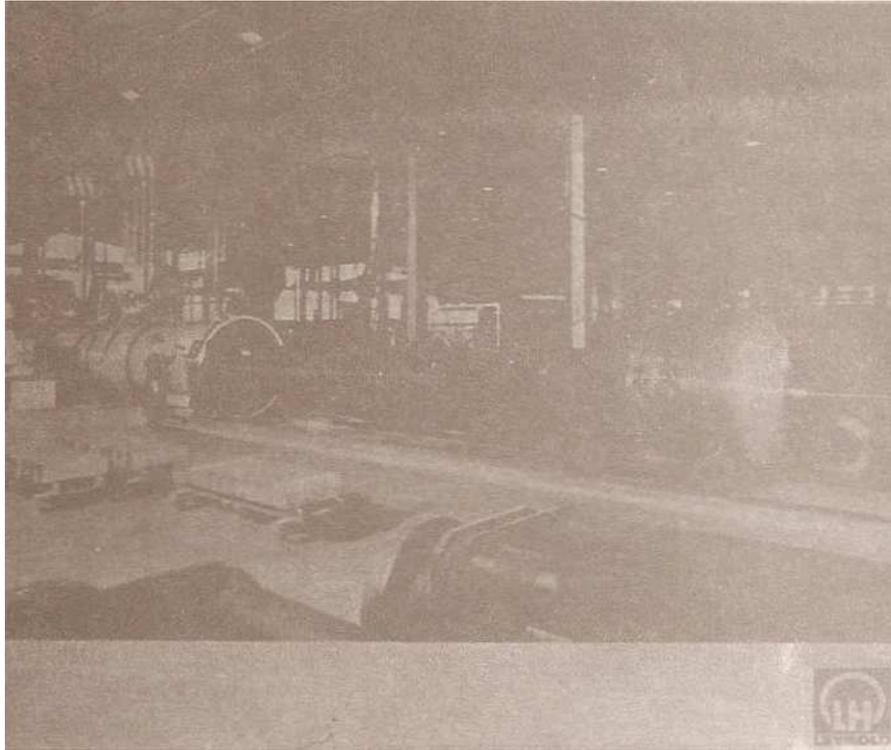


Fig. 1 - Vacuum Plasma Welder for Ti Sponge Electrode

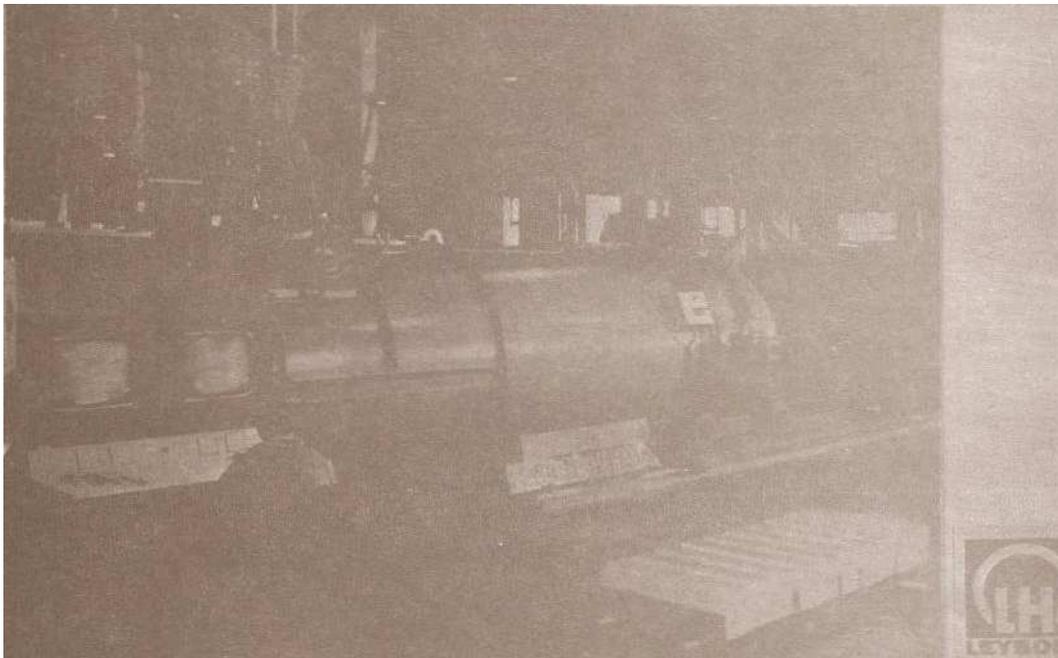


Fig. 2 - Other view of Fig. 1

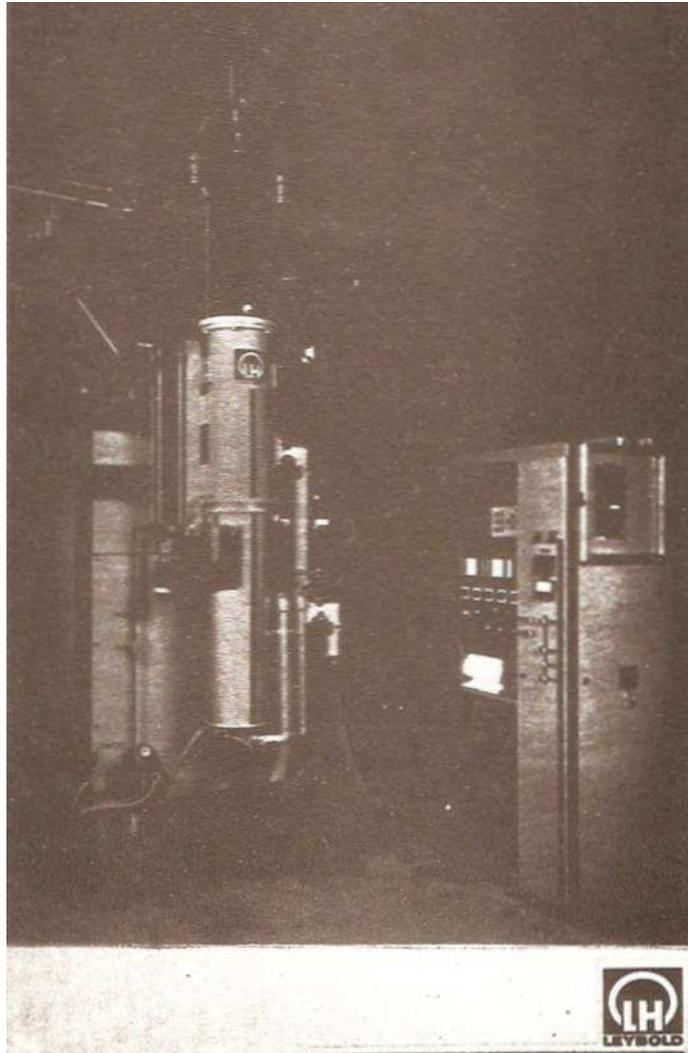


Fig. 3 - Vacuum Arc Remelting (VAR) Furnace L 200
(pilot Plant)



Fig. 4 - VAR-Furnace L 800 P (water-cooled)

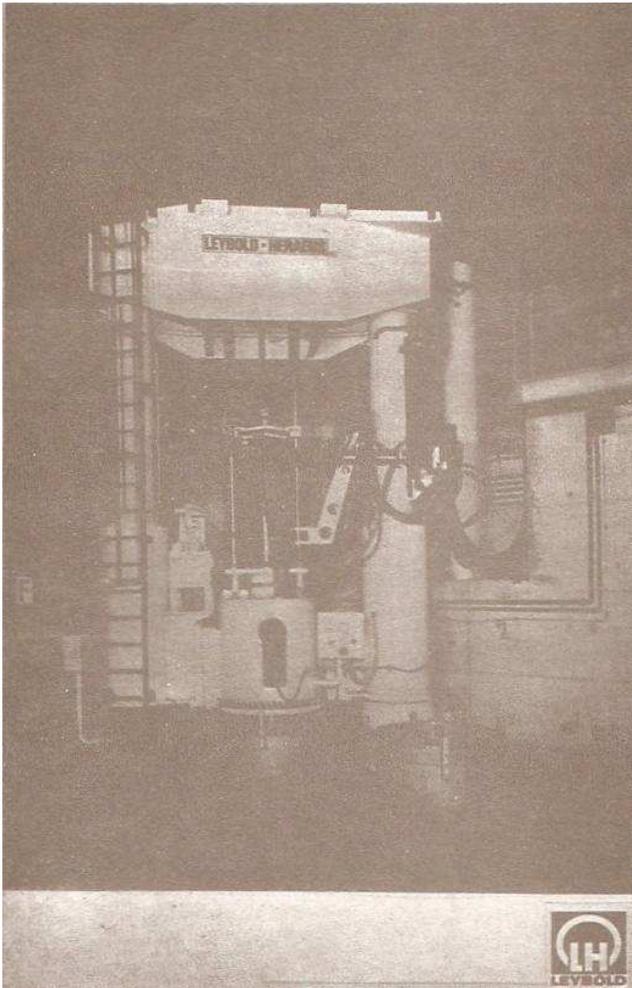


Fig. 5
VAR-Furnace
L 1050 P
(water-cooled)

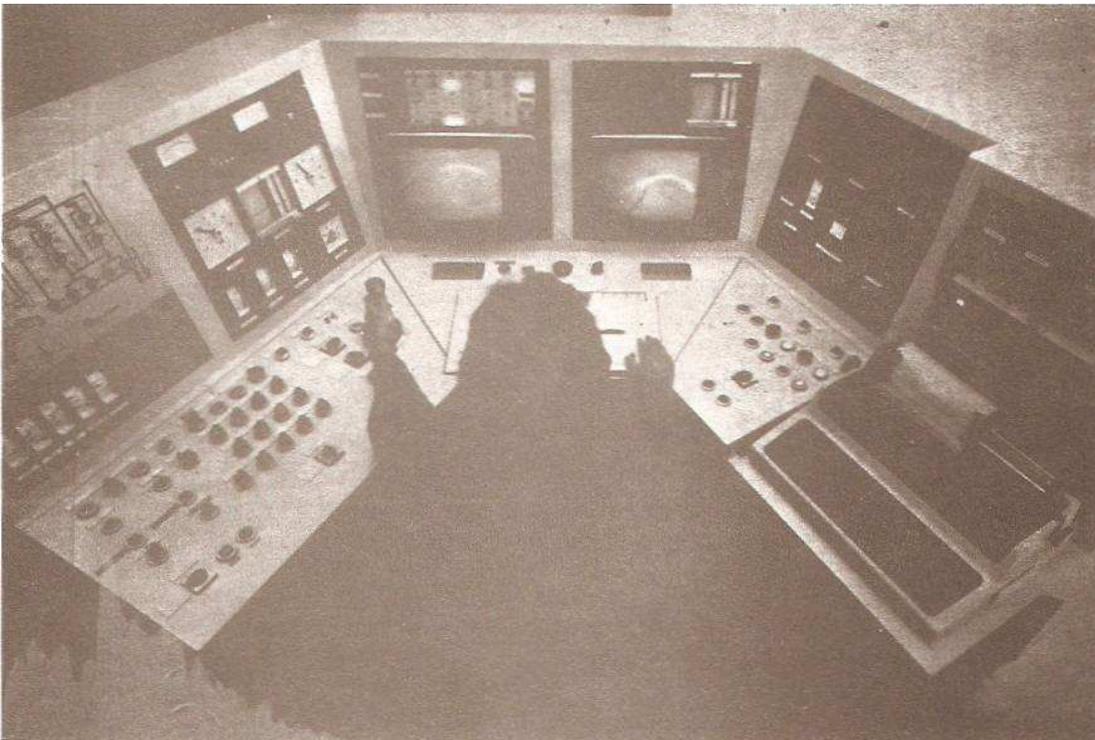


Fig. 6 - VAR-Furnace Control Room

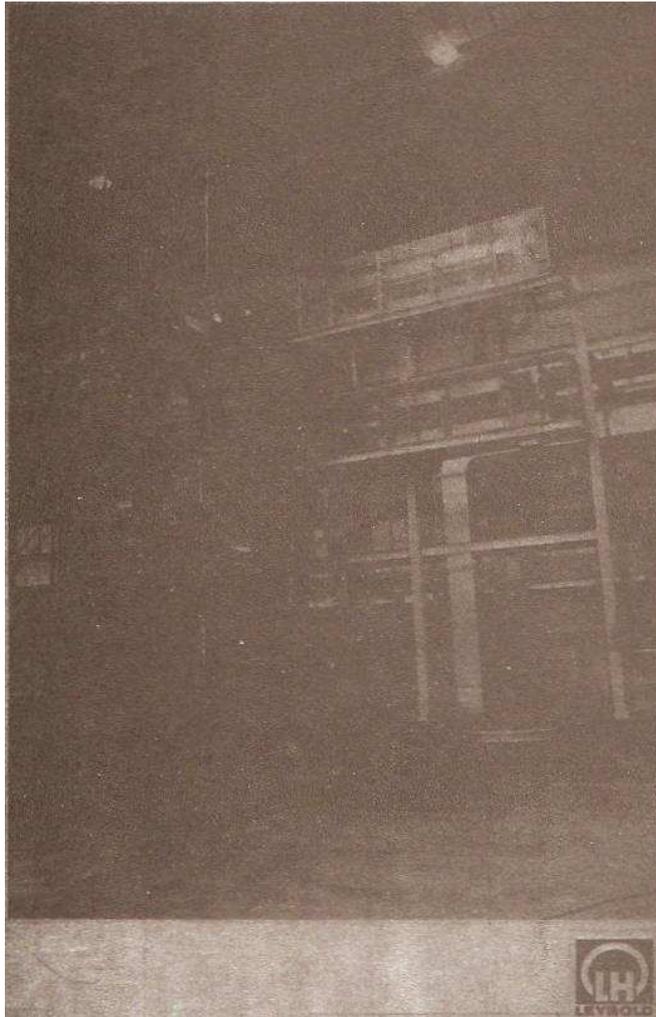


Fig. 7
VAR-Furnace L 1250
(NaK-cooled)



Fig. 8 - Electron Beam Melting Furnace 300 kW
(Overflow Melting)

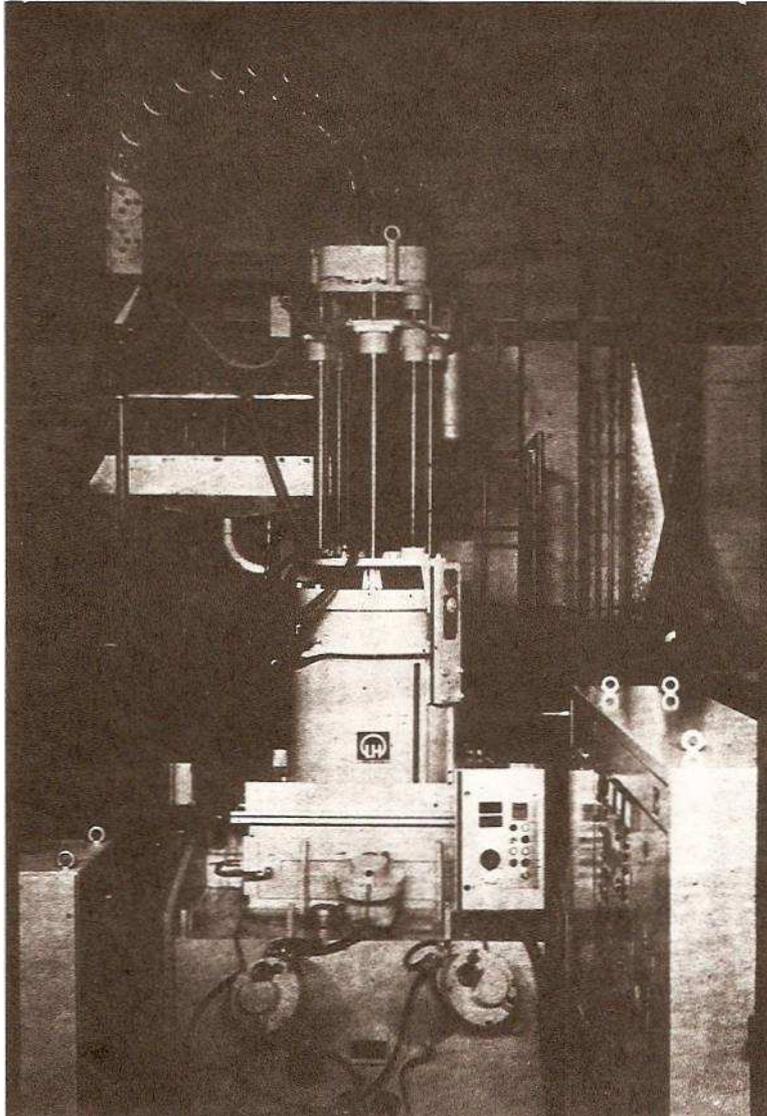


Fig. 9 - Vacuum Plasma Melting Furnace (500 kW)



Fig. 10 - Vacuum Arc Skull Melting Furnace
(50 kg pouring weight)

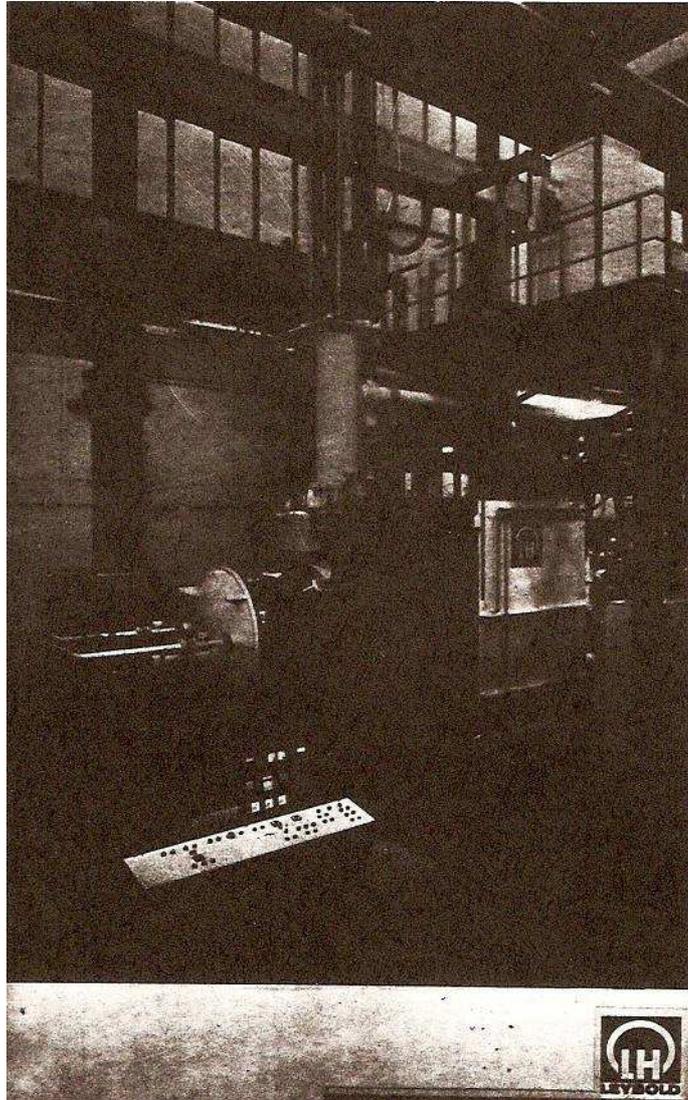


Fig. 11 - Vacuum Arc Skull Melting Furnace
(300 kg pouring weight)

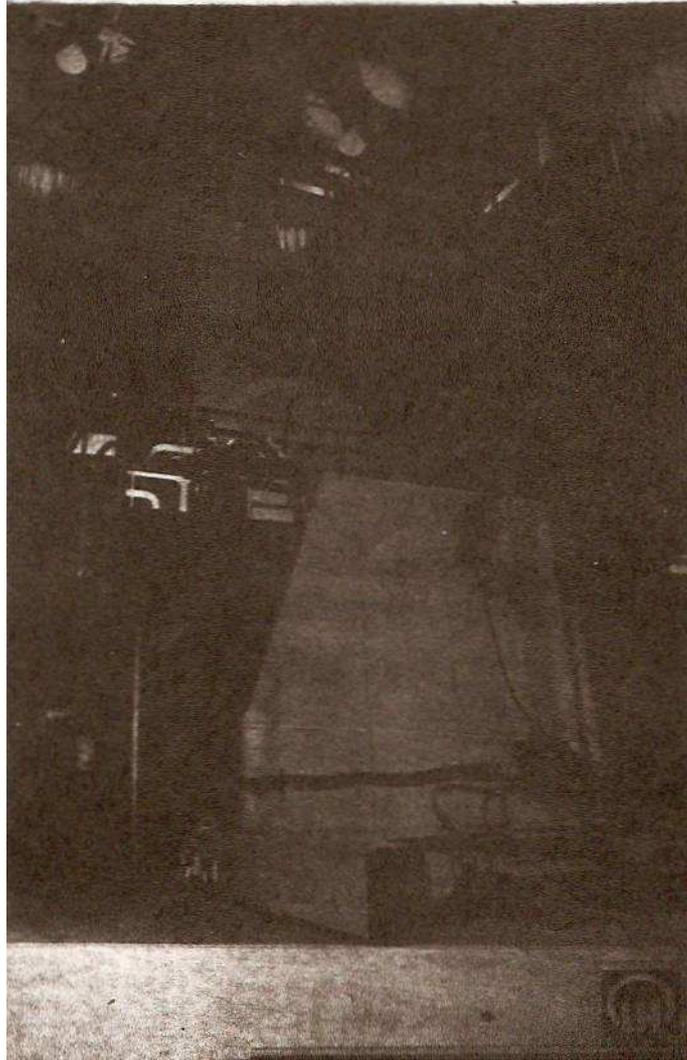


Fig. 12 - Vacuum Arc Skull Melting Furnace
(750 kg pouring weight)

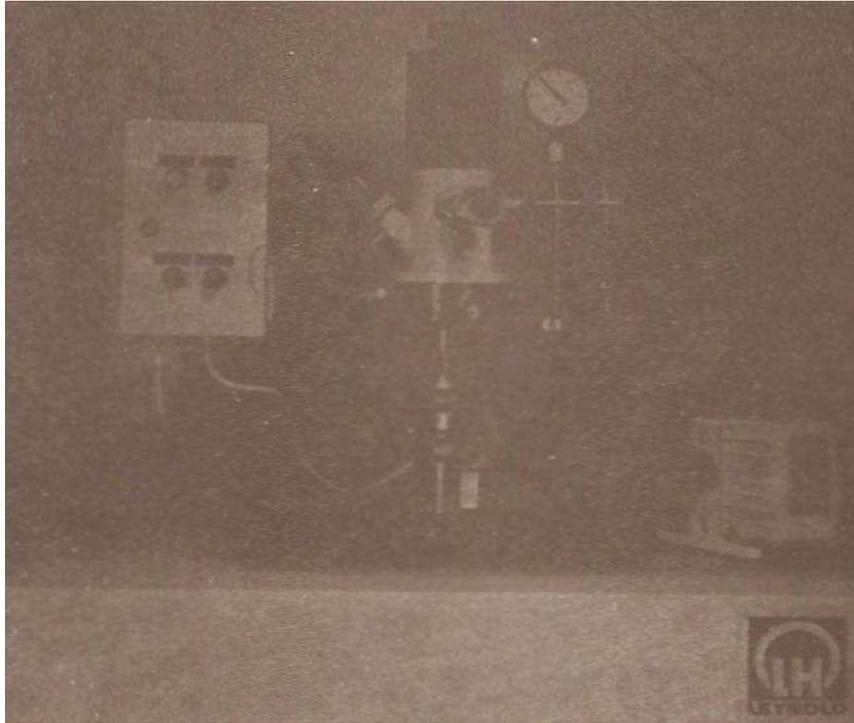


Fig. 13 - Vacuum Arc Button Sample Melting Furnace

Capitano G. Zennaro
Aeronautica Militare

COMPORAMENTO SUPERFICIALE DI LEGHE DI TITANIO IN SOLUZIONI
CONCENTRATE DI H_3PO_4

Dalla presentazione avrete già capito che io mi presento come utilizzatore appartenendo al settore aeronautico il titanio non è una novità per noi. E' già usato da parecchio tempo e il suo uso tutto sommato conosce sempre un notevole incremento soprattutto sul piano qualitativo.

E' proprio da questa oggettiva realtà, che prende origine il nostro lavoro.

Infatti presso i reparti dell'Aeronautica Militare, è necessario procedere periodicamente ad operazioni di manutenzione dei velivoli, che purtroppo non sono fatti completamente in titanio, e che quindi presentano qualche problema.

Da qui la necessità di dover compiere, delle saltuarie operazioni di decapaggio delle superfici metalliche. Per affrontare il decapaggio delle superfici in titanio, noi abbiamo quindi bisogno di conoscere quelli che sono i meccanismi di dissoluzione e protezione superficiale delle leghe di titanio. L'ideale per noi sarebbe stato di conoscere il loro comportamento riguardo alle soluzioni a base di acido fosforico, che è un acido già ampiamente usato per il decapaggio degli altri materiali metallici.

Lo scopo di questo lavoro, in seconda istanza, era quello di formulare un prodotto impiegabile eventualmente anche per il decapaggio delle leghe di titanio.

L'esigenza è dunque quella di disciogliere gli ossidi superficiali protettivi del titanio senza possibilmente attaccare il materiale metallico ancora integro.

Come molti sanno, la protezione del titanio, è dovuta essenzialmente al biossido di titanio che si forma spontaneamente sulla sua superficie e che protegge il materiale in un ampio campo di potenziali e di PH.

In presenza di soluzioni molto acide, questo ossido protettivo non è l'unico ad esistere, ma può avvenire una trasformazione di questo biossido di titanio in un composto differente, un ossido idrato che si forma in una tipica reazione di tipo acido base, che vedremo in seguito, e che non protegge altrettanto bene a PH molto bassi.

Il nostro scopo era quello di riuscire ad attaccare questo strato protettivo di biossido di titanio, mettere a nudo la superficie metallica, in modo da poterla poi eventualmente sottoporre a successive operazioni di preparazione superficiale.

Per studiare il meccanismo di dissoluzione degli ossidi superficiali, ci siamo quindi avvalsi di misure di perdita in peso ed abbiamo usato come campioni di leghe di titanio, le tre più comunemente impiegate in campo aeronautico (all'epoca di questo lavoro) e cioè un titanio commercialmente puro, una lega di titanio 6Al-4V, di cui abbiamo tanto parlato oggi, e una lega di titanio 8Al-Mo-V. Le prove di perdita in peso hanno dimostrato che per tutti questi materiali, dopo un periodo iniziale di attacco, si arrivava ad una velocità di corrosione costante del materiale, quindi anche facilmente calcolabile e prevedibile.

Questa situazione finale alla quale arrivava una superficie di titanio esposta ad acido fosforico, era però diversa dalla situazione iniziale, e questa dipendeva moltissimo dalla situazione precedente subita dal provino. Un provino di laboratorio esposto ad una soluzione di acido fosforico solo 2 ore dopo essere stato lucidato meccanicamente per preparare una superficie omogenea, aveva inizialmente una velocità di corrosione molto alta che poi tendeva ad un valore costante. Gli altri provini, invece, che avevano un tempo di "maturazione" dell'ossido superficiale più lungo, avevano una storia iniziale molto più laboriosa e complicata.

Questo fenomeno era anche evidenziato dall'esecuzione di misure cronopotenziometriche, cioè le misure di potenziali di corrosione nel tempo dei provini di lega di titanio. Per tutti i

provini in titanio commercialmente puro, esposti sia a soluzioni di acido fosforico 7-Molare, sia a soluzioni di acido fosforico 10-Molare, si è osservato che, prima di arrivare al potenziale di corrosione definitivo, ha una sorta di stasi a potenziali più alti che non dipende dalla presenza o meno di ossigeno in soluzione (poichè le misure sono state condotte in soluzioni completamente deossigenate). Dunque questa stasi di potenziale doveva essere attribuita ad un'altra reazione elettrochimica, che partecipava al processo di dissoluzione iniziale. Il fenomeno avveniva ugualmente anche sulle leghe, e non esisteva soltanto in quei provini con un tempo di maturazione estremamente breve, 5-10 minuti non di più; in tutti gli altri casi, avevamo questa stasi che era più o meno lunga a seconda del tempo di maturazione nel provino. Il caso si ripete ugualmente anche se in modo molto meno pronunciato anche per la 8.1.1. Questo comportamento dimostra che c'è un'altra reazione elettrochimica che partecipa all'attacco della superficie del titanio esposto ad acido fosforico; per individuare quale fosse questa reazione, abbiamo compiuto delle misure di polarizzazione potenziostatica dei provini preparati con diversi tempi di maturazione: quando viene eseguita subito la curva di polarizzazione potenziostatica in senso catodico di provini maturati, si osserva sempre un picco di corrente catodica, cioè avviene un fenomeno di riduzione sulla superficie del provino. Il potenziale di questi picchi corrisponde generalmente col potenziale di passivazione del provino che si può ottenere sul provino completamente pulito e lucidato o del provino decapato dopo che tutta questa reazione è andata a completamento. Le curve di polarizzazione potenziostatiche, inoltre rivelano che dopo questo processo di riduzione, avviene anche il normale processo di riduzione dell'idrogeno come era logico aspettarsi in un ambiente così acido, abbiamo anche eseguito sui provini decapati delle prove di polarizzazione in senso anodico e per tutti abbiamo osservato un picco di passivazione ed una corrente di passivazione che varia naturalmente a seconda del tipo di lega

come intensità, ma che non presenta particolari caratteristiche. L'interpretazione di questo picco catodico, è stata da noi data in questa forma: abbiamo supposto che la curva di polarizzazione definitiva che noi ottenevamo, fosse la componente di una serie di curve di polarizzazione, la prima era la curva di polarizzazione anodica dovuta alla passivazione della superficie del titanio, il composto passivante che si veniva a creare spontaneamente a questi potenziali, non siamo stati in grado di determinarlo in modo esatto e ci siamo allora rifatti a dei dati presenti in bibliografia che attribuivano alla superficie del titanio esposta ad ambienti fortemente acidi la presenza anche di un certo strato di idruro di titanio il quale si può ossidare poi a titanio +3, quindi abbiamo una situazione in cui si ha uno strato di idruro di titanio che si ossida a titanio +3 in presenza di una minima quantità di acqua, poi può dar luogo alla formazione di ossidi idrati che sono in grado di passivare relativamente la superficie. Rimane il problema del picco catodico: il picco catodico era dovuto alla somma di questa curva anodica con una serie di reazioni di riduzione: la prima era la classica reazione di riduzione dell'idrogeno, che avviene in ambiente acido e che contribuisce a formare sulla superficie del titanio questo strato di idruri di cui abbiamo parlato; la seconda componente al processo di riduzione era dovuta alla presenza dello ione titanile, questo ione titanile si forma per reazione acido-base proprio come attacco degli acidi sul biossido di titanio presente sulle superfici e può essere ridotto a titanio +3 dando luogo ad una reazione la cui forma caratteristica è quella che troviamo tante volte nelle curve di polarizzazione catodica di reazioni tipiche di processi che avvengono sotto controllo di diffusione; la somma di queste due curve, ci fornisce una curva di riduzione e la somma di tutte da luogo alle curve di polarizzazione osservate. I processi che avvengono o che possono avvenire sulla superficie di leghe di titanio esposte in un ambiente di acido fosforico così concentrato possono essere riuniti in vari tipi di reazioni: 1) reazioni di tipo

acido base tipiche che determinano l'attacco o la trasformazione dello strato protettivo di biossido di titanio, abbiamo quindi il biossido di titanio che può venire attaccato in ambiente acido e dar luogo a questo ione titanile, lo ione titanile attraverso dei fenomeni di idrolisi può a sua volta dar luogo al biossido di titanio idrato che non protegge in situazioni di forte acidità. 2) oltre a questo meccanismo di tipo acido base, sono presenti anche una serie di reazioni elettrochimiche che avvengono a carico degli strati di passivazione e del materiale metallico, queste reazioni elettrochimiche ovviamente le possiamo dividere in reazioni anodiche, semireazioni anodiche e semireazioni catodiche; per quello che riguarda le semireazioni anodiche, dopo la precedente formazione di idruro di titanio, abbiamo già visto che può avvenire l'ossidazione dell'idruro di titanio a +3 e poi la successiva ossidazione da titanio +3 a ione titanile che in soluzione o in presenza del materiale metallico può anche dar luogo alla formazione di biossido di titanio oppure di ossidi idrati, oltre a queste semireazione anodiche ovviamente devono avvenire le semireazioni catodiche che noi abbiamo identificato nella reazione di scarica di idrogeno classica e nell'azione di riduzione dello ione titanile. Dovendo affrontare un problema di formulazione di un prodotto decapante per leghe di titanio, ci troviamo ad avere a disposizione due punti su cui intervenire o due caratteristiche da dover controllare, una è il tipico meccanismo acido base, un'altra invece è una serie di reazione elettrochimiche che contribuiscono ugualmente alla dissoluzione degli ossidi protettivi e della lega.

Grazie!

Colonnello N. Panicucci
Marina Militare Italiana
IL TITANIO IN AMBIENTE MARINO

Anch'io non posso che associarmi al mio collega dell'aeronautica, che ha detto di non avere una grandissima esperienza di titanio. Noi, occupandoci di problemi di tecnologia inerenti l'attuale impiego in marina, dove non esiste ancora un grande impiego di titanio, non ci siamo frequentemente trovati di fronte a problemi e quindi non li abbiamo affrontati direttamente. Quindi parlerò non tanto di quello che stiamo facendo in questo momento, quanto di quello che pensiamo si possa fare o che forse avremmo già fatto se qualche anno fa avessimo avuto un grado di conoscenza delle possibilità che invece cominciamo a conoscere solo oggi.

Ritengo che si possa avere in un prossimo futuro un ulteriore sviluppo nell'impiego del titanio, o delle leghe di titanio, che, in effetti, in campo navale, presentano dei vantaggi notevoli; è ovvio che a parità di resistenza meccanica il titanio pesa di meno e quindi in campo navale, specialmente in certi impieghi può essere interessante l'applicazione, anche se non come in campo aerospaziale. Se poi uniamo questa proprietà (è stato detto che le caratteristiche è bene vederle insieme e non singolarmente) con la pressochè totale immunità alla corrosione in acqua di mare, vediamo che la situazione comincia a cambiare. Inoltre, l'elevata resistenza all'erosione, alla cavitazione (che è particolarmente sensibile in certi impieghi a bordo) porta a migliorare ulteriormente la situazione. E' bene chiarire che, più che di un elevato coefficiente di trasferimento, possiamo parlare di elevata efficienza dello stesso, in quanto, tenendo conto che possiamo fare tubolature più sottili, non abbiamo prodotti di corrosione e si può migliorare il rendimento delle apparecchiature. L'amagneticità può avere una certa importanza particolarmente nei

sommergibili, nelle navi e soprattutto nei cacciamine per non essere rilevati o nel caso si debba andare a rilevare mine, questo aumenta il numero degli impieghi. Vediamo un momento applicazioni, per così dire sottocoperta, che sono quelle più vicine alle tradizionali cui abbiamo accennato stamani: se montiamo a bordo uno scambiatore di calore, possiamo notevolmente risparmiare in peso: fino al 60%, tenendo conto di quanto appena detto sull'efficienza dello scambio termico; inoltre la resistenza alla corrosione fa sì che i problemi di manutenzione si riducano notevolmente; noi adesso impieghiamo prevalentemente il cupronichel per gli scambiatori o per le tubolature con acqua di mare. Specialmente per le tubolature, usando tubi di titanio, potremmo avere anche maggiori velocità e quindi usare tubolature più piccole, di conseguenza oltre ad un risparmio del peso potremmo anche ridurre in relazione il volume necessario. Facendo un confronto con l'acciaio inossidabile, che ha un coefficiente di scambio termico simile a quello del titanio, vediamo però che l'acciaio inossidabile in acqua di mare non va molto bene, almeno per le navi militari che alternano periodi di moto, con periodi di sosta nei porti; quando la nave è ferma non circola acqua in certi impianti e l'acciaio inossidabile, con acqua di mare stagnante non è l'ideale. Altri impieghi sottocoperta, che assomigliano a quelli tradizionali di terra, sono dovuti al fatto che nelle leghe di titanio il massimo rapporto resistenza meccanica peso specifico si ha nel campo di temperatura tra 200 e 500°C nei componenti di turbine a vapore e a gas. In effetti di quelle a vapore, non c'è nè prevediamo ci sarà, un grande sviluppo, per lo meno in campo militare se non altro perchè ormai tutte le marine militari del mondo stanno passando completamente alle turbine a gas. Anche in questo caso è chiaro che i componenti sono legati soprattutto all' alto rapporto resistenza meccanica peso specifico e resistenza ad erosione e corrosione. In ambiente marino i componenti hanno problemi di corrosione e di erosione e l'assenza di questi permette flussi a più alta velocità e così via. Altra possibilità di impiego sottocoperta

è quello nelle pompe ad elevate caratteristiche. In effetti si tratta di uno dei pochi usi che noi abbiamo già in funzione: pompe ad alte prestazioni con acqua di mare come quelle di propulsione degli aliscafi, delle quali parlo un po' più in dettaglio visto che si tratta di un impiego che abbiamo già in corso; o come quelle che probabilmente metteremo sui cacciamine, perché uniscono al vantaggio di avere basso peso quello di fornire elevate prestazioni, oltre naturalmente all'amagnetività. In tutti questi settori, che sono comuni agli altri campi non navali, la situazione potrà notevolmente migliorare quando cominceremo a impiegare effettivamente compositi a matrice metallica o a matrice plastica, ma in questo noi, come Marina Italiana, siamo agli inizi. Gli impieghi sottocoperta sono una caratteristica della marina. L'importante, su una nave, è avere riduzione di peso in alto aumentando in questo modo la stabilità, mentre la parte sottocoperta, lo scafo, continua a essere fatto in acciaio perché costa poco e non dà problemi. I ponti superiori e soprattutto le sovrastrutture, sono adesso fatte in leghe leggere Alluminio-Magnesio che, pur essendo leggero, ha una elevata resistenza meccanica. Questa lega soffre però di tensocorrosioni quindi ha problemi in ambiente corrosivo come quello marino sotto sollecitazioni spinte, come possono capitare quando una nave sulle onde tende a flettersi. In questo caso, l'impiego del titanio sulle sovrastrutture potrebbe migliorare la situazione perché si alleggerirebbero le strutture in alto, non si avrebbero problemi di corrosione, non si dovrebbero quindi fare manutenzioni e pitturazioni con tutti i relativi problemi; le leghe di titanio resistono meglio all'impatto delle leghe di alluminio, quindi si potrebbero incassare meglio, per così dire, i colpi nemici che oggi sono il problema più importante. Basta infatti un colpo piccolissimo, non occorre il grande missile, che forando la sovrastruttura, arrivi dentro e colpisca le apparecchiature elettroniche per fermare impianti vitali.

Infine, altra cosa importante rispetto alla lega leggera, sono le elevate, comunque migliori, caratteristiche meccaniche anche a temperature più alte; questo è importante perché, abbiamo avuto degli esempi alle Falkland, in caso di incendi gravi a bordo la lega leggera brucia perde o riduce le sue caratteristiche meccaniche in maniera non trascurabile, quindi il titanio che invece non fonde a 600°C , ma a temperature decisamente più alte 1.680°C , cioè 1.000°C in più permette di migliorare la situazione in caso di incendi grossi o violenti a bordo, questo è ancora maggiormente importante negli aliscafi quando è richiesta la massima leggerezza possibile.

Considerando che un aliscafo militare deve portare dei cannoni, dei pezzi di artiglieria, dei missili, delle munizioni cioè un carico molto pesante, di per sé come struttura deve essere molto leggero; indubbiamente in questo caso l'impiego del Titanio potrebbe essere vantaggioso, e il costo trascurabile rispetto agli altri vantaggi. L'ultimo impiego in campo specifico è per i cacciamine o dragamine che dir si voglia, che se sono amagnetici hanno dei grandissimi vantaggi altrimenti dobbiamo essere noi a renderli tali. Una volta venivano fatti in legno, oggi in plastica o meglio ancora in vetroresina, parti rinforzate, però è già una tecnologia abbastanza spinta, ma certi componenti devono essere metallici e quindi dobbiamo mettere sistemi di smagnetizzazione (sistemi complessi) che possiamo ridurre con impiego di materiali amagnetici per la parte scafo. Sono già state fatte delle parti in titanio, se ne è parlato anche questa mattina: la Marina Russa ha costruito dei sommergibili di classe a con due scafi, di cui quello interno resistente all'acqua di mare è costituito da lega di titanio. Quello esterno invece è stato fatto in acciaio normale.

Ovviamente riducendo il peso, possiamo aumentare gli spessori con caratteristiche meccaniche elevate, parliamo di sottomarini che vivono praticamente sott' acqua e possono andare a profondità maggiori, quelli cui accenno adesso vanno a 3000 piedi (circa 900 m). Siccome sono anche più leggeri a parità di

potenza che si riesce ad installare possiamo fare velocità più elevate: 40-45 nodi (1 nodo = 1 miglio all'ora) cioè 70 km/ora che sono tutt'altro che trascurabili. Di questi sommergibili Russi dovrebbero essercene 6 o 7 operativi, questo dimostra una certa capacità di lavorazione del titanio da parte dei Sovietici, in particolare per quanto riguarda la saldatura; poiché è vero che è saldabile, però quando abbiamo a che fare con spessori elevati, con dimensioni molto grosse, qualche problema emerge. Fra le altre cose essendo il titanio amagnetico, anche il sommergibile ha una minore rilevabilità magnetica e quindi migliora le prestazioni operative da questo punto di vista, inoltre in seguito a prove effettuate si è visto che non trasmette più rumore dell'acciaio; non dico che sia meglio: è praticamente uguale. Ne risulta che le caratteristiche di rilevabilità al rumore sono uguali mentre quelle di rilevabilità di mine magnetiche sono migliori, ovviamente tutto questo è nato dal fatto che il titanio sopporta bene stress-corrosion, sopporta bene il collasso, sopporta bene la fatica. Tutte le marine adesso usano acciai speciali da bonifica tipo HY80-100-110 che presentano qualche problema di saldabilità. Ci sono poi, ne abbiamo sentito parlare questa mattina, tre minisommergibili americani costruiti in titanio, quindi in effetti è un campo in cui le cose stanno andando avanti abbastanza. Cosa sta facendo o cos'ha fatto in questo campo la Marina Militare Italiana? In effetti non ha molti componenti a tutt'oggi in titanio, mentre è in uso già da una decina di anni, un certo numero di pompe di propulsione degli aliscafi di classe Sparviero. Si tratta di pompe piuttosto importanti in cui il corpo è costruito in lega leggera con 7% di silicio, con dimensioni di circa 2 metri. Sono pompe a doppio corpo in quanto l'aspirazione è centrale e le mandate sono laterali, questo permette di risolvere i problemi della spinta assiale, è in più automaticamente abbiamo la mandata sui due ugelli di poppa. I nostri aliscafi non sono propulsi ad idrogetto, questa è la pompa di propulsione principale; ha un diametro di circa un metro e mezzo, una

portata di 10.000 litri al minuto con una prevalenza di circa 180 metri d'acqua a velocità di 200 giri; si tratta di pompe tutto sommato importanti in cui l'albero è in lega Ti-5Al-2Sn e le giranti e i supporti sono in titanio commercialmente puro. A tutt'oggi non ci hanno dato praticamente nessun problema abbiamo dovuto unicamente fare un po' di attenzione soprattutto ai contatti tra gli altri componenti ed il titanio per evitare eventuali possibili corrosioni sugli altri componenti meno nobili. Si è accennato al fatto che stiamo esaminando la possibilità di usare pompe per il sistema anti incendio dei cacciamine, ed in questo caso oltre alle piccole dimensioni ed alle elevate prestazioni ci viene a favore l'amagnetività, sempre richiesta sui cacciamine. Tenendo conto che parliamo del campo navale, l'elevato costo per particolari impieghi militari può essere non importante; se l'aliscafo è più leggero si riesce ad imbarcare un missile in più quindi il costo non è importante.

Ovviamente se parliamo di componenti normali il costo è ancora importante, perciò bisogna aspettare che questo si abbassi ulteriormente per poter arrivare ad ulteriori impieghi. Il titanio è indubbiamente saldabile però quando parliamo di navi, parliamo di lunghezze di 100-200-300 m, quindi ovviamente non è facile creare zone particolarmente protette, quindi la saldabilità a tutt'oggi è abbastanza difficile nel nostro campo, ma si è visto che si può fare. Bisogna solo mettere a punto i parametri.

Quando dobbiamo fare una riparazione a bordo, sulle leghe di rame con le quali noi adesso facciamo le tubolature percorse da acqua di mare è molto difficile, in effetti c'è una certa resistenza al bio-fouling in quanto le leghe a base di rame hanno un certo grado di tossicità per gli organismi biologici e quindi con i problemi ambientali che ne possono derivare. Con il titanio, invece, non abbiamo proliferazione di incrostazioni all'interno delle tubolature, meglio ancora si possono fare impianti di clorazione di dimensioni ridotte. E' ovvio che questo problema può essere superato tenendo conto che

nell'acqua di mare il titanio non presenta problemi di ossidazione, quindi vale la pena di usarlo se c'è questa possibilità, allora usiamo velocità di flusso dell'acqua di una certa entità tali da portare via da se stesse le incrostazioni, e non lasciamo mai l'impianto fermo.

Ultimo problema molto limitato (tutto sommato non abbiamo avuto problemi di questo tipo), da valutare bene quando il disegno di una apparecchiatura comporta sia titanio sia altri materiali, è evitare, come a volte capita, di mettere a contatto materiali di diversa caratteristica elettrochimica, per evitare corrosioni in quelli meno "nobili". In definitiva quindi, per concludere, in campo Militare sono richieste prestazioni molto elevate in genere: da leggerezza spinta a resistenza alla corrosione marina. Il titanio può trovare ulteriori validi impieghi, anche noi nel nostro piccolo stiamo facendo sperimentazioni pratiche atte a valutare le possibilità di impiego e a migliorare l'uso sia nelle tecnologie spinte sia in quelle più normali.

Grazie!

Prof. P. Appendino
Politecnico di Torino
COMPOSITI A MATRICE METALLICA

Riassunto

L'esigenza di disporre per applicazioni in campo aeronautico e automobilistico a temperature medio-alte, di materiali dotati di alta resistenza specifica, rigidità, resistenza alla corrosione, può essere soddisfatta ricorrendo a materiali compositi con matrice metallica in lega di titanio.

Vengono passati in rassegna sia i rinforzanti più efficaci: fibre di boro, di Borsic, di $B(B_4C)$, di carburo di silicio, SCS, di allumina, di grafite, sia le leghe più idonee quali matrici metalliche. Sono inoltre esposti i fenomeni che si verificano all'interfaccia fibra-matrice alle elevate temperature di elaborazione e di impiego, le modalità di fabbricazione dei compositi e le loro proprietà meccaniche.

COMPOSITI CON MATRICE IN LEGA DI TITANIO

I materiali compositi a matrice metallica sono formati da due materiali, una lega base e un rinforzante, dotati di proprietà fisiche e meccaniche molto differenti, ma in grado di integrarsi per dare un prodotto finale con caratteristiche superiori a quelle dei singoli costituenti.

In genere le leghe metalliche hanno una buona duttilità e una discreta resistenza a trazione mentre i rinforzanti, che sono per lo più fibre di sostanze altamente refrattarie a basso peso specifico del tipo dell'allumina, del carburo di silicio, del boro, della grafite, sono molto resistenti e rigidi e poco duttili. Così nel caso particolare dei compositi a base di titanio, l'insufficiente rigidità del metallo (modulo elastico circa 100 GPa) e delle sue leghe (circa 130 GPa) può essere migliorata rafforzando la matrice con fibre ad alto modulo elastico. Si originano compositi nei quali il metallo base conferisce inoltre, per confronto con altre matrici metalliche, una resistenza specifica particolarmente elevata a temperatura sia ambiente sia relativamente alta e un'eccellente resistenza alla corrosione.

Il titanio ha una temperatura di fusione alta (1725°C), se confrontata con quella di altri metalli leggeri come l'Al (660°C) e il Mg (650°C) e una densità di 4,5 g/cm³. L'elevata temperatura di fusione del titanio e delle sue leghe, nonché la loro reattività verso i più comuni rinforzanti, non consente di realizzare compositi a partire da bagni metallici, ma richiede che il compattamento dei sistemi avvenga a temperature relativamente modeste a seguito di processi di diffusione in fase solida. Anche in queste condizioni occorre contenere il più possibile, nel corso della fabbricazione, l'interazione tra matrice e rinforzanti per limitare la riduzione della resistenza meccanica di questi ultimi. In ogni caso il problema del degrado nel tempo, a seguito di tali interazioni, delle proprietà di compositi impiegati a temperature elevate deve essere tenuto presente così come la compatibilità

termomeccanica tra i due costituenti che dipende principalmente dai rispettivi coefficienti di dilatazione termica. Altrettanto importanti sono l'adesione tra fibra e matrice, l'orientamento delle fibre, la variazione delle loro proprietà durante la lavorazione, la prevenzione della formazione di vuoti. Quando i rinforzanti rimangono a contatto a temperature elevate con la matrice in lega di titanio, si verificano infatti reazioni controllate da fenomeni di diffusione che danno luogo, all'interfaccia, a una zona di reazione fragile il cui spessore aumenta con il tempo e la cui deformazione a rottura è, salvo il caso dei siliciuri di titanio, inferiore a quella delle fibre corrispondenti. Se la reazione è molto limitata questa zona è profonda solo pochi microns e può risultare utile nel facilitare una buona adesione tra i due costituenti e quindi nel consentire un trasferimento corretto dei carichi dalla matrice ai rinforzanti. Se la zona di reazione diventa troppo importante in essa tenderanno a concentrarsi le sollecitazioni fino a innescare processi di rottura.

I compositi a matrice in lega di titanio sono stati finora impiegati in applicazioni aeronautiche e aerospaziali anche a causa del costo piuttosto alto del metallo. La messa a punto di processi innovativi di produzione per via elettrochimica e il conseguente contenimento dei costi dovrebbero favorire lo sviluppo delle applicazioni delle leghe di titanio in generale e quindi anche di quello dei relativi compositi, con particolare riferimento al loro impiego quali materiali strutturali per medie temperature per la realizzazione di componenti statici o rotanti di motori automobilistici.

Verranno ora descritti i rinforzanti commercialmente disponibili, le matrici metalliche utilizzabili, anche in funzione di eventuali trattamenti termici, i fenomeni all'interfaccia, le tecnologie di produzione e le caratteristiche meccaniche dei compositi a matrice di titanio.

I RINFORZANTI

I rinforzanti di matrici metalliche sono disponibili sotto forma o di fibre lunghe continue (ovviamente frazionabili) con diametri di alcuni decimi di millimetro, o di whiskers con diametri di pochi microns o di particelle circa equidimensionali di qualche decina di microns. Nel caso di matrici a base di titanio solo le prime possono per ora essere utilizzate in quanto l'elevata temperatura di elaborazione dei compositi, compresa fra 850° e 950°C, provocherebbe in poco tempo la completa trasformazione degli altri a seguito di interazione con le matrici. Ciò non esclude che il perfezionamento di tecnologie quali la pressatura isostatica ad alta pressione e bassa temperatura non possa consentire anche la realizzazione di compositi contenenti rinforzanti di dimensioni ridotte in grado, tra l'altro, di conferire ai manufatti proprietà più isotrope di quelle conseguibili con le fibre continue.

Le fibre utilizzabili per la preparazione di compositi con matrice in titanio sono in primo luogo quelle a base di boro e di carburo di silicio e, secondariamente, quelle di allumina e di carbonio. Per una dettagliata esposizione delle loro caratteristiche si rimanda a una nota specifica (1).

Fibre a base di boro

Fibre continue di boro amorfo vengono ottenute per deposizione in fase vapore su sottili fili di tungsteno o di carbonio, a temperature di circa 1000°C, in reattori contenenti tricloruro di boro e idrogeno. Il cuore di W o di C ha diametro di 10-30 µm mentre quello della fibra è di 100-200 µm e, in qualche caso, anche di 400 µm. Alcune proprietà di questi rinforzanti sono elencate nella tabella 1.

Il boro reagisce facilmente durante la fabbricazione del filamento con il tungsteno, un metallo costoso e ad alto peso specifico, formando boruri che provocano l'espansione del cuore

con comparsa di pericolose tensioni residue e reagisce anche con il titanio e con altri elementi presenti nelle matrici per dare origine a boruri fragili. Un composito costituito da titanio rinforzato con fibre di boro è infatti, da un punto di vista termodinamico, un sistema non in equilibrio che tende ad evolvere ad alta temperatura quando gli atomi di boro sono in grado di diffondere nella matrice circostante per dare le fasi previste dai diagrammi di stato. Tale evento può verificarsi anche in esercizio nel caso di compositi strutturali impiegati a lungo a temperature elevate. Questi aspetti negativi possono essere contrastati sostituendo il filamento di W con uno di grafite e proteggendo la superficie con uno strato di carburo di silicio spesso circa 2 μm che costituisce una barriera per la diffusione del boro. Il prodotto risultante prende il nome di Borsic. Un rivestimento di questo tipo è stato impiegato per realizzare, mediante processi di diffusione sotto vuoto, un composito B/Ti-3Al-3Zr-3W dotato, a 800°C, di una resistenza a trazione di 170-200 MPa (2).

Un altro sistema di protezione delle fibre di boro particolarmente efficace ad alte temperature consiste nel ricoprirle con uno strato di circa 6 μm di B_4C amorfo (3). La fibra risultante viene contrassegnata con la sigla $\text{B}(\text{B}_4\text{C})$.

Fibre a base di carburo di silicio

Fibre continue a base di carburo di silicio, una sostanza particolarmente adatta come rinforzante per la notevole resistenza chimica, la rigidità, la resistenza a trazione, la capacità di mantenere elevati i valori delle proprie caratteristiche meccaniche in un ampio intervallo di temperatura, vengono preparate per deposizione a 1200-1400°C su un filamento di carbonio o di W dei prodotti di decomposizione termica di miscele di clorosilani e di idrocarburi. In queste fibre, costituite da $\beta\text{-SiC}$, con diametro di 100-150 μm , non si verificano interazioni fra cuore e strato esterno e non vi

quindi tensioni residue. Sulla loro superficie, anche con lo scopo di contrastare reazioni con il Ti, che a temperature superiori a 800°C danneggerebbero le fibre, può essere inoltre deposto uno strato di carbonio amorfo spesso circa 1 μm (4). Tale ricoprimento livella la sottostante superficie di SiC eliminando possibili siti di concentrazione delle sollecitazioni e incrementando di conseguenza le proprietà meccaniche delle fibre. Per evitare che questo sottile rivestimento venga rimosso durante la fabbricazione del composito lo si può a sua volta proteggere con uno strato di carburo di silicio microcristallino spesso 1-2 μ . Nella fig. 1 sono mostrate le variazioni della composizione dello strato superficiale nei due casi (5). I filamenti così ottenuti sono conosciuti con la sigla SCS e, come si può rilevare dalla tabella 1, sono dotati di notevole resistenza a trazione.

La protezione del sottile strato di carbonio amorfo può anche essere conseguita metallizzandolo con Al, oppure favorendo la formazione su di esso di un film di Ti_3Al (6) (7). Fibre ancora più efficienti sembrano realizzabili con la deposizione sul cuore di carbonio di due strati, circa dello stesso spessore, di cui quello più interno è formato da SiC+C mentre quello più esterno è costituito da carburo di silicio praticamente stechiometrico (5).

Le fibre SCS sono migliori di quelle SiC; la vita utile dei compositi con esse realizzabili, valutata sulla base della velocità di formazione di una zona di reazione fragile di spessore critico, può essere calcolata e sembra essere praticamente illimitata se la temperatura di funzionamento dei componenti non supera i 700°C (4).

In ulteriore alternativa si possono anche ottenere filamenti di carburo di silicio con diametro di 10-20 μm con un processo di pirolisi di una fibra madre costituita da un polimero policarbosilano. Il multi filamento continuo NICALON è formato da circa cinquecento fili di questo tipo (Fig. 1).

Fibre di grafite

Fibre di carbonio ad alta resistenza ed alto modulo elastico, in conseguenza di un processo di grafitizzazione molto spinto, e con i piani basali della grafite disposti parallelamente al loro asse principale, vengono prodotte per ciclizzazione, carbonizzazione e grafitizzazione sotto trazione di una fibra madre. Quest'ultima può essere costituita da molecole complesse ottenute per polimerizzazione o per policondensazione, e in particolare dal poliaccrilonitrile, oppure dalla frazione della pece chiamata mesofase che è particolarmente ricca in costituenti aromatici. Anche il carbonio reagisce con facilità con il Ti allo stato solido diffondendo in esso e formando il carburo TiC (8), le fibre devono pertanto essere protette ricoprendole in fase vapore con carburi, boruri, nitruri, ad esempio con carburo e boruro di titanio.

Fibre di allumina

Vengono prodotte calcinando fibre madri costituite da un sale e da un polimero organico sciolti o sospesi in un solvente oppure da soluzioni organiche di polialuminossani. Si possono ottenere sia fibre continue policristalline di α -Al₂O₃ (Saffil), sia multifilamenti di γ -Al₂O₃ FP. Entrambi reagiscono con il titanio per formare strati costituiti da fragili fasi intermetalliche (8) il cui spessore aumenta nel tempo secondo una legge parabolica.

- LA MATRICE METALLICA

La scelta della matrice metallica di titanio è guidata dall'esigenza che le leghe siano sufficientemente lavorabili da poter essere laminate fino a spessore dell'ordine di uno o due decimi di millimetro, contengano elementi poco propensi a

diffondere verso l'interfaccia per dar luogo a costituenti fragili, consentano di realizzare i compositi alle più basse temperature possibili.

Le leghe di titanio possono essere classificate, sulla base della loro struttura, tenendo conto che questo metallo subisce a 885°C una trasformazione allotropica di tipo martensitico tra la forma esagonale compatta α di bassa temperatura e quella cubica a corpo centrato β di alta temperatura. Gli elementi di lega possono essere suddivisi, per quanto concerne la loro influenza su tale trasformazione, in alfa-stabilizzanti (O,N,C,Al) che innalzano la temperatura della trasformazione e in beta-stabilizzanti (Mn,Cr,Fe,Nb,Mo,V) che l'abbassano e possono talvolta consentire la presenza stabile di fasi beta a temperatura ambiente. Alcune leghe possono inoltre presentare diagrammi di stato con trasformazioni eutettoidiche.

Quattro sono i tipi di lega di titanio potenzialmente utilizzabili nei composti a matrice metallica. Una prima classe è data dalle leghe alfa con struttura analoga a quella del titanio puro commerciale, esemplificabile dalla Ti-5Al-2,5Sn; sono leghe facilmente saldabili ma hanno resistenze relativamente modeste a meno che non si aumenti la percentuale di Al nel qual caso diventano però difficili da lavorare. Un secondo gruppo comprende le leghe beta stabili; un esempio è dato dalla lega Ti-30Mo; sono in genere difficili da produrre e da deformare. Una terza famiglia è formata dalle leghe beta metastabili; si tratta di materiali di composizione relativamente complessa, facilmente laminabili in fogli sottili, rafforzabili fino a circa 1400 MPa con processi di invecchiamento nel corso dei quali la fase beta si decompone; alcune composizioni tipiche sono Ti-11,5Mo-6Zr-4,5Sn (beta III - temperatura di transizione 745°C); Ti-10V-2Fe-3Al; Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al. La quarta classe è quella più importante concerne le leghe alfa-beta. Afferiscono a questo gruppo leghe bifasiche ampiamente utilizzate quali materiali strutturali come quella Ti-6Al-4V (temperatura di transizione compresa tra 950°C e 1010°C; resistenza allo snervamento e a rottura allo strato ricotto di 900 e 940 MPa) e

quella Ti-4,5Al-5Mo-1,5Cr, denominata CORONA 5. Si tratta anche in questo caso di leghe facilmente laminabili e capaci di essere rafforzate mediante trattamenti termici che regolino la composizione, la distribuzione e la dimensione dei cristalli delle fasi.

La scelta della matrice deve anche essere fatta avendo riguardo alle possibili interazioni con i rinforzanti. Così, ad esempio, nel caso di fibre di boro è stato suggerito che una matrice ideale dovrebbe contenere quantità sufficienti sia di elementi, come il vanadio, in grado di ridurre al minimo la diffusione del boro attraverso la formazione di diboruri sia di elementi, come Al e Mo, capaci di abbassare l'attività del titanio.

Due leghe beta di composizione Ti-13V-10Mo-5Zr-2,5Al e Ti-22V-3W-5Zr-2,5Al realizzate su questa base reagiscono rispettivamente venticinque volte e dieci volte più lentamente del titanio non legato (9). Analogamente la velocità di reazione di un filamento Borsic con una matrice Ti-10Mo nel corso della compattazione è risultata dimezzata rispetto a quella con titanio puro, ciò che ha provocato un aumento del 60% della resistenza a trazione trasversale del corrispondente composito. A conclusioni dello stesso tipo si è pervenuti osservando compositi contenenti fibre di SiC (10) a proposito dei quali si è rilevato che quando sono presenti numerosi elementi di lega si può verificare uno sfavorevole effetto congiunto sulla diminuzione dello spessore della zona di interazione.

Una riduzione del quantitativo dei prodotti di reazione può essere ottenuta abbassando la temperatura di fabbricazione del composito, che è possibile se si contengono le dimensioni dei grani cristallini della matrice a valori tali da conferire a quest'ultima caratteristiche di superplasticità a basse temperature. Ad esempio, mentre un composito rinforzato con fibre Borsic basato sulla lega Ti-6Al-4V viene elaborato a 900°-950°C, quelli contenenti leghe Ti-4,5Al-5Mo-1,5Cr (CORONA 5) o Ti-11,5Mo-6Zr-4,5Sn (beta III) trattate in modo tale da avere una struttura a grani molto fini vengono realizzati

compattandoli rispettivamente a 850° e 750°C con sensibile riduzione dei quantitativi di prodotti di reazione (11) (12). Con le stesse motivazioni recentemente (13) sono stati realizzati a 730°C compositi ottenuti partendo da fogli di lega di titanio solidificati rapidamente.

- FENOMENI ALL'INTERFACCIA

I compositi a base di titanio hanno in genere mostrato resistenze a trazione e a fatica inferiori rispetto a quanto ipotizzabile sulla base delle proprietà dei rinforzanti e delle matrici e ciò deve essere imputato a dannose interazioni tra i due costituenti durante la loro fabbricazione. Tali interazioni possono essere sia di tipo chimico, nel senso che portano alla formazione di fasi inidonee a un corretto trasferimento delle sollecitazioni dalla matrice ai rinforzanti, sia di tipo termomeccanico configurabili principalmente nella comparsa di tensioni residue dell'ordine di alcune centinaia di MPa (13) riconducibili ai differenti valori dei coefficienti di dilatazione termica. Fenomeni indesiderati all'interfaccia si possono inoltre anche verificare nel corso del funzionamento dei componenti qualora questi debbano essere impiegati a temperature elevate. Si possono anche in questo caso formare, a seguito di processi di diffusione, costituenti infragilenti, oppure, specialmente nel caso di riscaldamenti e raffreddamenti ciclici, si possono verificare scollamenti tra fibra e matrice che, pur riducendo la zona di interazione, diminuiscono complessivamente la resistenza del materiale.

In generale vi sono tre vie principali per minimizzare gli effetti delle reazioni all'interfaccia: modificare i parametri di processo (tempo, temperatura, pressione) per ridurre l'interazione; applicare strati protettivi che agiscano come ostacoli alla diffusione; sostituire le fibre o le matrici in modo tale da ridurre le interazioni cui danno luogo.

Per contro non è auspicabile una completa discontinuità chimica tra fibra e matrice, e quindi l'assenza di una zona di interazione, in quanto tra le due fasi occorre un legame molto forte per consentire agli agenti rinforzanti di assolvere nella misura più ampia al proprio compito. La complessità dei problemi all'interfaccia, ivi compresi quelli legati alle variazioni microstrutturali della matrice provocate dai rinforzanti e quelli connessi con una differente cinetica di interazione a seconda che questa si verifichi al di sopra o al di sotto della temperatura di trasformazione $\alpha \rightarrow \beta$, ha dato origine a numerose ricerche i cui risultati possono essere raggruppati sulla base del tipo di rinforzante coinvolto.

Caso delle fibre di boro

Occorre premettere che l'impiego di semplici fibre di boro conduce a risultati poco affidabili in quanto questo elemento ha un'alta affinità per i metalli e, se la temperatura è sufficientemente elevata, diffonde attraverso il reticolo cristallino delle fasi che si formano all'interfaccia per reagire con essi in modo eccessivo. Per contrastare questa diffusione vengono interposte tra fibra e matrice barriere di B_4C , SiC , BN , BTi ottenute o per deposizione di vapori sulle fibre o per reazione di queste con certi elementi presenti nella matrice.

Per quanto concerne la natura dei costituenti l'interfaccia si è osservato, nel caso semplice di compositi realizzati con fibre di boro disperse in titanio puro (3) (14), che la zona di reazione è formata da una soluzione solida di titanio nel boro amorfo, da un diboruro con vacanze di boro di composizione variabile da $TiB_{1,85}$ a $TiB_{1,91}$ e da cristalli aghi formi di un monoboruro non stechiometrico di composizione media $TiB_{0,88}$. Nel caso invece di fibre di boro disperse in una lega bifasica Ti-6Al-4V è stata osservata una soluzione solida ternaria $B(Ti,V)$ oppure, secondo altri (15), sia TiB ortorombico, gruppo

spaziale Pnma, sia VB anch'esso ortorombico con gruppo spaziale Cmc₂m; questa zona è affiancata da un diboruro di V e Ti del tipo (Ti/V)B_{1,94}, e quindi con meno vacanze di boro rispetto al caso precedente, accompagnato da uno strato nel quale l'Al insolubile nel diboruro si è concentrato nel Ti stabilizzando la modificazione α . Nei composti tra fibre B(B₄C) e titanio puro, se la interazione non è stata troppo intensa, si osserva (14), sullo strato di B₄C, prima monoboruro di titanio contenente piccole quantità di C e poi grossi cristalli di carburo di titanio largamente non stechiometrico; se l'interazione è stata più consistente lo strato protettivo di B₄C scompare completamente e al suo posto si forma il diboruro di titanio. Nel caso di fibre B(B₄C) disperse in una lega Ti-6Al-4V l'interfaccia, costituita inizialmente da TiB(C) e B₄C, si trasforma progressivamente nel corso di riscaldamenti prolungati in un doppio strato di TiB(C) e di TiB₂ (16). Più complessa è la situazione riscontrata nei composti tra fibre Borsic e leghe di titanio. Nel caso di una matrice Ti-3Al-2,5V sono stati infatti evidenziati per via roentgenografica all'interfaccia i siliciuri TiSi e Ti₅Si₃, i boruri TiB e TiB₂ e il carburo TiC (17).

Per quanto riguarda l'aspetto cinetico si è rilevato, in composti realizzati con fibre di B o di B(B₄C) disperse in titanio puro, che la zona di reazione è costituita da cristalli aghiformi di TiB o Ti(B,C) che si sono accresciuti su uno strato di diboruro il cui spessore è controllato da processi di diffusione del boro verso il titanio. Nella fig. 2 è mostrato per diverse temperature lo spessore dello strato di diboruro in funzione della radice quadrata del tempo di reazione in composti B/Ti (18). L'andamento lineare delle isoterme consente di verificare che lo spessore S è legato al tempo dalla $S^2 = K_c^2 t$ dove K_c^2 rappresenta una costante di diffusione legata all'energia di attivazione e alla temperatura dalla $D = K_c^2 = K_0^2 e^{-Q/RT}$. Curve analoghe sono state ottenute con altri composti e il complesso dei risultati ha consentito la definizione delle energie di attivazione e delle costanti K_0

riportate nella tabella II (3) (14) (18). La cinetica della reazione tra Ti e B è influenzata dagli elementi di lega presenti nella matrice alcuni dei quali formano boruri isomorfi con TiB_2 . In particolare si è osservato (9) che la reattività del titanio rimane immutata o diminuisce leggermente in presenza di elementi puramente diluenti come Cu, Ge, Si, Sn, che vengono respinti nella matrice dal diboruro nel corso della sua crescita, mentre altri elementi, come Cr, Al, Mo, Zr, V, esercitano un'azione più energica in alcuni casi riconducibile a una riduzione dell'attività del Ti.

Caso del carburo di silicio

Nel caso di filamenti a base di carburo di silicio, nella zona di reazione sono stati riscontrati (14) (19) (20) un carburo lacunare TiC_x (con $0,86 > x > 0,56$), un siliciuro $Ti_5Si_3(C)$ contenente piccole quantità di carbonio e una fase ternaria rappresentabile dalla formula Ti_3SiC_2 , ma la cui composizione è meglio descritta dalla $Ti_3Si_{1,2}C_{2,3}$, e forse anche il siliciuro Ti_3Si . La protezione superficiale in C presente su alcuni tipi di fibre incrementa la frazione volumetrica del carburo rispetto a quella del siliciuro. Nel caso di fibre non protette il SiC reagisce con il Ti per formare il carburo e il siliciuro dando luogo a una zona di reazione che contrasta la diffusione del Ti verso il filamento mentre il carbonio e il silicio diffondono verso la matrice originando carburo e siliciuro di titanio. La formazione di uno strato di TiC diminuisce pertanto la velocità di reazione fra Ti e SiC che risulta determinata dalla velocità di diffusione del Ti attraverso il TiC. Secondo questo schema un rivestimento delle fibre prima dell'inglobamento nella matrice con uno strato costituito dallo stesso TiC (10) (21), ma anche da HfC, ZrN, oppure da sostanze come il carbonio che danno facilmente origine a composti di questo tipo, non può non ridurre il loro degrado durante l'elaborazione e l'impiego.

Vantaggi non trascurabili sembrano inoltre conseguibili metallizzando con Al o con Ti_3Al sia le fibre di SiC, eventualmente protette superficialmente con uno strato ricco in carbonio, sia gli stessi fogli metallici di titanio (6) (7). Si formano fasi intermetalliche che contrastano la diffusione del Ti verso il carburo di silicio, migliorano la resistenza a trazione dei compositi e consentono una sensibile diminuzione della temperatura di elaborazione. Nella fig. 3 è in questo senso esemplificata l'intensità relativa dei riflessi roentgenografici del siliciuro di Ti in funzione della durata di trattamento a 875°C in campioni con e senza metallizzazione. (Fig. 3)

La presenza di elementi di lega non sposta sensibilmente la situazione sopra descritta (19) nel senso che, con riferimento, ad es., alla lega Ti-6Al-4V, l'alluminio sembra assente dalla zona di interazione, il V si ritrova in piccole quantità nel Ti_5Si_3 , mentre la situazione delle altre fasi è sostanzialmente immutata.

Per quanto concerne l'aspetto cinetico si è in generale osservato che in presenza di matrici costituite da leghe alfa-beta la reazione tra fibra e matrice si sviluppa più celermente in corrispondenza dei cristalli della fase beta. In altri casi si è rilevato che la velocità di crescita della zona di interazione è molto più alta se la temperatura cui si opera supera quella della trasformazione $\alpha \rightarrow \beta$ rispetto al caso in cui ci si trovi al di sotto di tale temperatura. Inoltre si è verificato che la presenza di elementi di lega, con particolare riguardo al Mo e allo Zr, diminuisce la velocità di interazione tra SiC e Ti.

Anche per le fibre a base di SiC la crescita dello strato di interazione segue, nel caso di tempi non eccessivamente lunghi, una legge parabolica analoga a quella riscontrata con le fibre di boro (4) (14) (19). La dipendenza dello spessore di tale strato dalla radice quadrata del tempo è riportata, per alcuni compositi, nella fig. 4 mentre nella tabella III (14) (18) sono elencate le energie di attivazione e le costanti di diffusione. (Fig. 4) (Tabella III)

Tali energie aumentano con lo spessore dello strato protettivo (4). Naturalmente la crescita della zona di interazione diminuisce il diametro dei rinforzanti: una fibra di SiC in una matrice di Ti passa da un diametro di 140 μm a uno di 118 μm dopo 340 ore a 950°C.

Per confronto si può infine rilevare che la reattività del SiC nei riguardi sia del Ti sia delle leghe è inferiore a quella del boro non protetto e simile a quella delle fibre B(B₄C). Le fibre di SiC sono però, sotto questo aspetto, superiori a queste ultime in quanto conservano in un intervallo di temperatura più ampio le eccellenti proprietà meccaniche.

Nel caso delle fibre di allumina, nella zona di interazione si sono osservate fasi contenenti composti ossigenati del titanio a basso grado di ossidazione e il composto intermetallico Ti₃Al. La velocità di formazione di quest'ultimo è controllata dalla velocità di riduzione dell'allumina da parte del Ti. L'energia di attivazione per la sua formazione è stata stimata in 100-110 KJ/mole (18).

FABBRICAZIONE DEI COMPOSITI

L'elevata temperatura di fusione del titanio e delle sue leghe non consente l'impiego di metallo allo stato liquido e richiede che la compattazione fra fase metallica e fase rinforzante avvenga esclusivamente a seguito di processi di diffusione in fase solida. Si può così ricorrere alla pressatura isostatica a caldo di fogli in lega di titanio alternati a strati di fibre rinforzanti, eventualmente metallizzate (21), disposte uniformemente, riscaldandoli per 2-4 ore a circa 925°C sotto una pressione di gas dell'ordine di 100 MPa. Il consolidamento può anche essere realizzato nello stesso tempo ricorrendo a pressioni più elevate e a temperature più modeste. In queste condizioni possono essere utilizzate come rinforzanti anche particelle o whiskers o fibre corte e sottili disposte casualmente in grado di conferire proprietà più isotrope al

composito. E' inoltre ampiamente diffusa la pratica di ricorrere all'uso di polveri metalliche di adatta granulometria in sostituzione dei fogli metallici (3) (10).

Un altro metodo largamente utilizzato è quello della pressatura a caldo sotto vuoto (4) (14). In questo caso il sistema è costituito da numerosi fogli di lega di titanio, su ciascuno dei quali vengono fissate con un legante le fibre rinforzanti (Fig. 5), che vengono collocati tra i piatti di una pressa a caldo funzionante sotto vuoto dinamico. Si applica una leggera pressione per mantenere in posizione i filamenti nel momento dell'allontanamento, verso i 400° - 500° C, dei prodotti di decomposizione del legante organico (Fig. 5).

Si aumenta poi sia la temperatura sia la pressione fino a valori che, nel caso delle leghe Ti-6Al-4V, sono di 900° - 950° C e di 40-70 MPa e in un periodo di tempo variabile fra 20 e 45 minuti il titanio fluisce attorno alle fibre saldando insieme i fogli metallici (11) (19) (22).

Compositi di titanio possono anche essere realizzati a seguito di rapidi processi di compattamento mediante diffusione di componenti la cui formatura avviene ad alta temperatura quando cioè si è in condizioni di superplasticità. Inoltre si può ricorrere alle tecniche ad alta energia di formatura che modellano semilavorati compositi con pressioni superiori a 2000 MPa (18).

Si possono infine anche realizzare compositi con un processo nel corso del quale rinforzanti e polveri metalliche vengono pressati tra due elettrodi (23). Impiegando correnti a basso voltaggio e ad alta intensità si sono compattati compositi a matrice di titanio con fibre di boro o con particelle di SiC, TiC, Al_2O_3 in tempi dell'ordine di pochi secondi non consentendo così la formazione di strati consistenti di indesiderati prodotti di reazione.

PROPRIETA' DEI COMPOSITI

Le proprietà dei compositi dipendono oltre che dal tipo di rinforzante e di matrice utilizzato anche dalle rispettive frazioni volumetriche, dalla distanza tra le fibre, dal loro allineamento, dal processo di fabbricazione adottato, dall'entità delle tensioni residue e mutano sensibilmente a seguito di variazioni provocate nella zona di contatto fra i due costituenti da riscaldamenti prolungati.

Per quanto concerne il comportamento a trazione la tabella IV riporta alcuni dati relativi a compositi contenenti una frazione volumetrica di rinforzanti compresa tra il 35 e il 40% dispersi unidirezionalmente in una matrice Ti-6Al-4V e riscaldati per 512 ore a 595°C (13) (Tabella IV).

Si nota che la presenza dei rinforzanti aumenta sempre in modo notevole il modulo elastico del composito rispetto a quello della matrice, non modifica sostanzialmente la resistenza longitudinale nel caso di fibre SiC e Borsic e la migliora nel caso delle fibre B(B₄C) e SCS. Sebbene non si rilevi dalla tabella, trattamenti termici prolungati non fanno variare in modo significativo la resistenza trasversale quando i rinforzanti sono SiC, Borsic o B(B₄C) (24) mentre l'abbassano nettamente in presenza di fibre SCS. La resistenza a trazione trasversale dei compositi è invece assai inferiore a quella della matrice testimoniando della relativa debolezza del legame all'interfaccia. Nel caso di compositi SiC/Ti-6Al-4V realizzati sia per diffusion bonding sia con metallurgia delle polveri si è inoltre rilevato che la resistenza allo snervamento è leggermente inferiore a quella della matrice (21).

In funzione dell'orientamento delle fibre la rottura avviene in genere lungo l'interfaccia fibra-matrice nel caso di rinforzanti disposti in modo tale da formare rispetto alla direzione di applicazione del carico angoli compresi fra 45° e 90° e si propaga perpendicolarmente alle fibre per carichi longitudinali o comunque per angoli più bassi.

L'ordine di grandezza della resistenza longitudinale a trazione e della rigidità dei compositi a base di titanio può essere calcolato utilizzando le relazioni $R_c = R_f V_f + R_m(1-V_f)$ ed $E_c = E_f V_f + E_m(1-V_f)$ dove R_f è la resistenza a trazione delle fibre ($\cong 2800-4100$ PMA) presenti con una frazione volumetrica V_f ($\cong 0,4$); R_m è il carico attivo sulla matrice quando le fibre hanno raggiunto la massima deformazione a trazione ($\cong 500-600$ PMA); E_f è il modulo elastico delle fibre ($\cong 440-490$ GPa) ed E_m è il modulo elastico della matrice ($\cong 110$ GPa).

Lunghe permanenze a temperature elevate inducono nei compositi un degrado delle proprietà meccaniche. Nella tabella V è riportata per un composito B/Ti contenente il 25% in volume di fibre la variazione delle proprietà meccaniche in funzione del tempo di riscaldamento a 870°C (18). La diminuzione di resistenza è riconducibile alla formazione all'interfaccia di una fase intermetallica, TiB_2 , caratterizzata, come mostra la tabella VI (18), da una deformazione a rottura inferiore a quella delle fibre. Questo strato fragile si frantuma nel corso delle fasi iniziali della deformazione dando origine a intagli che possono proseguire all'interno della fibra, se la fase intermetallica è ad essa fortemente legata, oppure, se il legame interfacciale è debole, possono contornare la fibra scollandola dalla matrice (25).

La diminuzione della resistenza a trazione è talvolta anche riconducibile alla diminuzione della sezione efficace delle fibre o alla comparsa di irregolarità sulla loro superficie. Vi può inoltre essere un degrado delle proprietà intrinseche dei rinforzanti imputabile, nel caso delle fibre $\text{B}(\text{B}_4\text{C})$ o Borsic alla transizione del boro da amorfo a cristallino e nel caso di filamenti SiC alla scomparsa degli strati superficiali protettivi. Infine anche la matrice può evolvere sfavorevolmente quanto a duttilità a seguito della formazione di soluzioni solide.

A proposito dello strato di reazione all'interfaccia è stato osservato (26) (27) che se il suo spessore non supera un valore critico la sua influenza sulla resistenza a trazione risulta

trascurabile e anzi i processi di diffusione realizzano le condizioni per un adeguato trasferimento dei carichi dalla matrice alle fibre. Quando si supera il valore critico la resistenza diminuisce proporzionalmente alla radice quadrata dello spessore della zona di reazione (25) (28).

Tale valore dipende dalla resistenza iniziale del filamento e aumenta al crescere del carico al limite di proporzionalità della matrice. L'ordine di grandezza è di $0,4 \mu\text{m}$ per filamenti di boro non protetti in matrice di titanio e può arrivare a $0,86 \mu\text{m}$ in una matrice di Ti-6Al-4V; nel caso di fibre di SiC lo spessore critico è di $0,62 \mu\text{m}$ (14). L'influenza dello spessore è indipendente dal fatto che lo strato sia stato ottenuto a basse temperature. Quando si supera lo spessore critico le microcricche che si formano nella zona di interazione intensificano localmente le sollecitazioni agenti sulle fibre fino a provocarne la rottura. Le fibre cedono in corrispondenza di una deformazione $\epsilon = b(r/x)^{1/2}$ dove r è il raggio di fondo intaglio della cricca e b è una costante che tiene conto della distribuzione delle tensioni attorno alla cricca (14) e x è lo spessore di strato di reazione.

I diversi accorgimenti di protezione delle superfici dei rinforzanti, attuati al fine di rallentare la velocità di formazione di strati fragili all'interfaccia, esercitano un benefico effetto sulle proprietà meccaniche. In particolare, nel caso della metallizzazione di fibre o di matrici, si è osservato, come mostra la fig. 6, che i compositi hanno moduli elastici più costanti all'aumentare della deformazione e resistenze a trazione più elevate e cedono per deformazioni più consistenti rispetto ai compositi non metallizzati. La metallizzazione, consentendo di abbassare la temperatura di elaborazione dei compositi, favorisce inoltre un incremento della loro resistenza (6).

Per quanto concerne la resistenza a fatica la presenza delle fibre provoca una significativa diminuzione della velocità di crescita delle cricche rispetto a quella riscontrabile nella sola matrice (16). Inoltre un breve trattamento isoterma a

850°-900°C che provochi un rafforzamento dei legami all'interfaccia può essere utile se il composito verrà in seguito utilizzato a temperature relativamente modeste (16). Lunghe esposizioni a temperature elevate porteranno invece a una zona fragile così estesa da risultare inidonea a contrastare la propagazione delle cricche a fatica. Questa zona è di solito molto più aderente alla matrice che non alle fibre (28) e contiene fasi caratterizzate da un coefficiente di dilatazione termica molto differente da quello della matrice. Questa differenza innesca cricche che si propagano nella fase metallica tanto più facilmente quanto più esteso è lo spessore della zona di reazione. La rottura a fatica può essere favorita inoltre sia da non favorevoli condizioni ambientali (29)(30) (31) sia dalla segregazione di qualche elemento all'interfaccia come nel caso del calcio nei compositi $B(B_4C)/Ti-6Al-4V$ (24) (32).

Alcune indicazioni sul comportamento a fatica riguardanti compositi a matrice di titanio non trattati termicamente sono riportati nella tabella IV. Si nota che i compositi con fibre $B(B_4C)$ resistono meglio a fatica di quelli con fibre SCS nonostante che questi ultimi siano più resistenti a trazione lasciando supporre una differenza nei meccanismi che controllano la resistenza a fatica e quella a trazione. Indicazioni più complete sono mostrate nella fig. 7 che evidenzia come i compositi con matrice $Ti-6Al-4V$ e fibre Fig. 7 $B(B_4C)$, SiC , SCS, abbiano una resistenza a fatica superiore a quella della matrice mentre le fibre Borsic non determinano un analogo miglioramento (13). Si nota inoltre che un trattamento di 8 ore a 955°C diminuisce in ogni caso tale resistenza.

Il benefico effetto delle fibre sulla resistenza a fatica, si manifesta anche a temperature elevate ed è, entro certi limiti, tanto più marcato quanto più alta è la frazione volumetrica dei rinforzanti (33). Ciò è evidenziato nella fig. 8 dove sono stati riportati dati relativi a un composito $SiC/Ti-6Al-4V$ che correlano il numero di cicli a rottura con la massima deformazione ciclica della matrice.

Un'altra variabile influente sul comportamento a fatica è il diverso valore del coefficiente di dilatazione termica della matrice e del rinforzante. Le tensioni che ne derivano possono, specialmente nel caso di riscaldamenti e raffreddamenti ciclici (30) (34), raggiungere valori tali da provocare la rottura dei legami lungo l'interfaccia fibra-matrice. In questo senso le fibre SiC in leghe Ti-6Al-4V inducono tensioni residue più consistenti di quelle generate dalle fibre Borsic o B(B₄C) e quindi abbassano in modo più marcato la resistenza a fatica dei compositi. Tensioni residue di un certo rilievo in grado di ridurre la resistenza a fatica possono essere presenti a seguito del processo di fabbricazione e venire attenuate con adatti trattamenti termici (13).

La resistenza a fatica può essere migliorata da ricoprimenti che annullino eventuali irregolarità superficiali che potrebbero favorire l'innescò di rotture. E' questo il motivo principale dell'adozione di rivestimenti di C su fibre di SiC e ancor più di B₄C amorfo sulle fibre di boro.

Per quanto concerne la dipendenza della resistenza a fatica dalla temperatura si è osservato, con riferimento alle matrici e ai compositi, che la resistenza diminuisce all'aumentare della temperatura e che quella dei compositi è da due a tre volte superiore a quella della matrice. La diminuzione, al crescere della temperatura, del modulo elastico delle matrici consente una maggiore deformazione per una data sollecitazione a fatica con conseguente diminuzione della vita a fatica. Nei compositi la deformazione è controllata dal modulo delle fibre che varia poco con la temperatura e quindi un aumento di quest'ultima non riduce sensibilmente la resistenza a fatica.

Per quanto riguarda il meccanismo di crescita delle cricche a fatica nel caso di compositi B/Ti-6Al-4V non trattati termicamente si sono notati scollamenti tra la zona di reazione e la matrice mentre in quelli riscaldati per alcune ore a 850°C il distacco si è verificato tra la fibra di boro e lo strato di reazione (28). Talvolta si è anche rilevato che le cricche corrono parallele o perpendicolari all'asse delle fibre rispettivamente prima e dopo il trattamento termico (32).

Poche sono le indicazioni reperibili sulla resilienza di questi compositi. In genere il lavoro per la rottura di un composito costituito da una fibra fragile ben connessa con una matrice duttile dipende dal lavoro necessario a rompere la matrice tra le fibre. I compositi sono quindi tanto più tenaci quanto maggiore è lo strato di matrice che separa le fibre e quindi, per una data frazione volumetrica di fibre, la tenacità del composito è tanto più grande quanto maggiore è il loro diametro. Anche in questo caso si fa sentire l'effetto delle condizioni superficiali dei rinforzanti e in questo senso uno strato di C su un filamento di SiC contrasta lo scollamento tra fibra e matrice migliorando la resistenza all'impatto probabilmente a seguito di un rafforzamento dei legami all'interfaccia (35).

CONCLUSIONI

Complessivamente le proprietà offerte dai compositi con matrici in lega di titanio, pur ancora migliorabili, sono tali da renderli nettamente preferibili ad ogni altro materiale per applicazioni strutturali a temperature medio-alte, quando sono congiuntamente richieste anche doti di leggerezza e di resistenza alla corrosione, come ad esempio per la realizzazione di componenti da impiegare in motori per aerei subsonici, supersonici e ipersonici (36). Il loro costo è tuttora piuttosto elevato, ma è destinato a diminuire, proiettando il loro impiego verso il settore automobilistico, in conseguenza della riduzione dei costi sia del titanio sia delle fibre rinforzanti. Le loro caratteristiche sono ancora destinate a migliorare con il perfezionamento delle tecnologie di produzione, con particolare riferimento all'adozione di rinforzanti non direzionali costituiti da fibre corte, whiskers, particelle, con l'approfondimento delle conoscenze dei fenomeni che avvengono all'interfaccia e con l'ottimizzazione dei materiali impiegati.

- 1) P. Appendino, M. Montorsi - Rinforzanti ceramici per compositi a matrice metallica. *Ceramurgia*, 17, 186-195, 1987
- 2) V.I. Barikanova, V.N. Meshcheryatov, T.T. Nartova, O.B. Tarasova - A study of Composites with a Titanium Alloy Matrix. *IZV. Akad. Nauk SSSR, Met.*, 4, 159-162, 1985 - *Met. Abstr.* 19, 62.0170, 1986.
- 3) J. Thebault, R. Pailler, G. Bontemps-Moley, M. Bordeau, R. Naslain - Chemical compatibility in boron fiber-titanium composite materials. *J. Less Common Met.* 47, 221-233, 1976.
- 4) W.J. Whatley, F.E. Warner - Kinetics of the reaction between SiC (SCS-6) filaments and Ti(6Al-4V) matrix. *J. Mater. Sci. Letters*, 4, 173-175, 1985
- 5) P. Martineau, M. Lahaye, R. Pailler, R. Naslain, M. Louzi, F. Creuge - SiC filament/Titanium matrix composites regarded as model composites. Part 1. Filament microanalysis and strength characterization. *J. Mater. Sci.*, 19, 2731 - 2748, 1984.
- 6) W.D. Brewer, J. Unnam - Interface Control and Mechanical Property Improvements in silicon carbide/titanium composites - *Nasa Technical Paper 2066*, 1982.
- 7) W.D. Brewer, J. Unnam - Metallurgical and tensile property analysis of several silicon carbide/titanium composite systems. *Proc. conf. on Mechanical Behaviour of Metal Matrix Composites, Dallas, USA, 16-18 Febbraio 1982. The Metallurgical Society AIME*, pp. 39-50.
- 8) J. Kennedy, G. Geschwind - Interfacial Reactions in Potential Titanium Matrix Composites. *Proc. Second Int. Conf. on Titanium Science and Technology, Cambridge, USA, 2-5 Maggio 1972. Ed. R.J. Jaffee, H.M. Burte, Plenum Press, New York-London, 1973*, pp. 2299-2311.
- 9) A.G. Metcalf, M.J. Klein - Compatible alloys for titanium matrix composites. *Bibliogr.* 8) pp. 2285-2297.
- 10) L.S. Guzei, E.M. Sokolovskaya, L.L. Tschunichina, V.I. Shulepov, T.A. Tshemleva - The interaction between titanium alloys and SiC-fibers. *Proc. Fourth Int. Conf. on Titanium, Kyoto, Japan, 19-22 Maggio 1980*, pp. 2301-2308.
- 11) P.R. Smith, F.H. Froes - Developments in Titanium Metal Matrix Composites. *J. of Metals*, 36, (3), 19-26, 1984.
- 12) P.R. Smith, F.H. Froes, J.T. Cammett - Correlation of fracture Characteristics and Mechanical Properties for Titanium-Matrix Composites. *Bibliografia* 7) pp. 143-168.

- 13) D. Eylon, C.M. Cooke, F.H. Froes - Production of Metal Matrix Composites From Rapidly Solidified Titanium Alloy Foils. Met. Abstr. 20, pp. 241, 62-0062, 1987.
- 14) R. Piller, P. Martineau, M. Lahaye, R. Naslain - Fiber-matrix chemical interactions at high temperatures and composite strength in B (or SiC) filament-Ti base matrix composites. Rev. Chim. Miner., 18, 520-543, 1981.
- 15) J.W. Steeds, C.G. Rhodes - Reaction Between Ti-6Al-4V and Boron. J. Am. Ceram. Soc. 68 (5), C136-C138, 1985.
- 16) P. Soumelidis, J.M. Quenisset, R.Naslain, N. S.Stologg - Effect of the filament nature of fatigue crack growth in titanium based composites reinforced by Boron, B(B₄C), and SiC filaments. J. Mater. Sci., 21, 895-903, 1986.
- 17) S.D. Brewer, D.R. Tenney, V.B. Rao, C.R. Houska, J. Unnam - Interfacial Reactions in Borsic/Ti-6Al-4V composite. Proc. Symp. AIME on Physical Metallurgy and Composites, pp.347-349, 1978.
- 18) T.W. Chou, A. Okura - Fibre-reinforced metal-matrix composites. Composites, 16 (3), 187-206, 1985.
- 19) P. Martineau, R. Pailler, M. Lahaye, R. Naslain - SiC filament/titanium matrix composites regarded as a model composites. Part 2. Fibre/matrix chemical interactions at high temperatures. J. Mater. Sci., 19, 2749-2770, 1984.
- 20) E.P. Zironi, H. Poppa - Micro-area Auger analysis of a SiC/Ti fibre composite. J. Mater. Sci., 16, 3115-3121, 1981.
- 21) H.J. Dudek, R. Leucht, G. Ziegler - Auger Electron Spectroscopy of the interface of SiC Fiber reinforced Titanium Alloys. Proc. Fifth Int. Conf. on Titanium Science and Technology. Monaco, 10-14, settembre 1984, Ed. G. Lutjering, U. Zwicker, W. Bunk, pp. 1773-1780.
- 22) K.M. Prewo, K.G. Kreider - The Deformation and Fracture of Borsic Reinforced Titanium Matrix Composites. Bibliografia 8) pp. 2333-2341.
- 23) Z. Hara, K. Akechi. Electrical resistence - sintering of titanium metal, alloys and composites. Bibliografia 10) pp. 2265-2274.
- 24) D.L.Davidson, R.M.Arrowood, J.E.Hack, G.R. Leverant - Micromechanisms of crack growth in a fiber-reinforced titanium matrix composite. Bibliografia 7) pp. 117-142.

- 25) S.Ochiai, Y.Murakami - Theoretical prediction of tensile strength of fibers as a function of thickness of brittle zone on fiber surface. Z. Metallkunde, 72, 827-831, 1981.
- 26) A.G. Metcalfe - Interaction and Fracture of Titanium/Boron Composites. J. Comp. Materials. 1, 356-365, 1967.
- 27) S.Ochiai, Y.Murakami - Tensile strength of Composites with brittle reaction zones at interfaces. J. Mater. Sci., 14, 831-840, 1979.
- 28) J.M. Quenisset, P. Soumelidis, R. Pailler, R. Naslain, N.S. Stoloff - Effect of isothermal exposure on fatigue crack growth in boron-titanium composites. J. Mater. Sci., 20, 4532-4552, 1985.
- 29) D. Mahulikar, H.L. Marcus - Environmentally Influence Mixed Mode Fatigue Crack Propagation of Titanium Metal Matrix Composites. Met. Trans. 15A, 209-215, 1984.
- 30) Y.H. Park, H.L. Marcus - Influence of Interface Degradation and Environment on the Thermal and Fracture Fatigue Properties of Titanium Matrix/Continuous SiC-Fiber Composites. Bibliografia 7) pp. 65-74.
- 31) Y.H. Park, D. Narayen, M. Schmerling, H.L. Marcus - Fatigue Crack Growth Behavior of Ti-6Al-4V Metal Matrix/Continuous SiC and B₄C/B Fiber Composites. J. Mater. Sci., 19, 2239-2245, 1984.
- 32) J.M. Belles - Resistance of a Composite Material to Cracking Under the Effect of Heat. Study by Auger Analysis. Mater. Tech. 72, (1-2), 62-63, 1984.
- 33) R.T. Bhatt, N.N. Grimes - Fatigue Behavior of SiC Reinforced Ti (6Al-4V) at 650°C. Met. Trans. 13A, 1933-1938, 1982.
- 34) K. Nakano, L. Albingre, R. Pailler, J.M. Quenisset - Thermal cycling of titanium-based composites reinforced by B(B₄C) filaments. J. Mater. Sci. Letters, 4, 1046-1050, 1985.
- 35) Y. Le Petit Corps, R. Pailler, R. Naslain - SiC/Ti-6Al-4V Composite Materials for Applications at Medium Temperatures: Effects of Fiber Surface Treatment and Diffusion Annealing on Mechanical Properties. MRS. Europa, novembre 1985, pp. 147-152, 1985.
- 36) D.L. McDanel, T.T. Serafini, J.A. Dicarlo - Polymer, Metal and Ceramic Matrix Composites for Advanced Aircraft Engine Application. J. Mater. Energy Syst. 8 (1), 80-91, 1986.

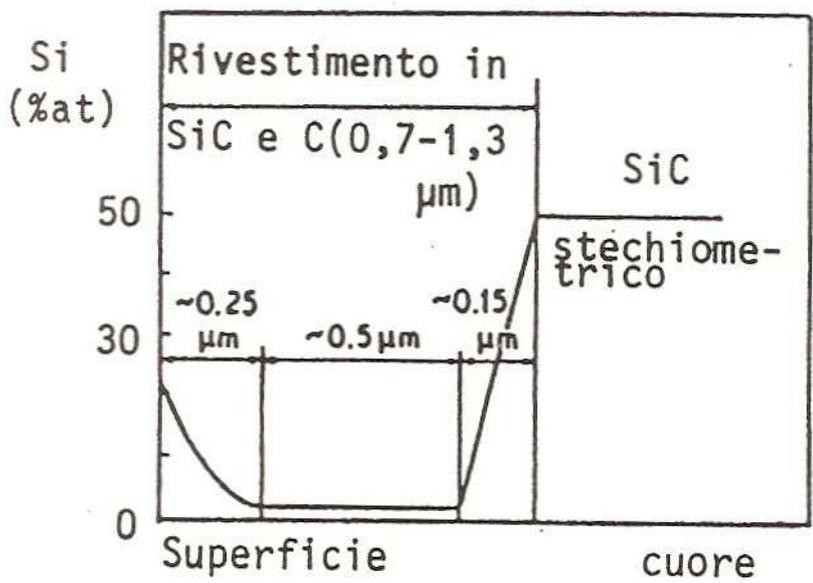
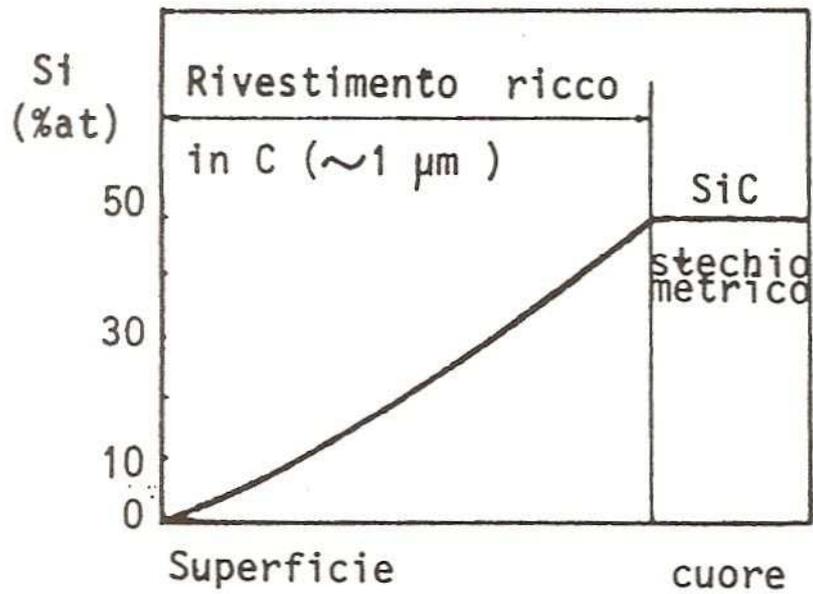


Fig.1 - Percentuale atomica di Si sulla superficie di filamenti di Si protetti (5)

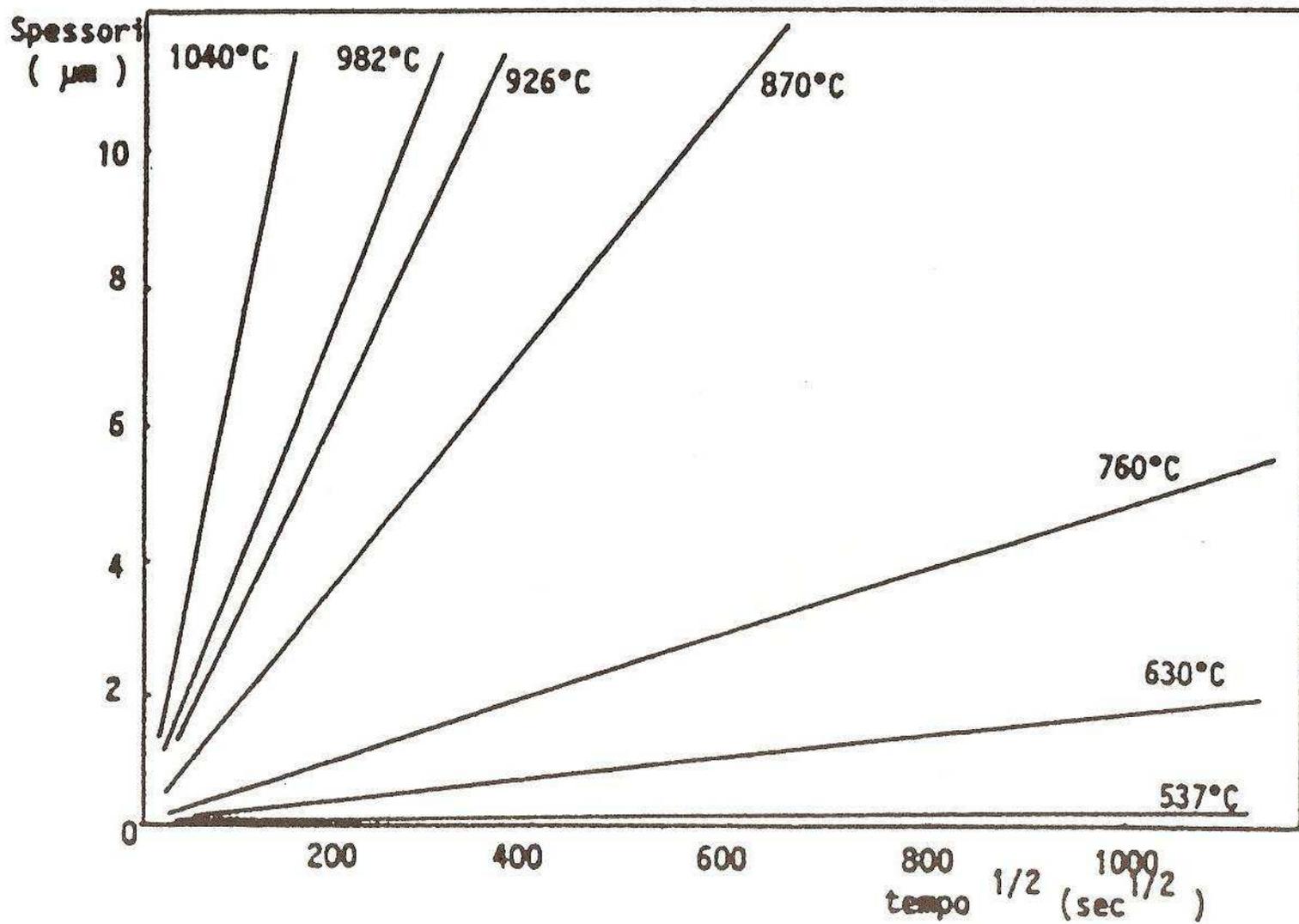


Fig.2 relazione tra spessori di TiB_2 in composti B/Ti a varie temperature e tempi di riscaldamento (18)

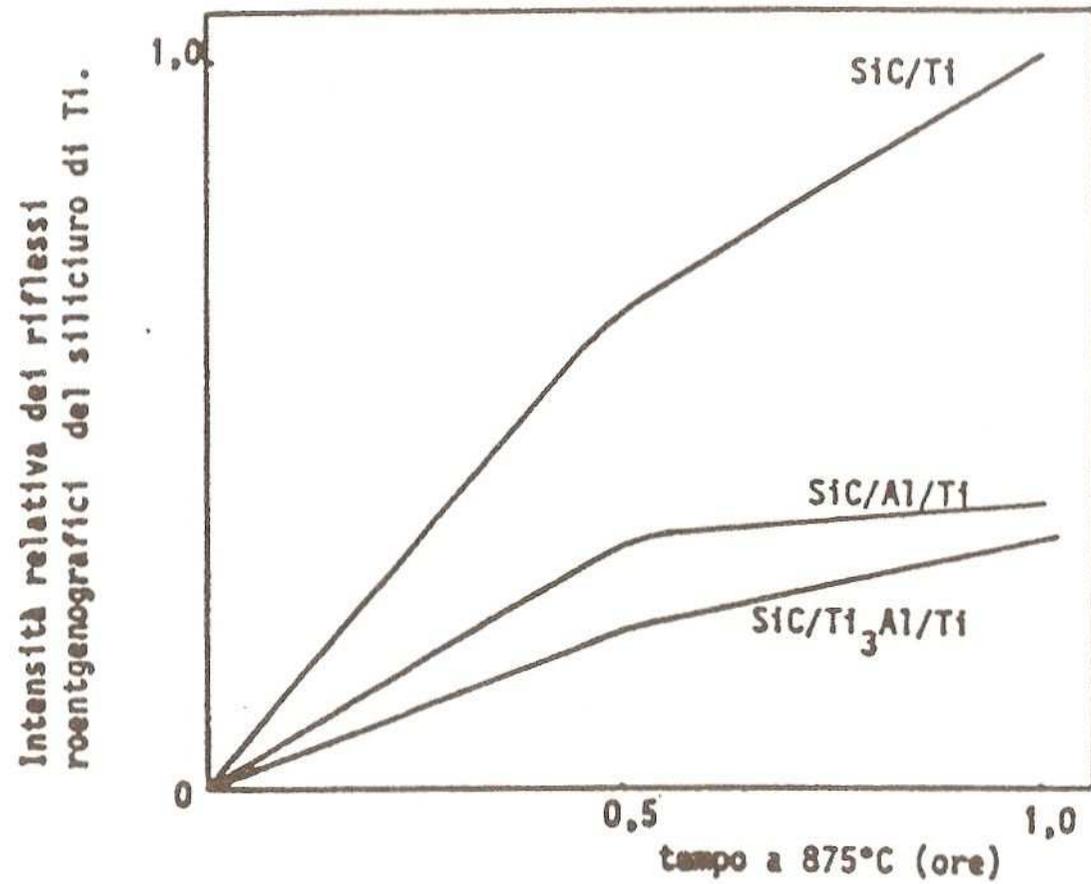


Fig.3 Influenza di ricoprimenti metallici sulla formazione di siliciuro di titanio a 875°C (6)

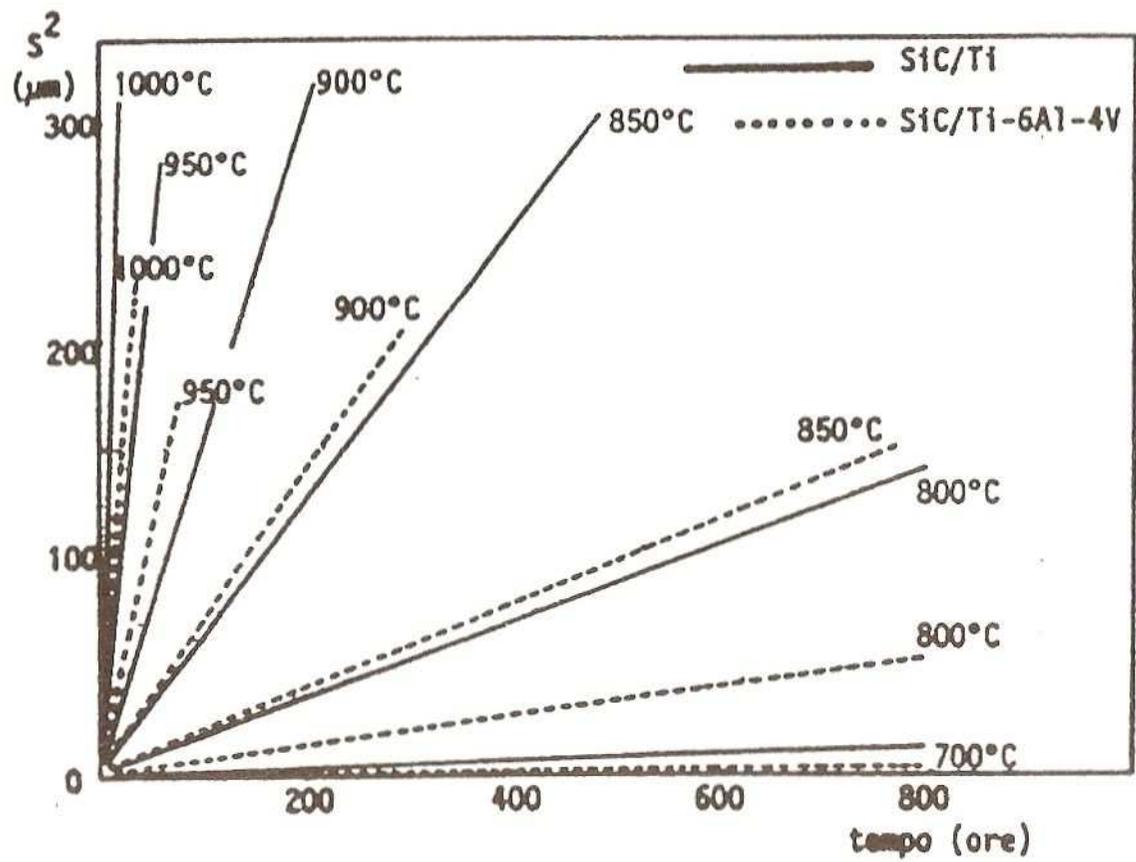


Fig.4 Variazione del quadrato dello spessore della zona di reazione in funzione del tempo a differenti temperature per compositi di SiC in matrici di Ti e di Ti-6Al-4V (14)

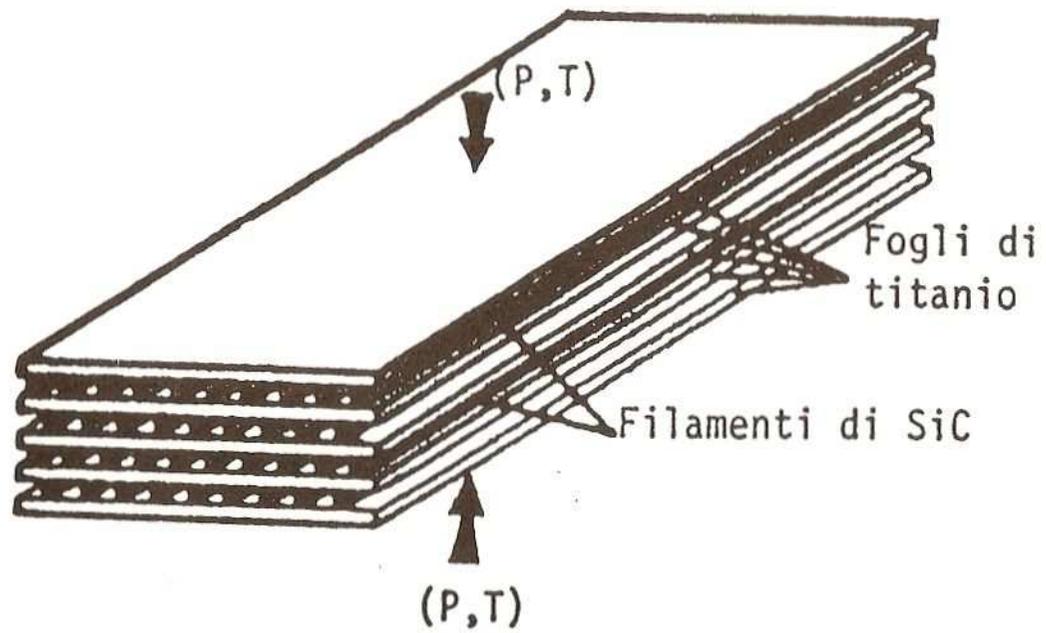


Fig.5 Fogli metallici a base di Ti e mostrati
di filamenti di SiC (14) (19)

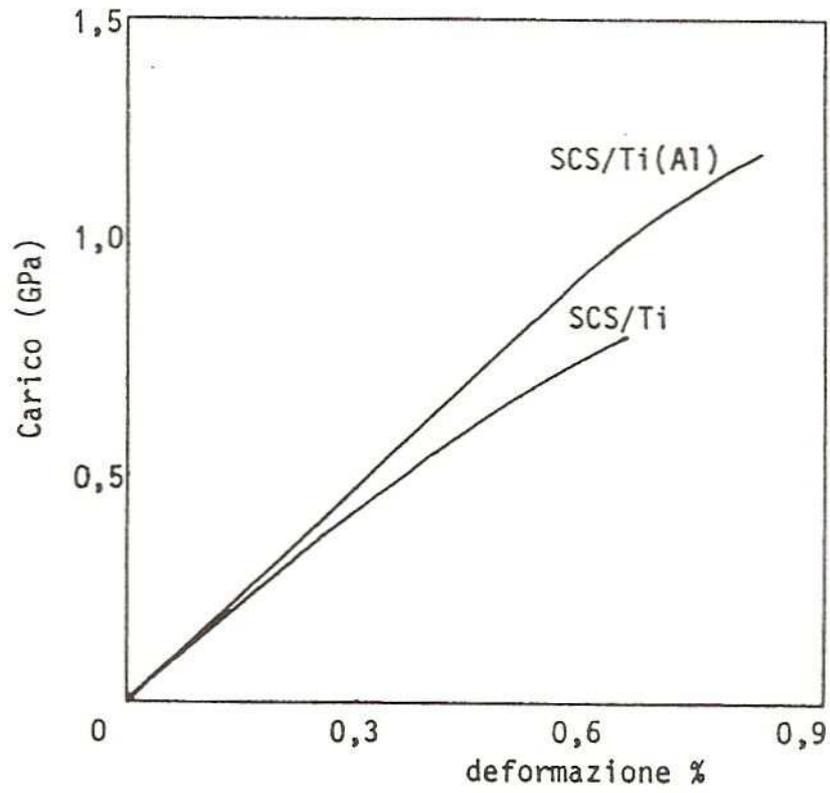


Fig.6 Influenza della metallizzazione della matrice sul comportamento a trazione di compositi SCS/Ti (6)

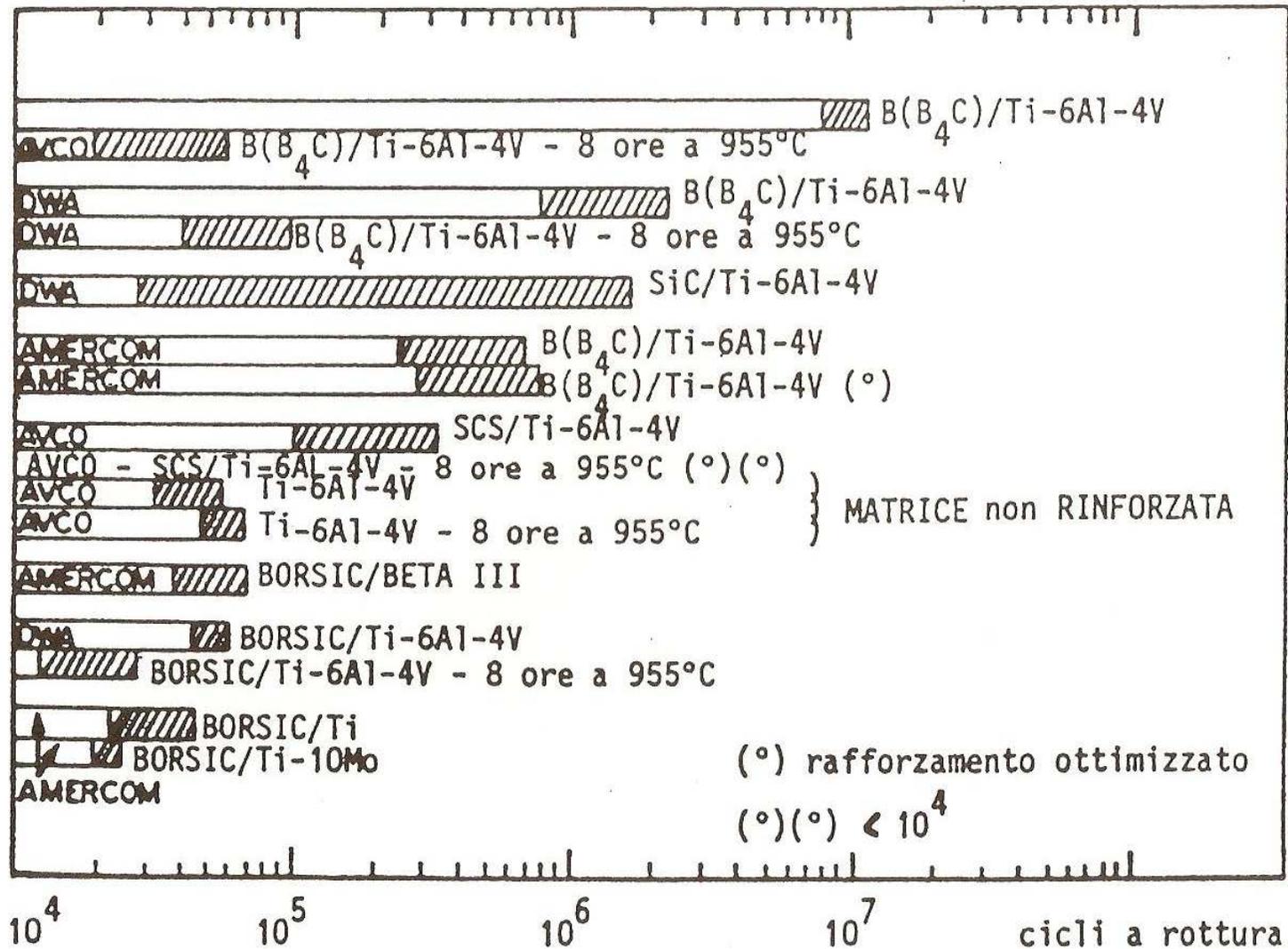


Fig.7 Proprietà a fatica a temperatura ambiente (carico massimo 515 MPa) di compositi fabbricati da differenti produttori. (Le linee tratteggiate indicano lo scarto dei valori) (13)

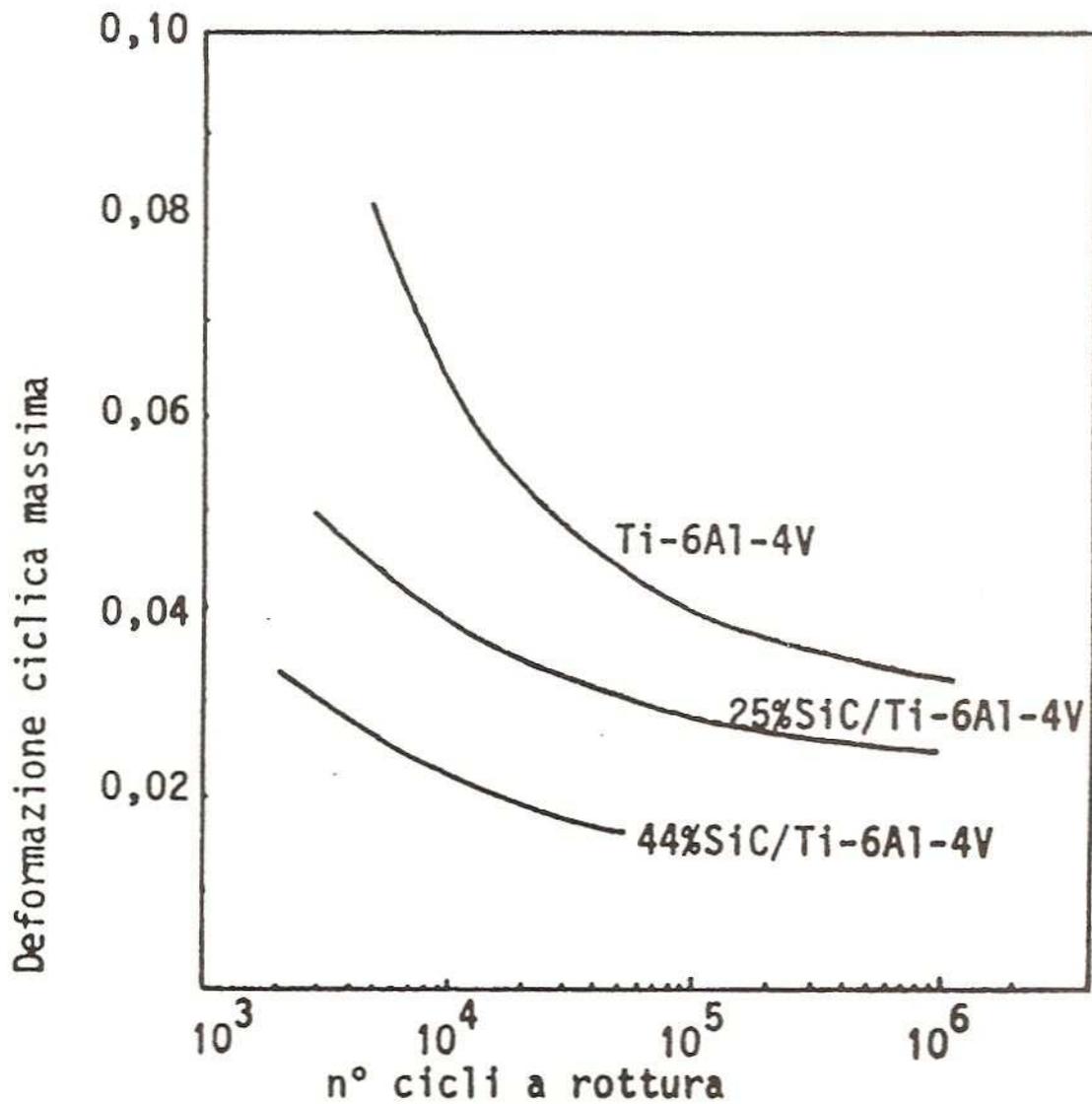


Fig.8 Numero di cicli a rottura in funzione della massima deformazione ciclica della matrice (33)

TABELLA I - Proprietà di alcune fibre rinforzanti per matrici in lega di titanio (5)(6)(11)(16)(18).

Tipo	E (GPa)	R _m (MPa)	allungamento % a rottura	densità g/cm ³
Boro	440	3500	0,8	2,63
B(B ₄ C)	480	2280	0,57	2,35
Borsic	510	2760	-	2,76
SiC	410-460	2410-4140	0,91	3,46-3,51
SiC(Nicalon)	180-200	2480-3240	-	2,55
SCS	-	4500	-	-
Al ₂ O ₃	170	2070	-	3,15
Grafite	170-400	1240-2590	-	1,41-1,99

TABELLA II - Valori di Q e di K_0 per la diffusione interfacciale in compositi rinforzati con fibre di boro (1) (33)

Composito	Q (KJ mole ⁻¹)	K_0 (cm sec ^{-1/2})
B/Ti	257,9	1,17
B(B ₄ C)/Ti	221,9	0,09
B/Ti-6Al-4V	265,0	1,06
B(B ₄ C)/Ti-6Al-4V	227,4	0,06

TABELLA III - Valori di Q e di K_0 per la diffusione interfacciale in compositi rinforzati con fibre di SiC (1) (33)

Composito	Q (KJ mole ⁻¹)	K_0 (cm sec ^{-1/2})
SiC(C)/Ti	228,7	0,27
SiC(Si)/Ti	245,0	0,55
SiC(C)/Ti-6Al-4V	257,9	0,82
SiC(Si)/Ti-6Al-4V	238,7	0,27
SiC(C) : fibre di SiC arricchite superficialmente di C. SiC(Si) : fibre di SiC arricchite superficialmente di Si.		

TABELLA IV - Proprietà meccaniche di alcuni compositi (26)

Sistema	Resistenza a trazione longitudinale (MPa)	Resistenza a trazione trasversale (MPa)	Modulo elastico longitudinale (GPa)	cicli a rottura sotto un carico di 515 MPa
Ti-6Al-4V	890	890	120	$6 \cdot 10^4$
SiC/Ti-6Al-4V	820	380	225	$2 \cdot 10^4 - 2 \cdot 10^6$
Borsic/Ti-6Al-4V	895	365	205	$6 \cdot 10^4$
B(B ₄ C)Ti-6Al-4V	1055	310	205	$1 \cdot 10^7$
SCS-6/Ti-6Al-4V	1455	340	240	$2 \cdot 10^5$

TABELLA V - Influenza del tempo di riscaldamento sulla resistenza di compositi B/Ti e sulla deformazione a rottura delle fibre (18)

Tempo di riscaldamento (minuti)	spessore di TiB_2 (nm)	resistenza relativa del composito	deformazione % delle fibre
0	50	1	0,7
10	400	0,97	0,57
30	700	0,65	0,27
60	1000	0,55	0,25
90	1200	0,57	0,28
600	10000	0,50	0,20

TABELLA VI - Proprietà meccaniche di SiC, B e di alcune fasi fragili che si formano all'interfaccia in compositi con matrice a base di titanio (1) (12)

Sostanza	E (GPa)		R _m (MPa)		Deformazione % a rottura	
	(1)	(12)	(1)	(12)	(1)	(12)
B	412	440	1765	3500	0,43	0,8
SiC	481	450	2554	4100	0,50	0,91
TiB ₂	530	540	1324	1350	0,25	0,25
TiSi ₂	265	-	1177	-	0,45	-
TiC	451	440	1373	1250	0,30	0,28
Ti ₅ Si ₃	-	235	-	1560	-	0,28
B ₄ C	-	490	-	2800	-	0,57

Ing. A. Turri

Costruzioni Aeronautiche G. Agusta

APPLICAZIONI ELICOTTERISTICHE DEL TITANIO

Gli obiettivi principali del progetto della macchina elicottero sono genericamente riassumibili nel potenziamento delle prestazioni, delle capacità operative, dell'affidabilità e sopravvivenza del sistema, e nella riduzione di peso, di vibrazioni e rumore interno. Il tutto tenendo naturalmente conto della necessità di contenere il costo di produzione, ma soprattutto ridurre le spese di funzionamento (diminuzione della frequenza delle ispezioni, delle revisioni).

Il raggiungimento di tali traguardi risulta strettamente collegato al più appropriato uso e combinazione di materiali e tecnologie diverse in funzione delle specifiche esigenze operative di ciascun assieme e sottoassieme.

L'impiego di titanio e sue leghe in elicotteristica e nel settore aerospaziale in genere risulta particolarmente significativo come chiaramente visibile dalla tendenza del grafico di fig. 1.

Le motivazioni che rendono tale materiale particolarmente interessante per il settore aerospaziale dipendono dalla buona resistenza specifica, rigidità, resistenza in temperatura e resistenza a corrosione.

Sistema elicottero

In modo schematico il sistema elicottero può essere scomposto in sei aree principali:

- l'area motori;
- l'area rotorii;
- l'area trasmissioni;

- l'area impianti;
- la cellula;
- l'avionica.

Area motori

E' generalmente conosciuto e scontato l'impiego del titanio e sue leghe nell'area motori.

Gli impianti propulsivi rappresentano per l'Agusta, come per le altre ditte elicotteristiche, componenti d'acquisto, per cui le problematiche di adeguamento tecnologico/funzionale non sono direttamente gestite dalle stesse, ma determinate sostanzialmente dai meccanismi di competitività e di mercato tra le ditte costruttrici di tali parti.

In tab. 1 sono indicate leghe di titanio utilizzate da alcune ditte motoristiche ed in tab. 2 ne sono riportate le caratteristiche resistenziali tipiche.

In fig. 2 è indicato il periodo di sviluppo di ogni lega in correlazione con la temperatura ottimale di esercizio.

In fig. 3 è mostrato un componente tipico, pala per turbina ottenuta per stampaggio di precisione.

Nella realizzazione di componenti in titanio è frequente l'utilizzo di nuove tecnologie tipo diffusion bonding-formatura superplastica, microfusione e anche stampaggio di precisione, in funzione di una riduzione dei costi complessivi di fabbricazione.

L'esempio seguente (fig. 4) mostra una paratia antifiamma di un elicottero anti carro realizzata con processo di formatura superplastica.

La versione originale era ottenuta da assemblaggio di 43 pezzi con oltre 700 chiodature.

La nuova versione superformata presenta un risparmio di peso del 10% e quasi un 30% di riduzione dei costi.

Nella figura 5 è mostrato il risultato di una sperimentazione condotta con l'Università di Bologna per la formatura superplastica in titanio, di un'ordinata supporto rinvio conico del rotore di coda di un elicottero Agusta.

Meno conosciuto è forse l'impiego strutturale delle leghe di titanio in elicotteristica. Nonostante il più o meno recente sviluppo di diverse leghe ad elevata resistenza, la pressoché totalità dei pezzi di titanio attualmente impiegati sono ottenuti nella vecchia e consolidata lega Ti 6Al 4V.

Ciò principalmente a causa delle acquisiste precedenti esperienze di progetto, della vasta conoscenza circa i prodotti semilavorati, della disponibilità multinazionale.

L'introduzione di una nuova lega in prodotti aeronautici sconta poi un'inevitabile inerzia legata alle necessità di assodare:

- la variabilità delle proprietà del materiale base
- la variabilità che può risultare dai processi di fabbricazione
- la rilevabilità di tali variazioni con tecniche di controllo consolidate
- il comportamento del materiale quando soggetto ad un uso prolungato alle condizioni operative previste.

La struttura portante di un elicottero è scomposta nella fig.6. I pesi ed i costi relativi, per un elicottero medio-pesante (10-15 T. peso totale) sono così suddivisi (tab. 3).

Area rotorii

L'uso di titanio con funzione strutturale si è particolarmente affermato nell'area rotorii dove la combinazione di resistenza a fatica e rigidità delle leghe di titanio spesso si sposa con i requisiti di progetto, legati anche a vincoli di configurazioni obbligate.

In fig. 7 ed 8 sono mostrate due soluzioni di impiego di forgiati in titanio rispettivamente in un rotore rigido e semirigido (in quest'ultimo, alle pale è consentito il movimento di flappeggio attraverso un manicotto tubolare in titanio).

In fig. 9 sono indicate dimensioni e pesi di rotori a diversa configurazione ottenuti per forgiatura ed in fig. 10 una soluzione forgiata in titanio del mozzo rotore principale di una versione dell'elicottero Agusta-Sikorsky SH-3D.

Nell'elicottero Agusta-Bell AB 412, versione a quattro pale del consolidato 212, caratterizzata da una maggior velocità e comfort e ridotta rumorosità, la struttura del mozzo è ottenuta da due elementi piatti incrociati ottenuti per lavorazione di macchina da piastre di titanio (fig. 11).

Una parziale applicazione del titanio è stata mantenuta nello sviluppo del rotore articolato progettato dall'Agusta per l'elicottero Agusta-Westland EH 101 (fig. 12).

Si tratta di un avanzato progetto di rotore principale bearingless nel quale i movimenti di flappeggio, ritardo e variazione del passo delle pale sono permessi da un singolo elemento elastico, un cuscinetto elastometrico.

Gli elementi di collegamento tra il mozzo e la pala presentano un'interessante struttura mista titanio/composito (fig. 13), dove il composito trasmette principalmente i carichi nel piano di centrifuga, mentre la rigidità torsionale-flessionale è garantita dall'anima interna in titanio.

Area trasmissioni

L' area trasmissioni risulta suddivisa classicamente tra acciai (principalmente AISI 9310) per quanto riguarda gli ingranaggi e leghe leggere (alluminio magnesio) per quanto riguarda i carter.

Sperimentazioni di impiego del titanio in tale area non risultano molto diffuse, si vuol citare di seguito solo lo sviluppo di un carter in lamiera saldata in titanio per esigenze particolari di progetto (fig. 14).

Si tratta di uno stravolgimento dell' usuale concezione dell'intera struttura di trasmissione che consente, grazie ad una corretta progettazione, di trasferire i carichi generati dal rotore direttamente alla fusoliera, evitando in tal modo di coinvolgere le pareti del carter, le quali fungono pertanto esclusivamente da supporto dei carichi generati dagli ingranaggi oltre che da contenitore degli olii di lubrificazione.

Il titanio consente inoltre il notevole vantaggio di sopportare più a lungo le temperature elevate che si raggiungono in caso di perdita d'olio.

Area impianti

Un ulteriore esempio di applicazione del titanio in elicotteristica è rappresentato dai supporti servocomandi di fig. 15.

Tali componenti sono soggetti ai carichi dinamici di ritorno dal rotore ed inoltre funzionano da distributori del fluido in pressione di circa 3000 Psi.

I particolari sono stati realizzati per microfusione in lega Ti 6Al 4V. Nel nuovo elicottero realizzato con la Westland si fa ricorso anche all'impiego del titanio per i condotti idraulici pure operanti a 3000 Psi.

Cellula

Date le piccole dimensioni come spessore dei componenti la struttura ed i requisiti di progetto, tale area risulta principalmente suddivisa tra leghe leggere e composito.

Esempi di applicazioni sono le zone di attacco della trave di coda, soluzione scelta in Agusta anche per la buona compatibilità (rispetto agli altri materiali metallici) con compositi a fibra di carbonio.

Alcuni elicotteri impiegano piastre in titanio nelle zone di supporto del carter trasmissione.

Minuteria in titanio è pure di largo utilizzo per giunzioni ad elevato carico trasferito richiedenti un buon comportamento corrosionistico.

Per riassumere, nella fig. 16 è rappresentata la struttura del LYNX, uno degli elicotteri commerciali che utilizzano in modo estensivo il titanio, in cui sono evidenziate le aree precedentemente analizzate.

Molti dei componenti illustrati sono designati come vitali.

Il concetto di particolare vitale comporta, tra l'altro, un sistema di controlli accurati delle variabili che potrebbero diminuire il livello di sicurezza, assicurando che i requisiti del progetto siano costantemente garantiti.

Nel caso del titanio, ciò comporta il congelamento e garanzia di controllo di tutte le sequenze produttive a partire dal lingotto fino al pezzo finito.

Dei particolari vengono periodicamente prelevati dalla produzione e completamente dissezionati per garantire la costanza della qualità. In alcuni casi le prove meccaniche comprendono anche test di meccanica della frattura.

Nel caso dei componenti soggetti a rilevanti carichi dinamici, particolare attenzione va posta al ciclo di realizzazione del semilavorato, soprattutto per pezzi di grosse dimensioni, ed alle condizioni di finitura del componente (eliminare tensioni residue da formatura ed evitare ove possibile lavorazioni di rettifica).

Nei limiti indicati, si è quindi evidenziato come il titanio possa essere un materiale competitivo sia per applicazioni in temperatura che strutturali nella costruzione di elicotteri.

Fig. 1 Titanium mill products shipped from U.S. mills from 1950 to 1978

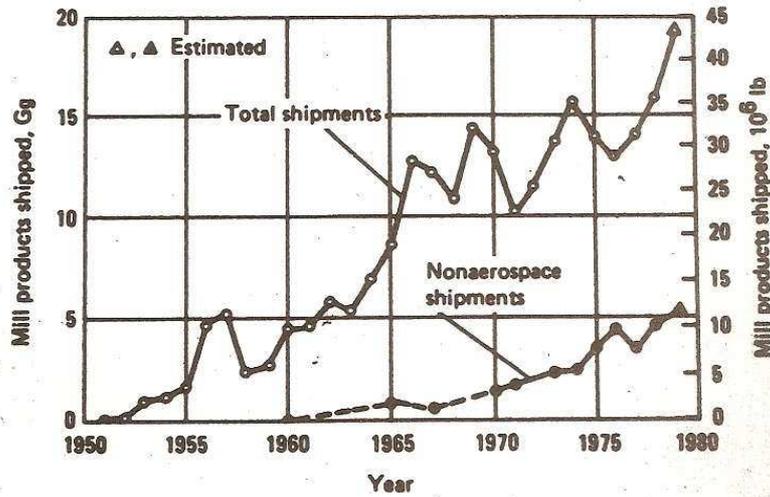


Fig. 1

TABLE 1

TITANIUM ALLOYS IN AERO-ENGINES

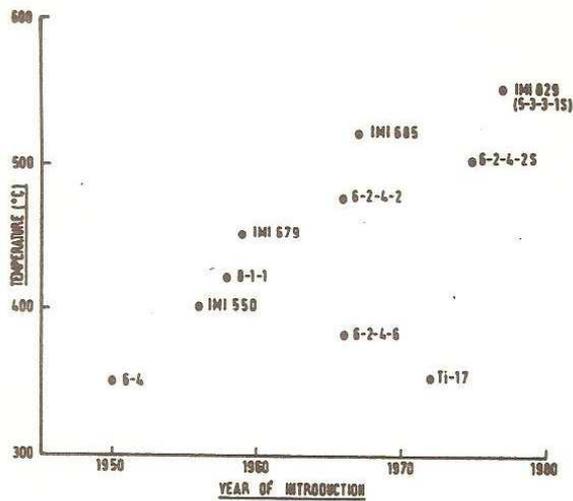
ALLOY	COMPONENTS	ENGINE
Ti-6-4	Discs, rings and blades	Most US and European engines
Ti-6-2-4-6	Discs	Pratt and Whitney F100
Ti-17	Discs	GE CF6 and CFM 56
IMI 550	Discs	RR, Pegasus and Olympus
Ti-8-1-1	Blades	Adour, Larzac, P and W F100
Ti-6-2-4-2-S	Discs and blades	P and W 2037, GE CF6, CFM 56
IMI 685	Discs, rings	RR RB211, RB199, Snecma M53, Adour, Larzac
IMI 829	Discs, rings and blades	RB211-535E4

TABLE 2

TYPICAL MECHANICAL PROPERTIES OF HIGH TEMPERATURE TITANIUM ALLOYS

ALLOY	TENSILE PROPERTIES		FRACTURE TOUGHNESS MPa \sqrt{m}	LCF STRENGTH 2×10^4 Cycles MPa
	0.2% PS MPa	UTS MPa		
Ti-6-4	950	1020	50	900
Ti-6-2-4-6	1120	1250	25	1000
Ti-17	1100	1180	65	980
IMI 550	1000	1120	50	960
Ti-8-1-1	980	1060	45	920
IMI 679	1000	1100	40	930
Ti-6-2-4-2S	960	1020	50	900
IMI 685	900	1020	70	870
IMI 829	860	960	70	850

Fig. 3



High Temperature Alloys at Present in Production
Aero-engines: Year of Development and
Temperature Capability Under Optimum Stress
Conditions

Fig. 4

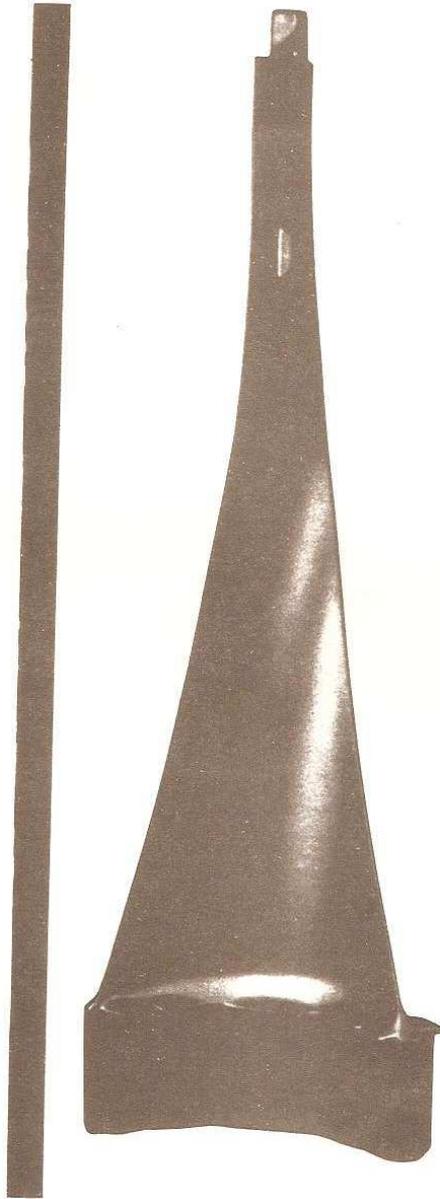
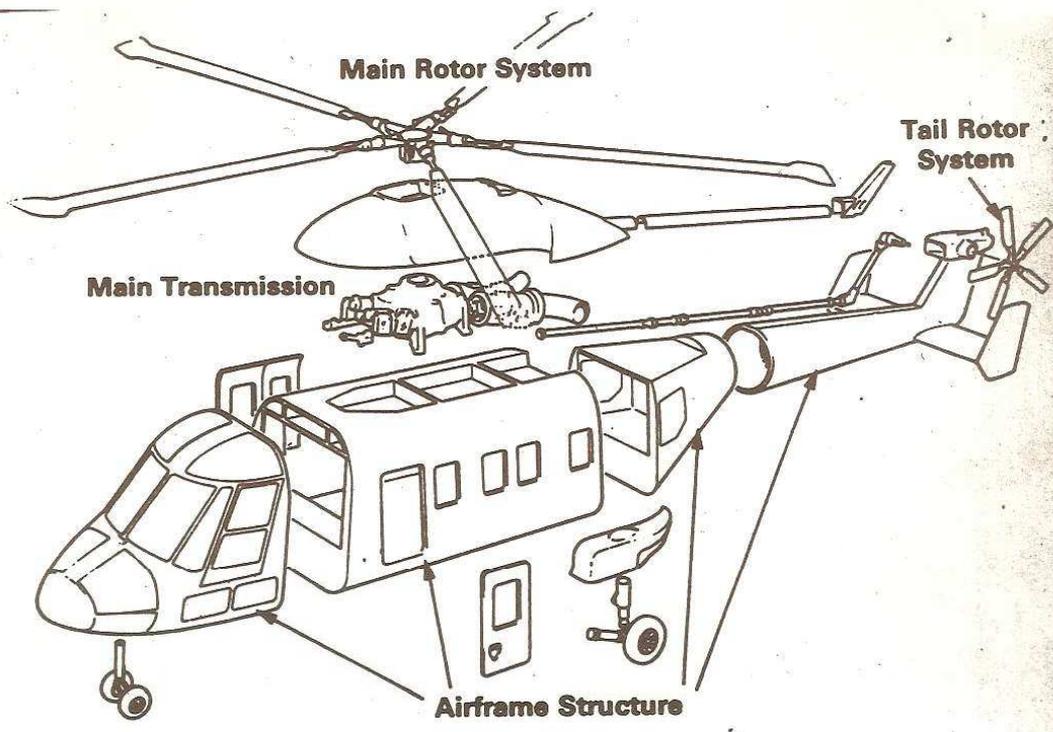


Fig. 5



Helicopter Load Carrying Structures

Fig. 8

	% Empty Weight	% Cost
Main Rotor and Tail Rotor	19	10
Transmission	13	6
Airframe	24	11

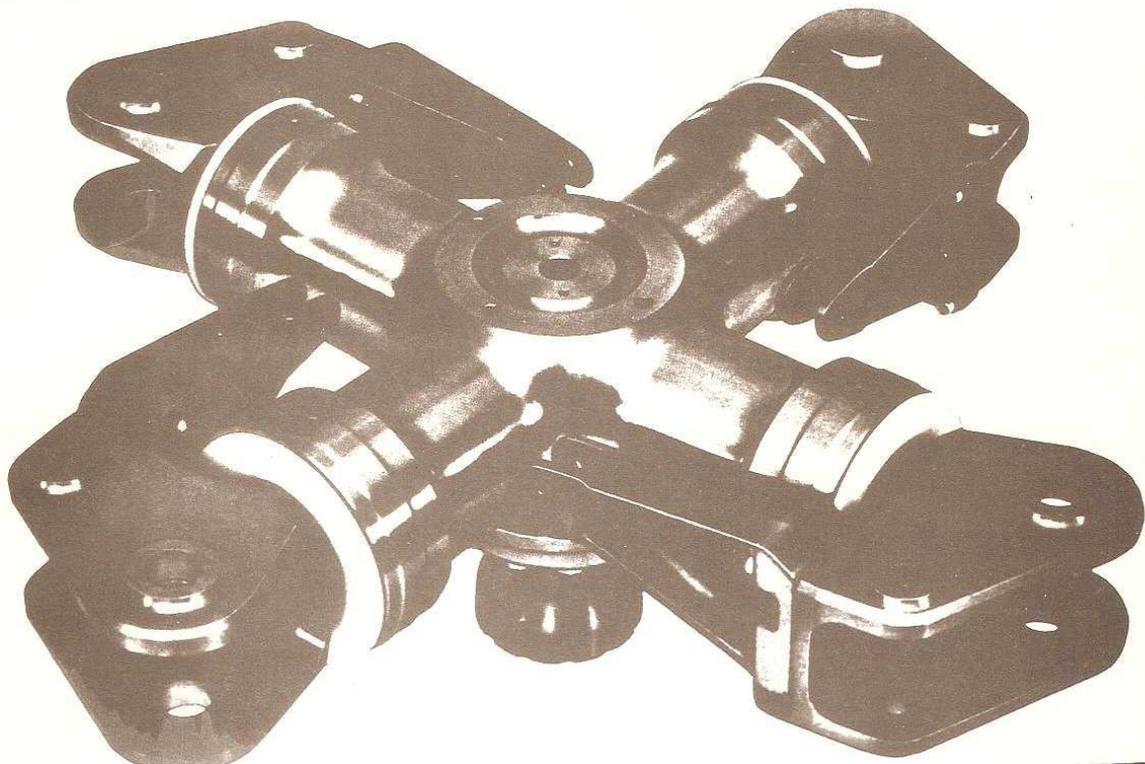
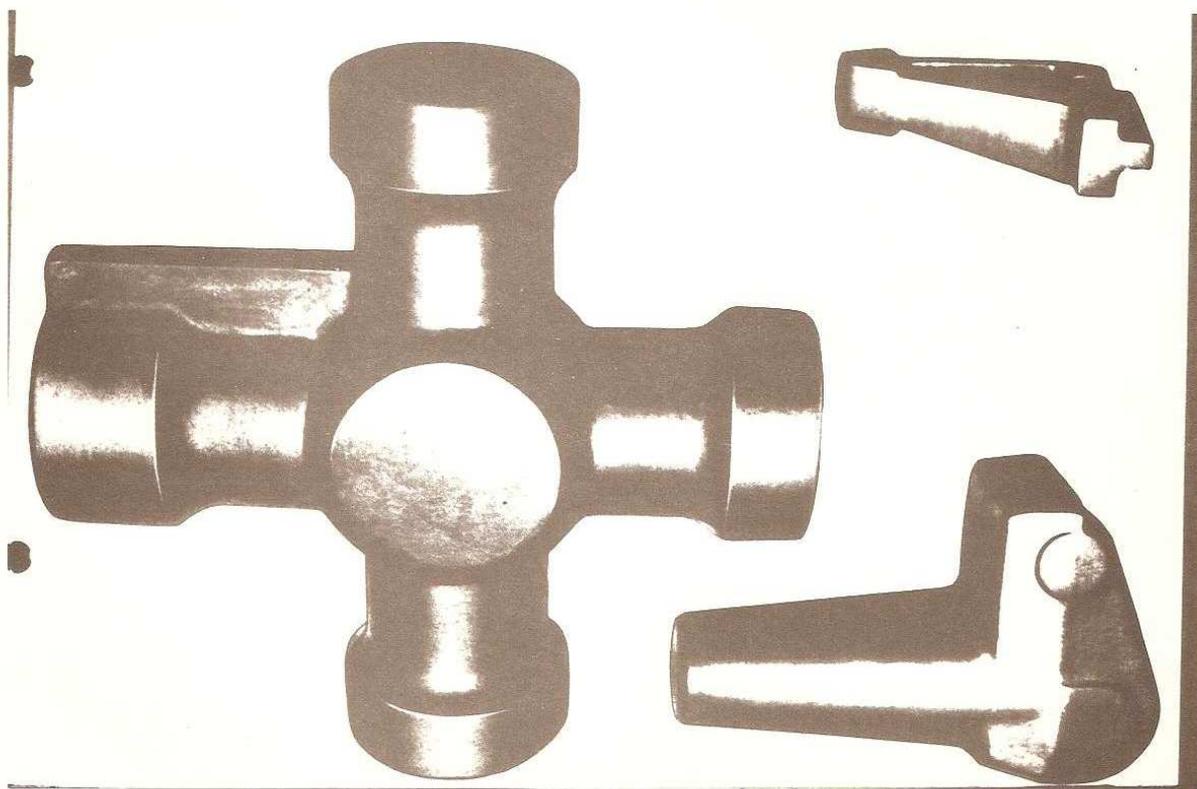
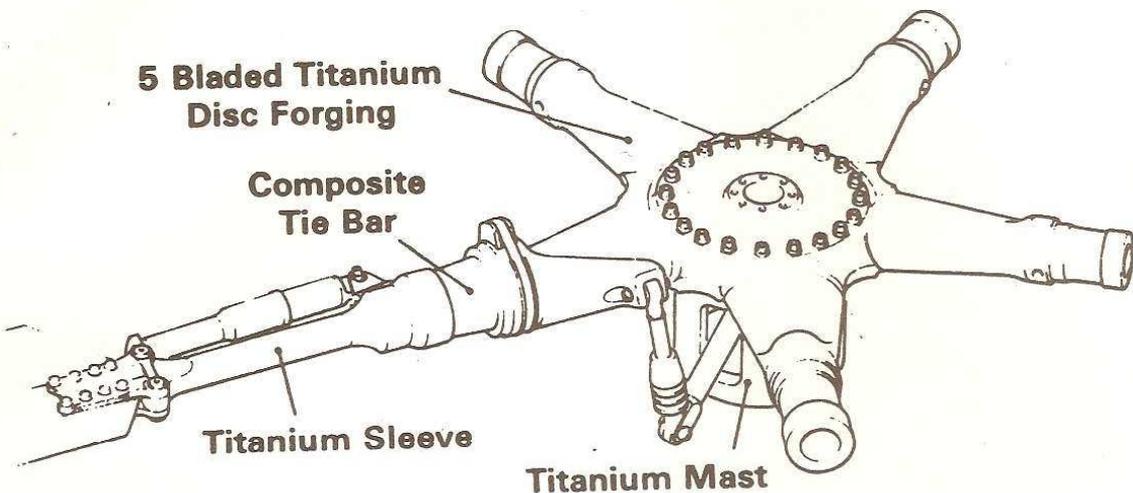


Fig. 10

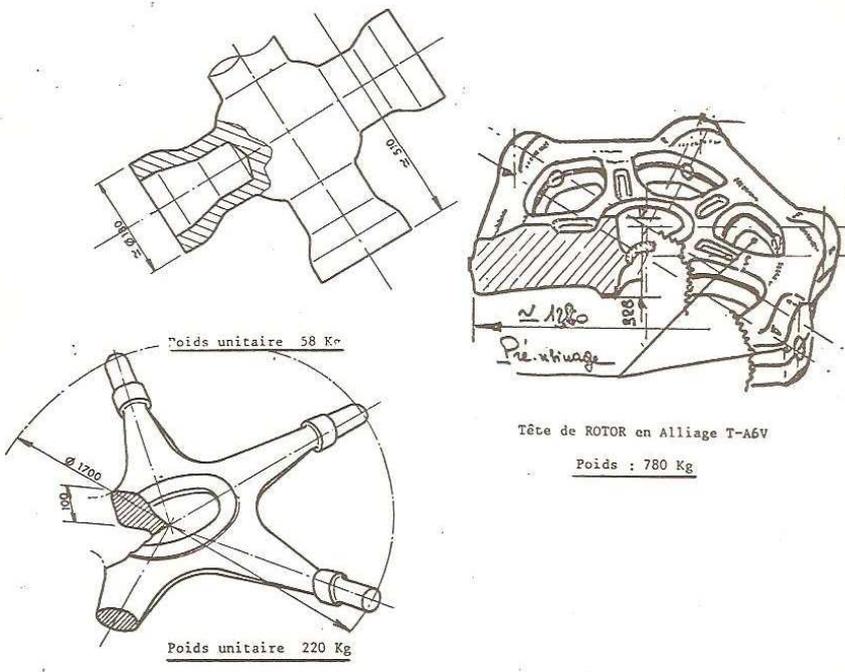




Westland 30 (Series 300)

Fig. 12

- PIECES TOURNANTES EN T-A6V -



Poids unitaire 58 Kg

Poids unitaire 220 Kg

Tête de ROTOR en Alliage T-A6V
Poids : 780 Kg

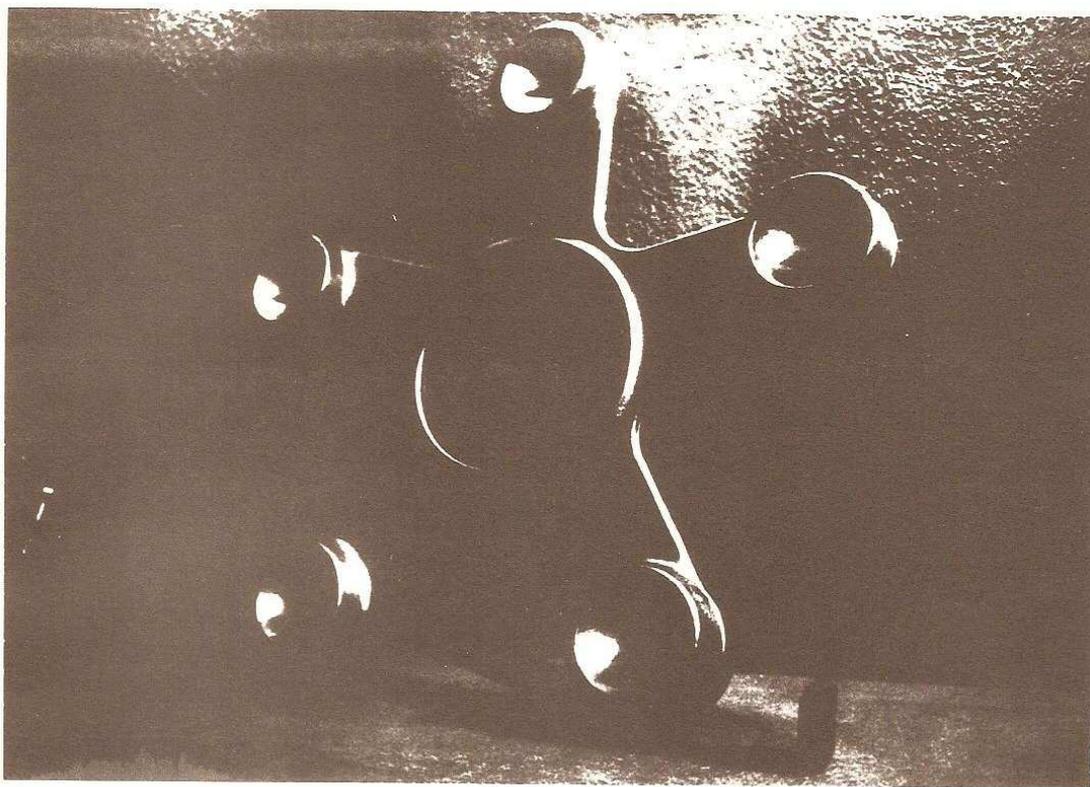


Fig. 14

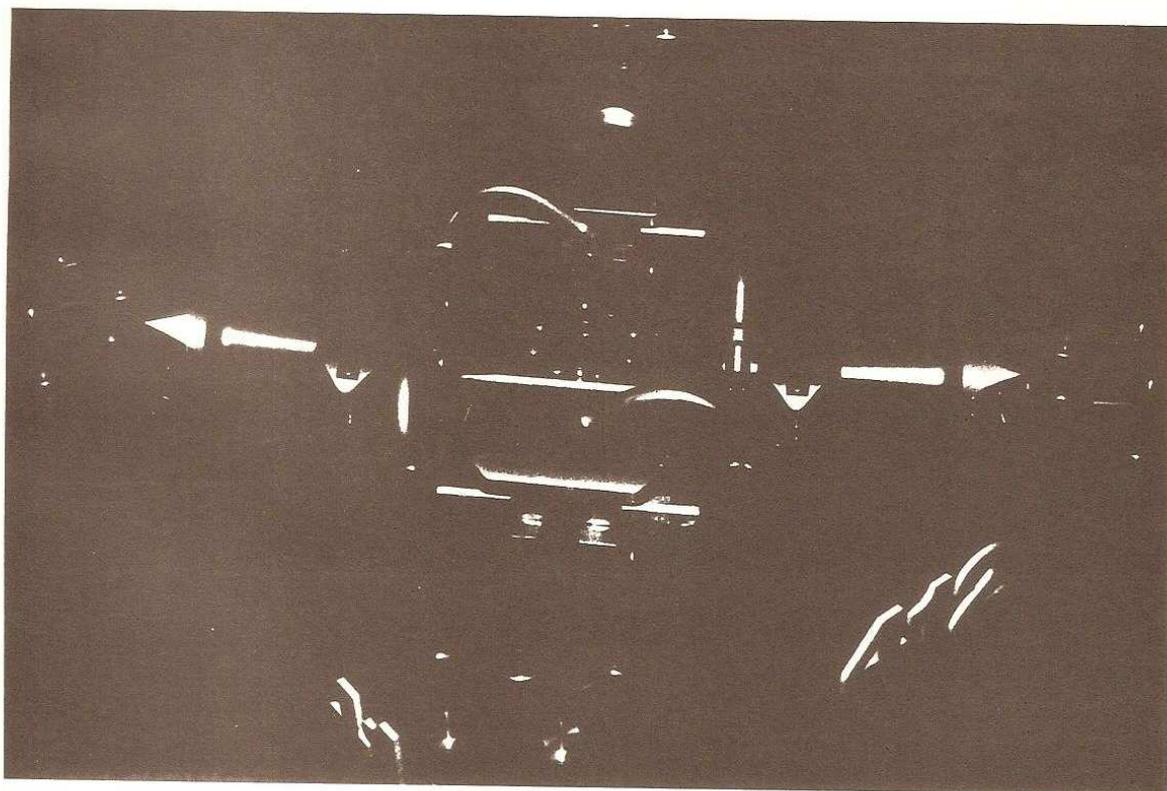
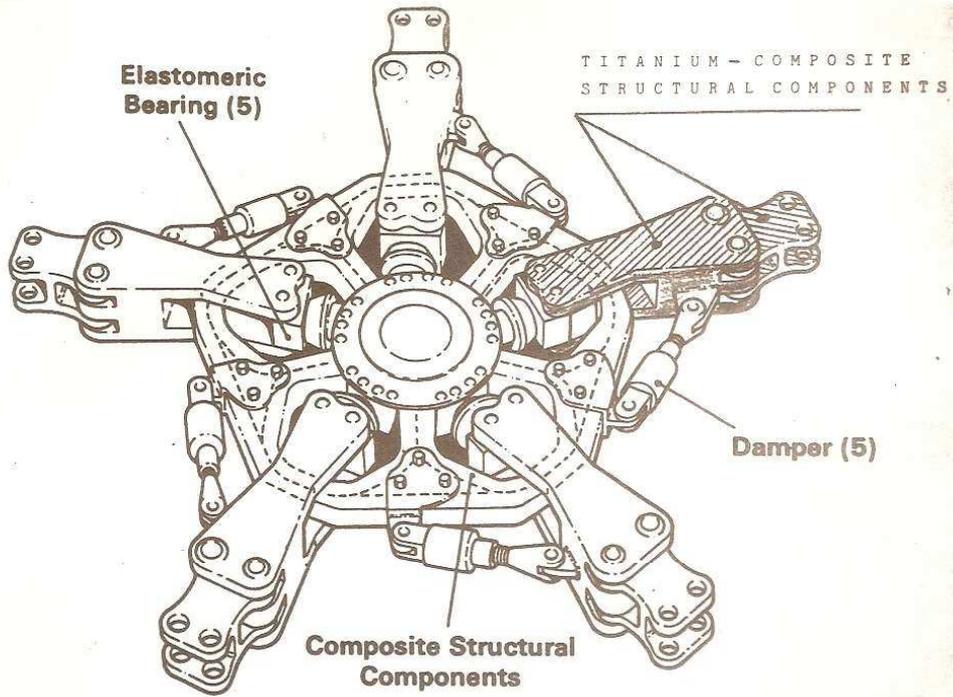
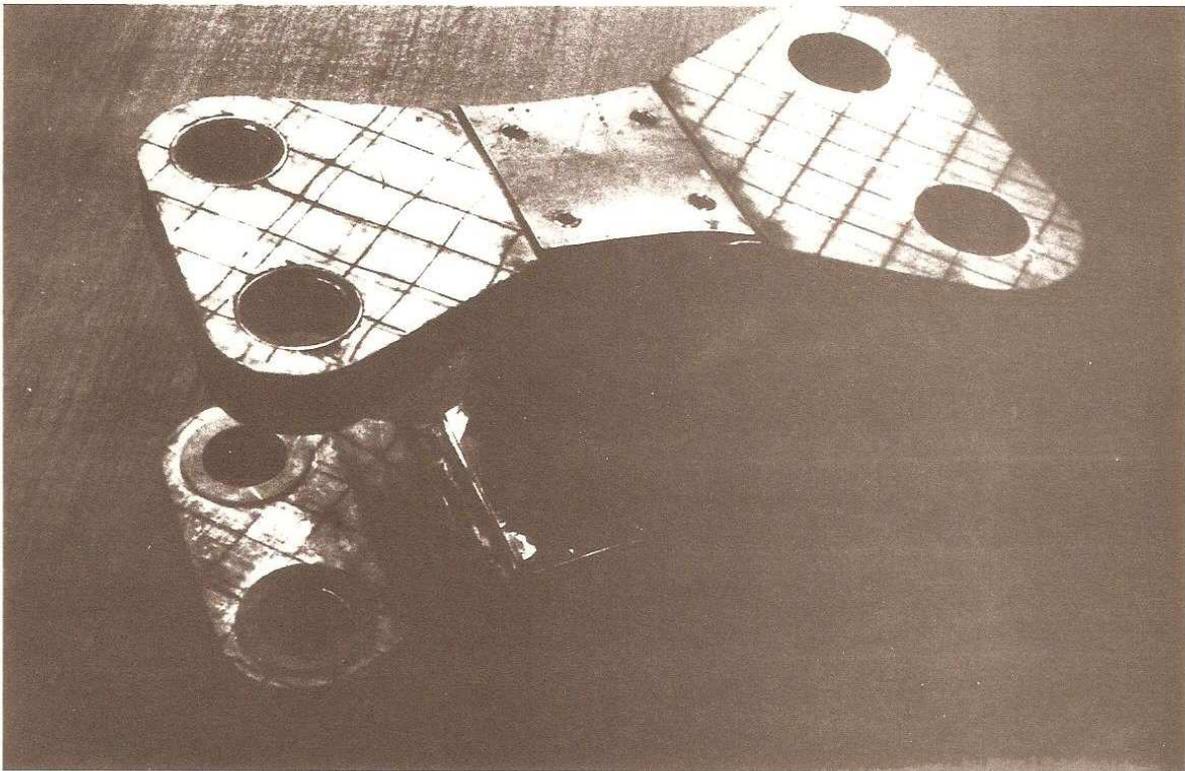


Fig. 15



Agusta - Westland EH101

Fig. 16



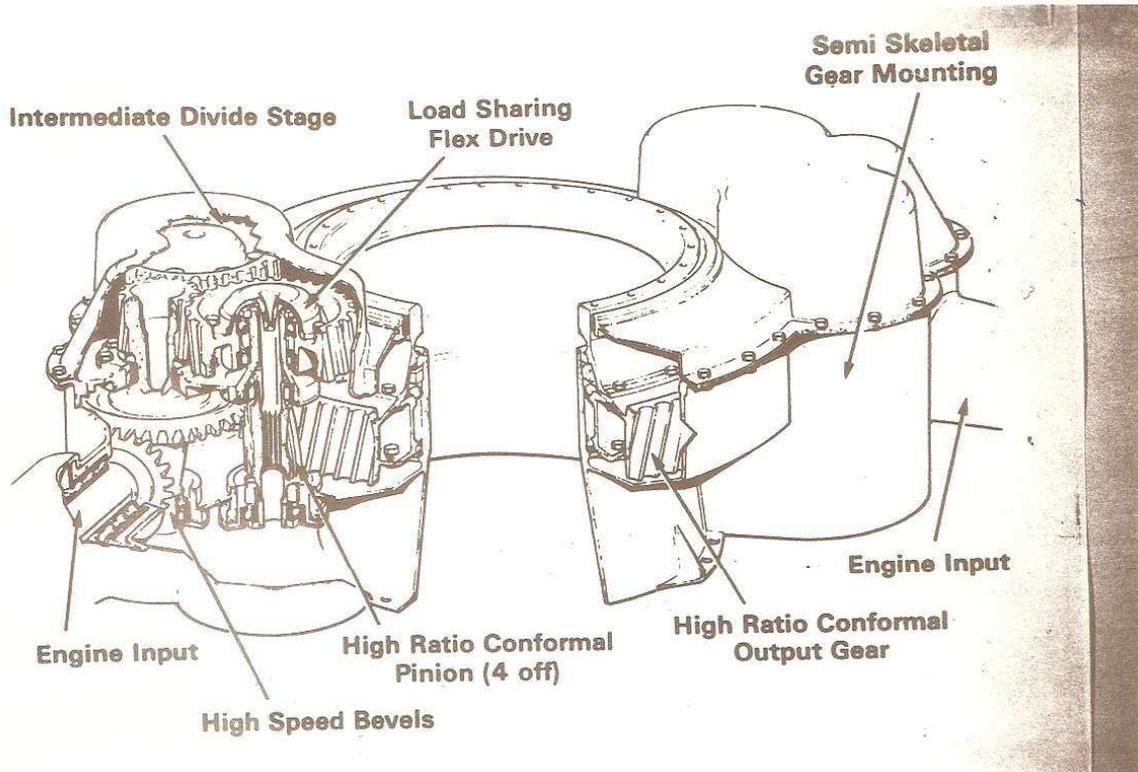
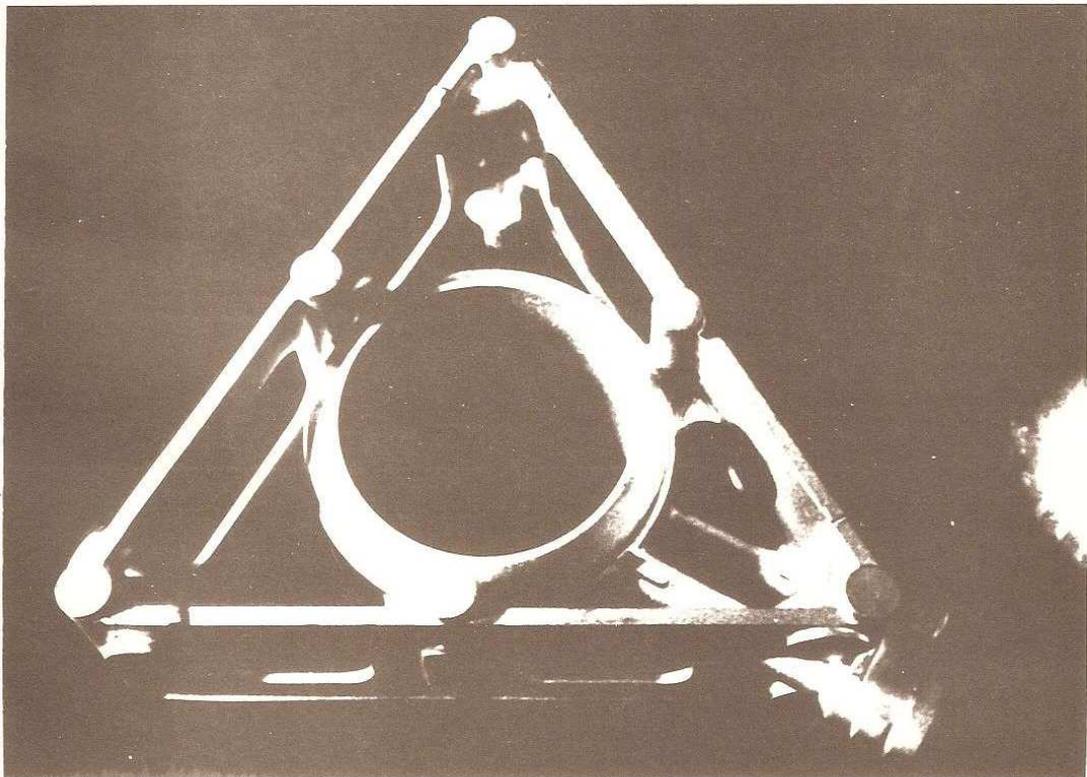


Fig. 18



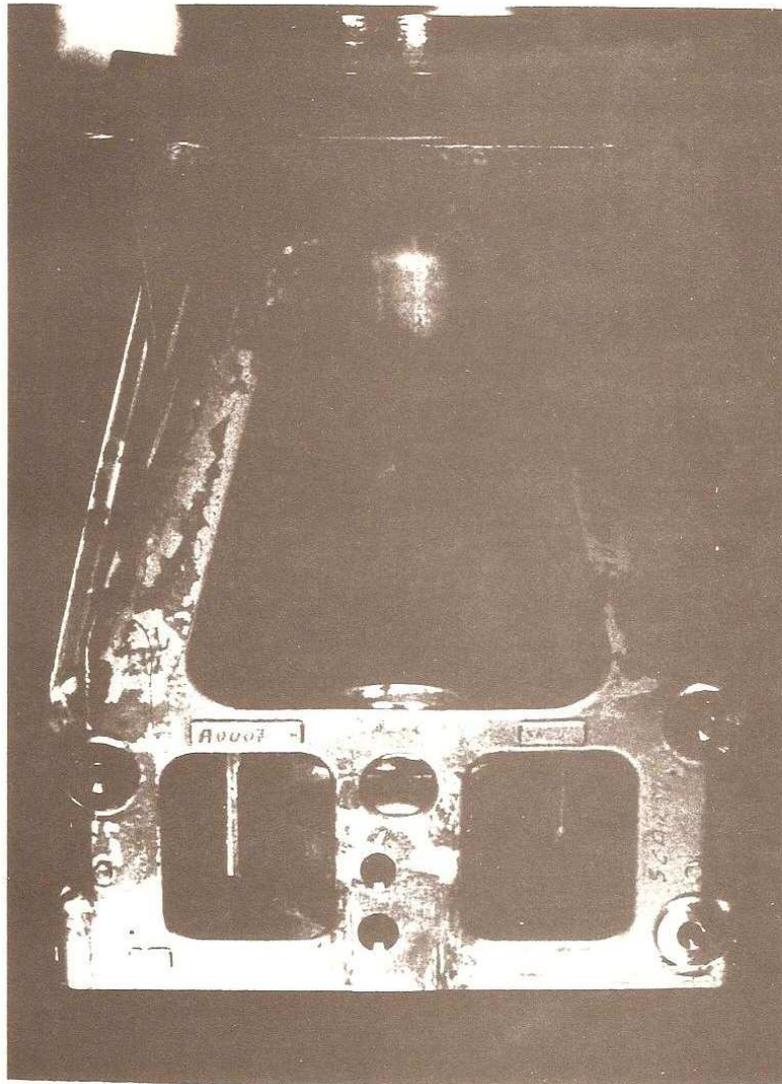


Fig. 20

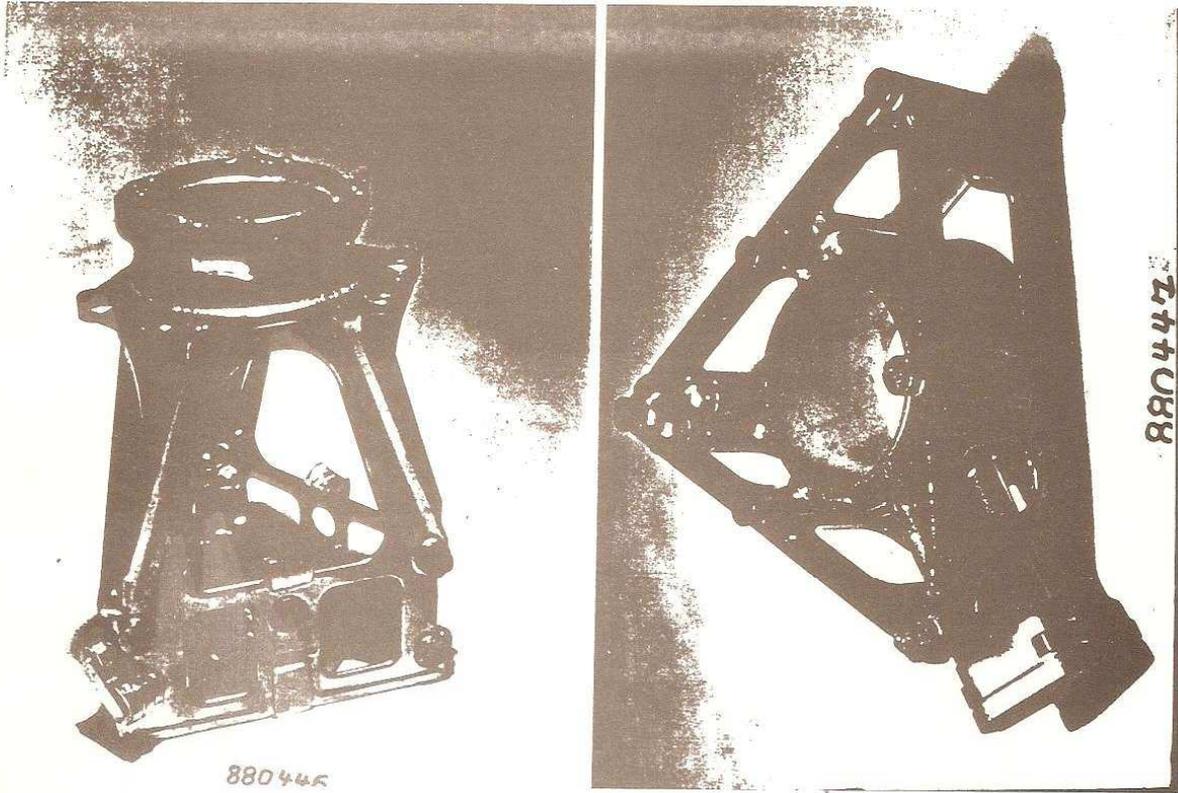
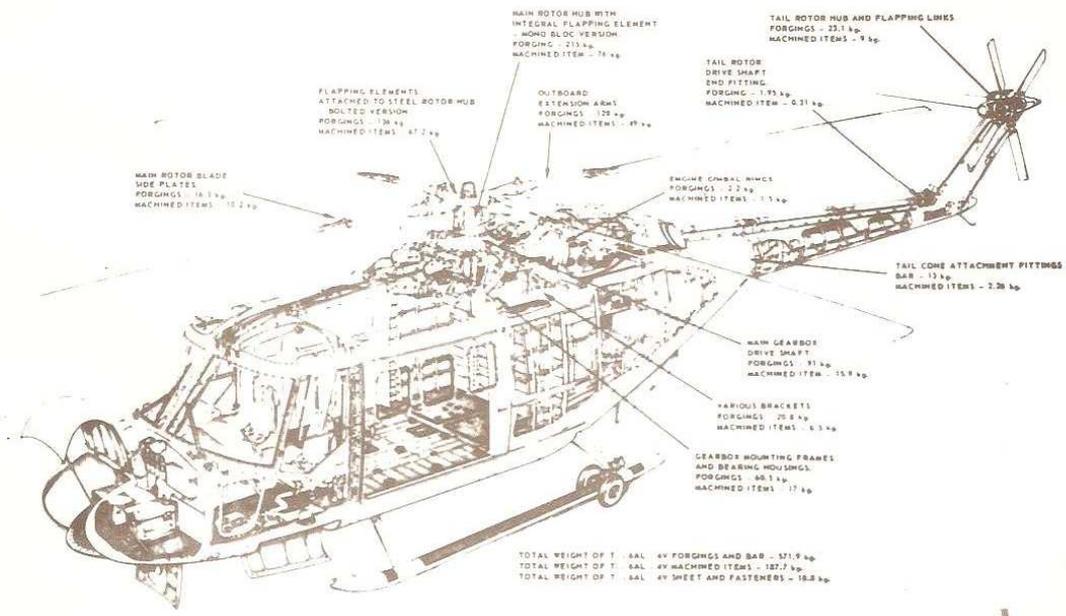


Fig. 21



Ing. P. Gianquinto, Dott. G. Camona, Ing. R. De Santis, Ing. G. Granata

Ansaldo Componenti

MESSA A PUNTO DI PROCEDIMENTI DI MANDRINATURA E SALDATURA PER GIUNZIONI TITANIO-TITANIO TUBO-PIASTRA TUBIERA PER CONDENSATORI DI CENTRALI TERMICHE DI POTENZA.

Riconoscimento

L'attività descritta nella presente nota è stata sviluppata nell'ambito di un accordo di cooperazione tra Ansaldo Componenti ed ENEA afferente al programma di promozione industriale dell'ENEA per lo Scambio Termico con parziale supporto finanziario dell'ENEA stesso, che si ringrazia per la cooperazione e l'autorizzazione alla pubblicazione.

Premessa

Il mantenimento di una adeguata tenuta al condensatore è una delle condizioni essenziali per minimizzare i rischi di corrosione nel ciclo.

Il condensatore è infatti il punto dell'impianto ove è possibile l'ingresso massiccio di inquinanti che poi si concentrano nelle parti critiche del ciclo (tubi bollitori di caldaia o generatori di vapore) dando luogo a danneggiamenti anche macroscopici. Nel caso di uso di acqua marina o salmastra, come fluido di raffreddamento, e in presenza di impianti ad alto investimento (es. caldaie di grande potenza o centrali nucleari) la tendenza tecnologica moderna è volta all'impiego di tubi in acciaio inossidabile alto legato (es. superferritici al Cromo tipo ELI) o all'uso di titanio che rappresenta la soluzione tecnologicamente di punta.

I condensatori sono oggi, per la più parte, realizzati con piastre tubiere e tubi in lega di rame con unione tubo-piastra

per sola mandrinatura. L'uso di tubi in acciaio inossidabile ferritico e/o austenitico è ancora poco comune quando il fluido refrigerante è acqua di mare; l'utilizzo del titanio è oggi estremamente limitato sia per ragioni tecniche che economiche.

La tecnologia moderna punta comunque alla realizzazione di condensatori ad elevata tenuta (tendenzialmente "zero Leakage") ciò in considerazione dei notevoli costi collegati alla fermata di grossi impianti di potenza.

Realizzare un condensatore ad alta tenuta richiede un insieme di misure che vanno dalla scelta di materiali altamente resistenti alla corrosione (acciai inossidabili speciali o titanio) alla realizzazione di giunti a perfetta tenuta (saldati e mandrinati) alla adeguata tecnologia realizzativa e di controllo.

Quando si scelgono tubi in titanio saldati alle piastre tubiere, le piastre possono essere in titanio massiccio od in acciaio al carbonio placcato con titanio.

La scelta tra queste due alternative dipende in genere da ragioni economiche e dall'adozione o meno di una giunzione saldata tra piastra tubiera ed involucro.

ACO ha riscontrato la necessità di acquisire una capacità realizzativa nella giunzione titanio-titanio per condensatori onde essere in grado di rispondere a pressanti esigenze di mercato.

A tale scopo è stato definito un programma di lavoro che attraverso ricerca bibliografica, ricognizione dello stato della tecnologia nazionale e adeguato programma sperimentale consentisse di giungere ad una prequalifica di procedimento e alla definizione di quanto necessario al trasferimento della tecnologia in produzione.

(Il materiale bibliografico disponibile sul tema della saldatura del titanio a titanio, anche per i condensatori, è molto vasto e di difficile ricognizione, trattandosi per lo più, di presentazioni di tipo commerciale).

Con riferimento alle operazioni previste dal ciclo di realizzazione ACO si riportano di seguito alcune conclusioni ricavate dall'esame della bibliografia e prese come riferimento per le successive attività:

Preparazione giunto tubo-piastra

Gli aspetti più rilevanti riguardano le operazioni di foratura ed il mantenimento di un adeguato livello di pulizia.

Per la foratura, dato il carattere fortemente duttile del materiale, occorre disporre di utensili con adeguata geometria che facilitino l'allontanamento del truciolo e un valido raffreddamento dell'utensile.

Per quanto attiene alla pulizia questa deve essere massima in previsione della successiva operazione di saldatura. Nelle zone da saldare lo sgrassaggio deve essere estremamente accurato e si dovrebbe evitare di toccare il metallo a mani nude.

Mandrinatura tubo-piastra.

E' essenziale considerare se l'operazione debba essere eseguita prima o dopo saldatura.

Nel caso essa venga eseguita prima della saldatura essa deve essere svolta a secco onde non apportare inquinanti.

Nel caso essa venga eseguita dopo saldatura è possibile procedere convenzionalmente con gli adatti lubrificanti.

Il titanio si caratterizza per un lento rilassamento dopo mandrinatura per cui può essere necessaria la ripetizione dell'operazione di mandrinatura.

Saldatura tubo-piastra.

L'ossidazione del titanio in aria inizia da temperature superiori a 180°C. L'intensità dell'ossidazione è indicata dal colore:

- giallo paglierino - debole ossidazione
- bleu - intensa ossidazione
- nero - bruciatura del materiale.

Di norma si accetta un colore delle saldature paglierino chiaro, il colore bleu non è accettato.

La protezione deve essere perciò totale su tutto il giunto, fino a che questo scende sotto i 180°C.

La tecnica di saldatura universalmente accettata è il TIG, con o senza metallo di apporto.

La protezione deve interessare anche l'interno del tubo per una lunghezza di almeno 2 cm; l'uso di argon ad elevata purezza (tipo UQ) è un requisito base.

La saldabilità del titanio è molto buona, per cui una volta risolto il problema ossidazione è piuttosto facile ottenere cordoni di bell'aspetto e ben penetrati.

L'elettrodo di tungsteno deve essere molto appuntito (15 gradi di apertura totale); la lunghezza d'arco deve aggirarsi attorno a 1 : 1,5 mm (arco corto); si deve saldare con elettrodo sulla piastra per evitare eccesso di fusione sul tubo.

L'attrezzatura è tipicamente quella a TIG orbitale senza metallo di apporto con adeguato sistema di alimentazione del gas di protezione.

L'esperienza nazionale di realizzazione "in campo" di grossi condensatori in titanio è obiettivamente carente e limitata all'esperienza ANSALDO per il CIRENE, che peraltro non rappresenta complessivamente il ciclo di realizzazione di un condensatore ad alta tenuta e di grandi dimensioni.

Presso i maggiori fabbricanti di apparecchi per l'industria petrolchimica esiste una diffusa esperienza per la realizzazione di scambiatori di calore con tubi in titanio di varie dimensioni.

2. DEFINIZIONE DEL PROGRAMMA SPERIMENTALE

Il programma sperimentale è stato definito con i seguenti scopi:

- a) rendere disponibile un set di documenti tecnici atti a servire come riferimento per la stesura di documenti

operativi di commessa relativa sia all'acquisto delle apparecchiature necessarie (mandrinatrici e saldatrici) sia all'esecuzione delle operazioni stesse, incluse le operazioni di controllo.

- b) consolidare un livello sufficiente di conoscenza in relazione a tutte le problematiche di realizzazione di condensatori in titanio.
- c) Giungere, compatibilmente al successo delle azioni di cui ai precedenti punti a) e b), ad una "prequalifica" del procedimento di saldatura con Ente Ispettivo Esterno.

2.1 DEFINIZIONE DEL CICLO DI LAVORO

Il ciclo su cui è stato impostato il programma sperimentale con lo scopo di verificarne l'applicabilità è stato il seguente:

- posizionamento del tubo (con riferimento ai problemi di movimentazione e mantenimento di un adeguato livello di pulizia);
- mandrinatura di accostamento;
- saldatura;
- mandrinatura di forza.

I parametri su cui approntare l'attrezzatura sperimentale sono stati così identificati:

- spessore piastra tubiera;
- spessore tubi;
- diametro dei tubi;
- preparazione di saldatura a raso e a tubo protuso (fig. 2.1A)

2.2 DEFINIZIONE DEI COUPONS DI PROVA

I coupons di prova sono stati definiti con lo scopo di rappresentare al massimo grado possibile le successive operazioni in fabbricazione e di fornire adeguata dimostrazione della qualità dei giunti ottenibili e dei problemi tecnologici collegati.

Infatti le preparazioni di fig. 2.1 rappresentano sia l'estremità del tubo su cui viene eseguita la prima giunzione, sia la seconda estremità dopo il taglio a misura.

Nella definizione dei coupons si è tenuto conto anche della disponibilità di materiali per le prove essendo, come noto, il titanio materiale di non facile reperibilità nella forma di semilavorato richiesta.

3. SPERIMENTAZIONE

La sperimentazione è stata volta ad indagare le principali operazioni in relazione alla possibilità, e alle modalità, per raggiungere determinati requisiti di specifica definiti da ACO sulla base dello "standard" richiesto dal mercato per prodotti di questo tipo.

3.1 FORATURA

La sperimentazione relativa alla foratura è stata intesa a:

3.1.1 Verificare il campo delle tolleranze ammesse, anche in vista dei risultati ottenibili nella successiva operazione di mandrinatura.

La dimensione di foratura di tutti i fori è stata pari a $25,65 \pm 0,05$ mm; per un numero limitato di fori questa dimensione è stata portata a $25,90 \pm 0,05$ mm onde simulare una situazione al limite estremo delle tolleranze ammesse dalle normative HEI/TEMA.

Non sono stati evidenziati particolari problemi nè di utensile nè di lubrificante di taglio.

3.1.2 Verificare il grado di rugosità ottenibile con i vari sistemi di lavorazione.

E' stata inizialmente prevista una rugosità di 1,6 Ra. Questo valore è risultato non ottenibile con una sola operazione sia con alesatore che con punta a cannone. Si è pertanto provveduto ad estendere il campo di accettabilità al valore di 3,2 Ra ampiamente ammesso della normativa.

3.2 ACCOSTAGGIO

L'operazione di accostaggio è necessaria per ridurre al minimo il "gap" tubo-foro prima della saldatura nel corso della saldatura stessa.

Sono state indagate varie soluzioni dalle più semplici alle più complesse: semplice accostamento con cuneo di legno e colpo di martello; puntatura di elettrodo; accostamento con mandrinatura a rullini; espansione idraulica con anello elastomerico.

La soluzione "cono di legno+martello", ancorchè di uso comune, non è stata considerata accettabile per una serie di ragioni come:

- non riproducibilità
- rischio di spostamento del tubo sotto il colpo (con vanificazione del precedente posizionamento)

La puntatura a elettrodo è risultata non accettabile per le seguenti ragioni:

- il punto di saldatura "richiama" il tubo in un solo punto lasciando un ampio "gap" variabile lungo tutta la circonferenza;
- il punto di saldatura rappresenta una discontinuità iniziale suscettibile di generare cricche locali;
- la successiva saldatura può essere fortemente influenzata dal "gap" iniziale variabile.

L'accostamento per mandrinatura meccanica è stato scartato perché provocava, quasi invariabilmente, un trascinamento rotativo del tubo senza assicurare un riproducibile grado di accostamento.

Alcune saldature eseguite dopo accostamento meccanico sono risultate difettose per soffiatura e disuniformità grave del cordone.

La presenza di tali difetti è stata attribuita a blocco della possibilità di fuga dei gas sul lato interno della saldatura per l'eccesso di aderenza realizzato.

Si è infine puntato alla realizzazione dell'accostamento con metodo di espansione di un anello elastomerico per pressione idraulica.

Questo sistema prevede (fig. 3.1) una testa che viene introdotta nel tubo comprendente un anello elastomerico, con lunghezza commisurata all'estensione da mandrinare, che viene espanso per trazione di un apposito stelo azionato da un pistone idraulico.

Con questo tipo di accostamento la successiva operazione di saldatura è risultata di agevole esecuzione, sempre esente da difetti.

Caratteristica precipua di questo metodo di accostamento è ovviamente, la ripetibilità.

3.3 SALDATURA

L'operazione di saldatura, eseguita senza metallo d'apporto, con macchina TIG A MATIC, non ha comportato, come atteso, particolari difficoltà fatta eccezione per i problemi di protezione dall'ossidazione della saldatura stessa.

Le attrezzature utilizzate sono state le seguenti:

- Generatore: Analog 300 Miller.
- Pistola: modo 112 RTA con calotta.
- Calotta di protezione.
- Centratore di tipo piano.

Operativamente è stato riscontrato che la posizione ottimale di inizio del ciclo saldatura, inizio cordone, deve essere sempre a ore 10; con partenza a ore 6 si è riscontrato il pericolo di difetti.

3. 4 MANDRINATURA DI FORZA

L'esecuzione di una mandrinatura di forza sulla giunzione tubo-piastra di un condensatore deriva dalla necessità di conferire al giunto resistenza meccanica (specificamente nei confronti dei problemi indotti dalla vibrazione), essendo la saldatura considerata solo come sigillo, ancorché la saldatura stessa possa dare un notevole contributo alla resistenza strutturale del giunto.

Il parametro di riferimento assunto è stato quello della riduzione di spessore del tubo nell'ordine del 12%.

In questa fase, il processo è apparso semplice e senza particolari problematiche.

In una fase successiva, in cui si è voluto eseguire una prova di "prequalifica", ovvero esecuzione di ciclo completo di operazioni secondo i parametri predeterminati, al termine dell'operazione di mandrinatura di forza si è verificato un parziale distacco del cordone di saldatura con evidenza di strappamento del cordone stesso.

A fronte di questo problema è stata riesaminata tutta la tecnologia di mandrinatura giungendo alla conclusione che il problema derivava essenzialmente da:

- azione di rulli del mandrino che andavano ad interessare anche la saldatura;
- presenza di azioni assiali derivanti dalla mandrinatura stessa.

Si è quindi provveduto ad acquisire un mandrino con rulli scaricati onde portare la zona di mandrinatura sufficientemente lontana dalla saldatura modificando anche le procedure operative.

3.5 CONTROLLI

Si è già avuto modo di osservare che il ciclo realizzativo previsto in cantiere è costituito da:

- posizionamento del tubo nel foro
- mandrinatura di accostamento
- eventuale lamatura
- saldatura
- mandrinatura di forza

Essendo elevatissimo il numero di giunzioni da realizzare nel condensatore (circa 45.000 per un condensatore di CTE da 350

MW) è evidente come la definizione di un adeguato livello e tipo di controllo, condizioni tempistica ed economicità di realizzazione.

I metodi di controllo previsti sono risultati riconducibili ai seguenti:

3.5.1 Visivo

3.5.2 Dimensionale (con dima, temponi e, in qualche caso, comparatori).

3.5.3 Liquidi Penetranti (essenzialmente per verificare la qualità della saldatura)

Tutti questi metodi sono di uso comune e non hanno costituito, anche nel corso della sperimentazione, rilevante problema.

3.6 RIPRODUCIBILITA' E RIPARAZIONI

3.6.1 Prove di riproducibilità

Definiti i parametri operativi si è proceduto ad una serie di prove di saldatura per valutare la riproducibilità del procedimento variando sia le condizioni geometriche del giunto (diametro del foro, spessore del tubo, livello di protrusione) che le caratteristiche elettriche della saldatura (essenzialmente la corrente) che, infine, il livello di mandrinatura (sino a valori molto elevati, attorno al 14%, dell'assottigliamento dello spessore di parete).

3.6.2 Prove di riparazione

Riparazioni della saldatura possono rendersi necessarie per:

3.6.2.1 Recupero qualitativo della saldatura ad esempio per eliminazione di soffiature o ricostituzione dell'estetica del cordone.

3.6.2.2 Rimozione dei difetti di penetrazione vuoti per eccesso (eccessiva dimensione del cordone) che per difetto (mancanza di saldatura).

E' stata equiparata alla riparazione l'operazione di tappatura di alcune posizioni che può rendersi necessaria sia in fase di montaggio che, più verosimilmente, in fase di esercizio.

Sono state indagate le seguenti tecniche di riparazione:

- Riparazione senza metallo d'apporto con metodo manuale.

Essa è stata applicata ad una mancanza di fusione relativa ad un lembo del tubo per un tratto di circa 5 mm

- Riparazione di un ipotetico difetto che prevedeva la rimozione del cordone. A tale scopo è stata eseguita una lamatura con fresa che è stata quindi riempita per rifusione, sempre senza metallo d'apporto.

Per ottenere il risultato richiesto si è dovuto andare ad elevati valori di corrente (circa 100 A) ed il cordone ottenuto è risultato molto svasato verso il interno.

- Asportazione della saldatura per una profondità di 1,5 mm su un diametro lievemente maggiore del diametro esterno del tubo sino a rendere possibile la rimozione del tubo stesso.

Questa operazione ha simulato l'operazione di sostituzione di un tubo.

La nuova saldatura eseguita con corrente pari a 100 A è stata eseguita senza problemi di sorta.

- Saldatura di inserto per simulare un'operazione di tappatura eseguita sempre senza metallo di apporto e corrente di 100 A.

Nel complesso è stato messo in luce che non esistono particolari problemi di riparazione e che le problematiche che si riscontrano non sono dissimili da quella già esaminate nella fase di messa a punto della saldatura.

4. PROVE

4.1 PROVE TECNOLOGICHE E METALLOGRAFICHE

Tutta una serie di prove convenzionali, quali le prove di strappo, gli esami metallografici ed i rilievi di durezza sono stati eseguiti.

Per quanto concerne le prove di strappo esse hanno sempre mostrato valori elevati (nell'ordine dei 3.000 kg) con rottura distribuita nella ZTA (3 prove), e a circa 100 mm dalla saldatura (2 prove).

Il carico di strappo è risultato uguale o superiore a quello del carico di rottura del tubo preso singolarmente senza mostrare apprezzabili contributi dovuti all'operazione di mandrinatura.

Per quanto concerne gli esami metallografici si può concludere che:

- Le saldature risultano ben eseguite e penetrate con sporadici casi di microporosità.
- Non è stato messo in luce nessun segno di cricche all'apice della saldatura.
- La penetrazione di saldatura è sempre nel range dello spessore del tubo mostrando, implicitamente, la correttezza dei parametri di saldatura adottati.

- La saldatura è in genere più ricca nel caso di sporgenza del tubo per effetto, verosimilmente, del maggior volume del bagno di fusione.

Per quanto concerne infine i valori di microdurezza essi hanno dato un "range" di 140-170 kg/mm² per il tubo di 176-182 kg/mm² per la piastra e valori più elevati per la zona fusa con massimi nell'ordine dei 210 kg/mm². Questi valori sono da considerare tutti accettabili e conformi alle informazioni riportate in letteratura.

4.2 PROVE DI VIBRAZIONE

4.2.1 Premessa

E' stato ritenuto utile svolgere alcune prove di vibrazione su simulacri di giunzione tubo-piastra allo scopo di verificare le reali condizioni di vincolo che introducono l'operazione di accostaggio saldatura e successiva mandrinatura completa dei tubi alla piastra tubiera.

4.2.2 Preparazione della prova

Per eseguire la prova in oggetto si è prescelto uno dei tubi più lunghi presenti.

Il vincolo di questo tubo alla piastra è stato realizzato per mandrinatura, saldando a TIG successivamente.

Sul tratto di tubo all'interno della piastra è stato incollato un estensimetro a superconduttore tipo KSPC-1-350-E4-11 avente "gage factor" pari a 152 e quindi molto sensibile.

L'estensimetro è stato fissato in prossimità della saldatura.

Il simulacro è stato successivamente ancorato rigidamente.

A circa 150 mm dalla saldatura del tubo è stata applicata una forza sinusoidale collegando lo stesso ad un vibratore elettrodinamico.

4.2.3 Risultati

Inizialmente è stato eccitato il tubo a 12 Hz con tre valori di forza diversi ottenendo i risultati di seguito elencati:

Kg	0.5	1	1.5
$\mu\epsilon$	10	20	30
Kg/mm ²	0.155	0.31	0.465

Si è potuto verificare che erano rispettate le condizioni lineari del sistema.

In una seconda fase si è voluto verificare se esistessero condizioni di "filtro" meccanico da parte del sistema al variare della frequenza. Come può essere rilevato dai dati di Tabella 4.2.1 si ha un comportamento normale sino a circa 170 Hz dopo di che nasce una campana di risonanza.

Infine sono stati misurati i valori di sollecitazione nel punto E1 (fig. 4.2.A) sotto sollecitazione sinusoidale a 12 Hz nel campo compreso tra 0,5 e 4 Kg picco analizzando tre condizioni:

- Tubo solo saldato alla piastra.
- Tubo mandrinato con 0,1 mm di espansione.
- Tubo mandrinato con 0,2 mm di espansione.

I dati ottenuti sono riportati in Tabella 4.2.II.

Tabella 4.2.1

FREQUENZA Hz	DEFORMAZIONE $\mu\epsilon$	SOLLECITAZIONE Kg/mm^2	FORZA kg (picco)
10	20	0.31	1
30	20	0.31	1
50	22	0.341	1
70	22	0.341	1
90	22	0.341	1
110	22	0.341	1
130	24	0.372	1
150	26	0.403	1
170	27	0.418	1
190	30	0.465	1
210	35	0.542	1
230	45	0.697	1
240	54	0.837	1
250	62	0.961	1

4.2.4 Discussione dei risultati

In base all'insieme delle prove eseguite si possono fare le seguenti osservazioni:

a) la mandrinatura del tubo sulla piastra tubiera prima dell'esecuzione della saldatura (accostamento) ha un effetto trascurabile probabilmente a causa del successivo rilascio del materiale.

L'esistenza di sollecitazione all'interno del tubo mandrinato porta a considerare la zona di saldatura come effettiva sezione di incastro del tubo.

b) con mandrinatura di 0,1 mm nel punto E1 si ha un valore (a parità di forza di eccitazione) che è metà di quello misurato sul tubo non mandrinato.

c) con mandrinatura di 0,2 mm nel punto E1 la sollecitazione diminuisce di oltre 10 volte rispetto alle condizioni di tubo mandrinato, mostrando con ciò la collaborazione della mandrinatura nello "scaricare" la saldatura e, in definitiva, nel dare alla saldatura il compito suo proprio di sigillo.

5. Conclusioni

L'attività descritta nel presente rapporto ha permesso ad ACO di acquisire tutte le conoscenze di base sulle problematiche della realizzazione di giunzioni tubo-piastra in Titanio per condensatori giungendo sino alla prequalifica del procedimento avendo preso, come riferimento, un condensatore reale.

Venendo ad un commento generale delle attività svolte si possono evidenziare le seguenti conclusioni:

a) La tecnica di accostamento del tubo, pre-saldatura, è essenziale per una buona riuscita della saldatura.

b) Il processo di saldatura vero e proprio è relativamente semplice e, una volta risolto il problema della protezione dall'ossidazione del bagno, è garantito un adeguato livello di pulizia, fonte di pochi problemi, anche in fase di riparazione.

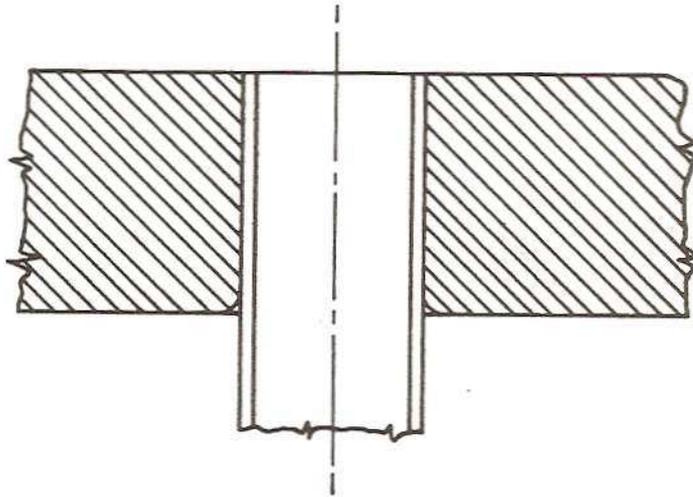
Le seguenti sono considerate principali peculiarità dell'operazione:

b.1) si ha buona stabilità del bagno anche con corrente continua e velocità di saldatura elevate.

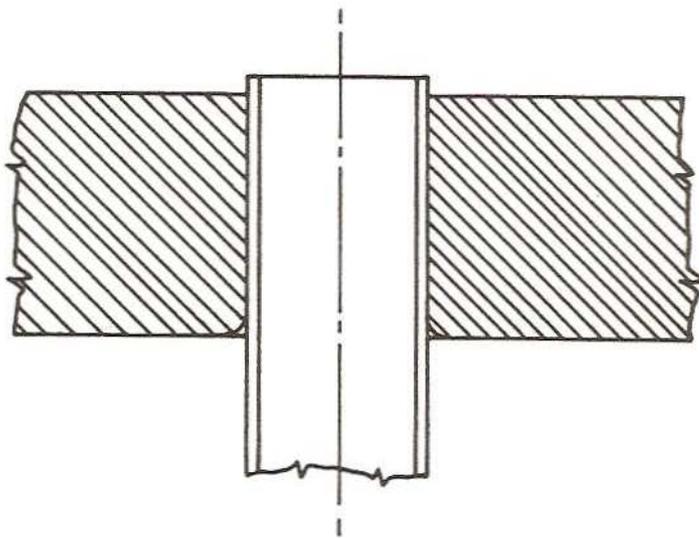
b.2) nel caso di tubo protruso il cordone risulta di regola più ricco.

b.3) il centratore della torcia può essere di tipo semplificato con gli ovvi riflessi sulla economia e semplicità di uso della macchina.

c) Il processo di mandrinatura di forza è delicato e deve essere condotto con molta cura onde non danneggiare la saldatura precedentemente effettuata.



Preparazione saldatura
"a raso"



Preparazione saldatura
a tubo protruso

FIG. 2.1, - PREPARAZIONE PREVISTA DI SALDATURA

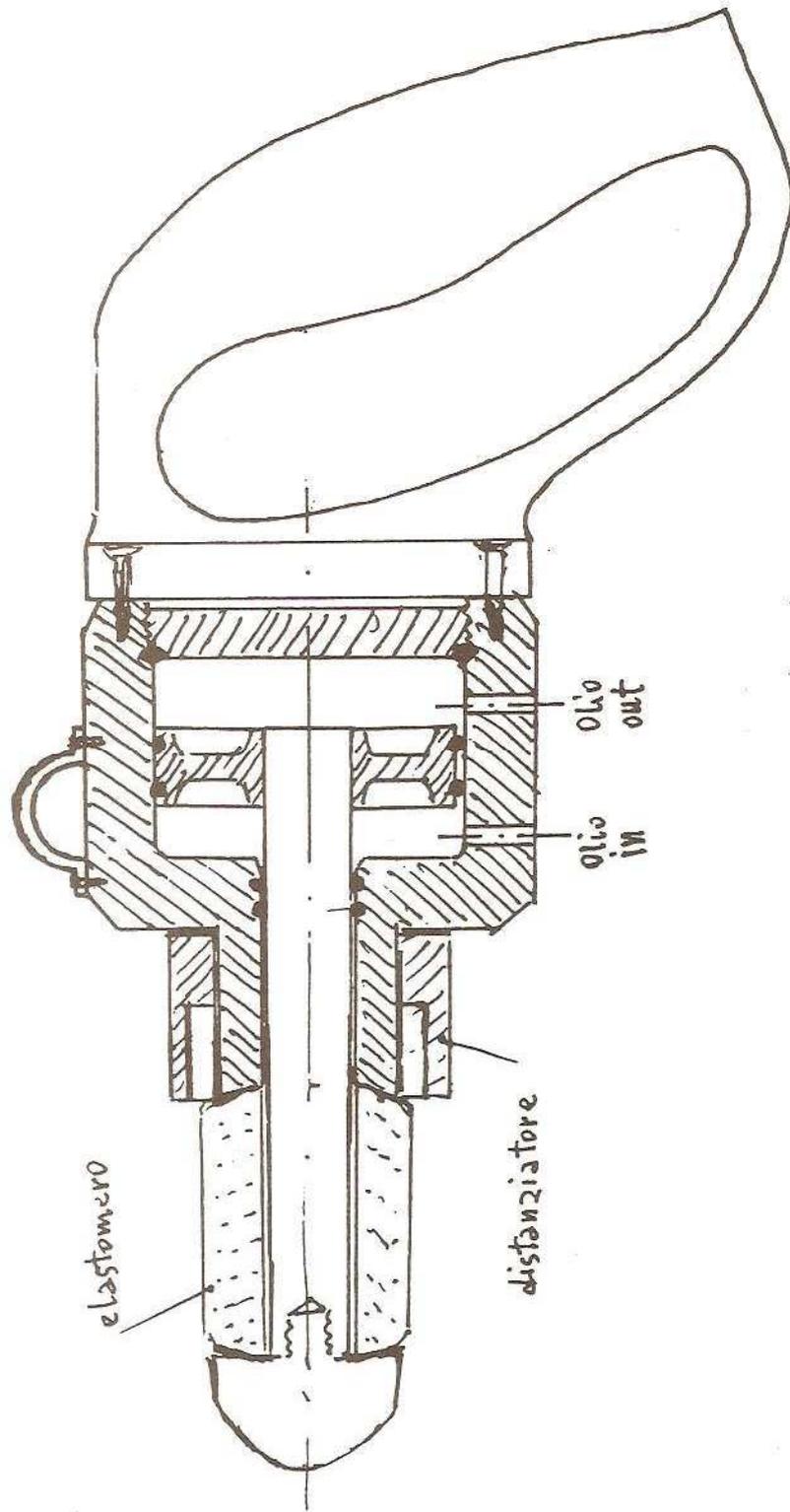


FIG. 3.1 - SCHEMA FUNZIONALE ACCOSTATRICE IDRAULICA

FIGURA 4.2.A

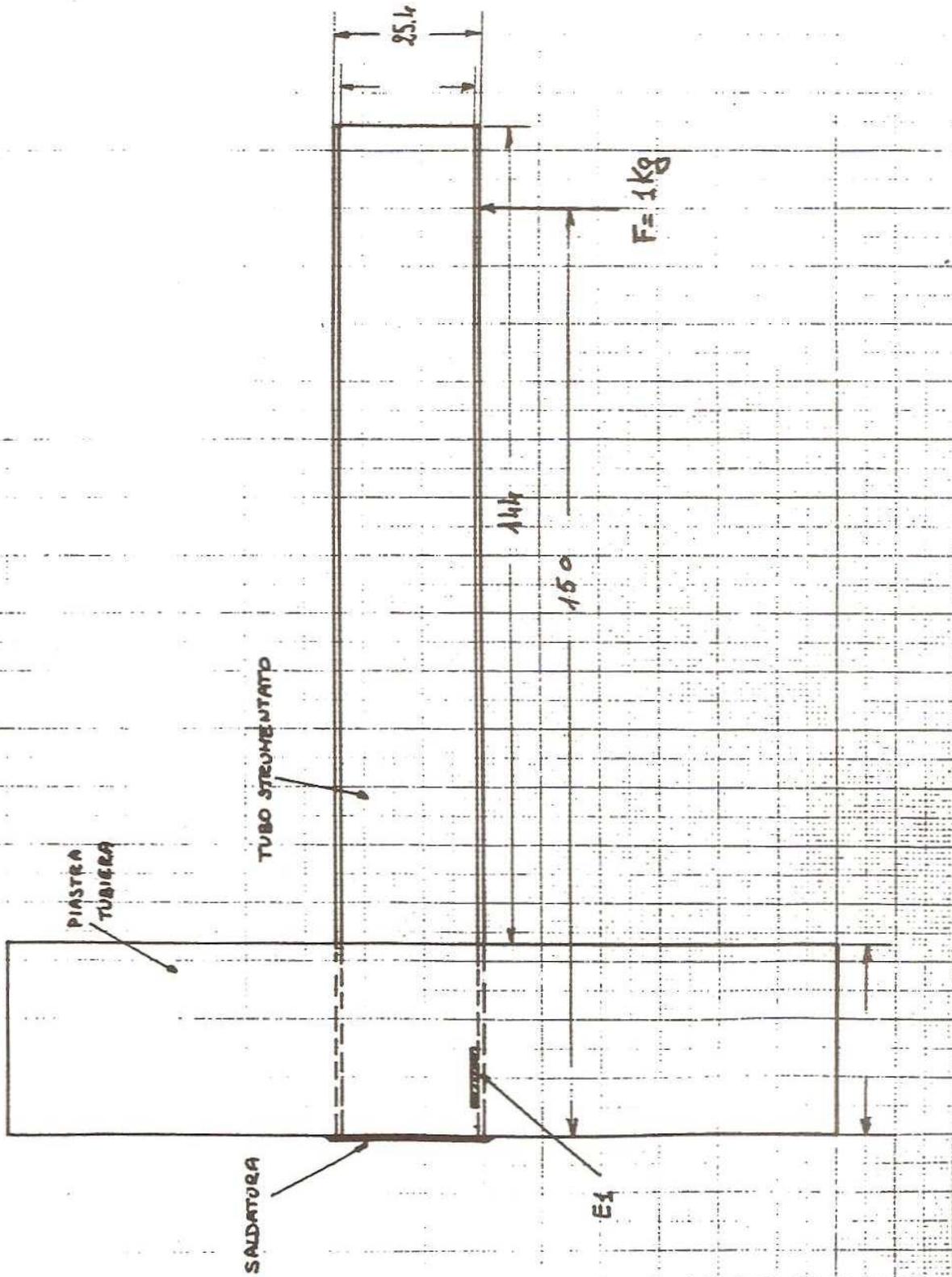
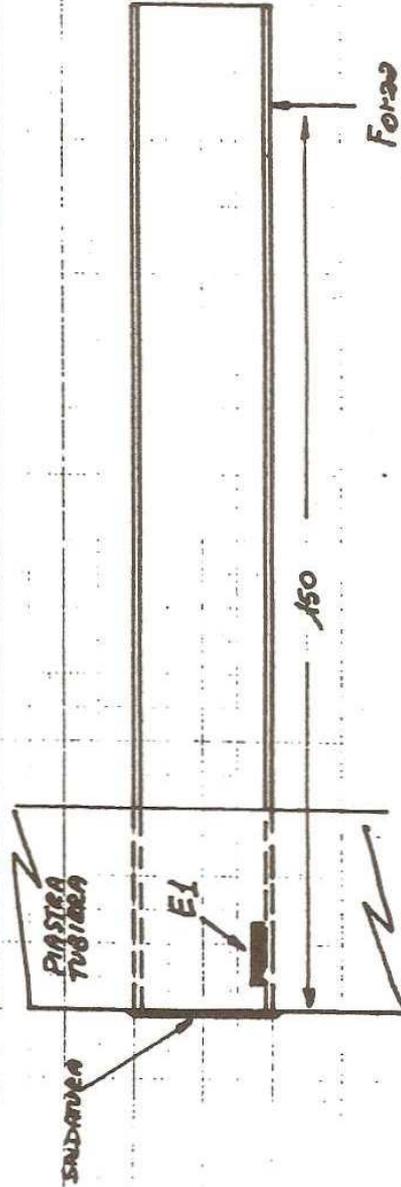


TABELLA 4.2.II

FREQUENZA DI ECITAZ. Hz	FORZA DI BELITAZ Kg P	TUBO NON MANDEINATO	TUBO MANDEINATO DI 0.1 mm	TUBO MANDEINATO DI 0.2 mm
		σ nel punto $E1 \text{ Kg/mm}^2$	σ nel punto $E1 \text{ Kg/mm}^2$	σ nel punto $E1 \text{ Kg/mm}^2$
12	0.5	0.10897	0.05557	0.01089
12	1	0.21794	0.11659	0.01852
12	1.5	0.32691	0.17653	0.02615
12	2		0.23973	0.03704
12	2.5			0.04031
12	3			0.04685
12	3.5			0.05557
12	4			0.06211



Prof. F. Denicolai

Centro Traumatologico Ortopedico di Torino
IMPIEGO DEL TITANIO IN CHIRURGIA ORTOPEDICA

L'impianto di protesi articolari è oggi un intervento effettuato abitualmente nel campo della patologia dell'apparato locomotore. Beneficiano di questo intervento le gravi artrosi, l'artrite reumatoide, le necrosi epifisarie dell'adulto ed ancora i tumori primitivi e secondari dell'osso.

Negli Stati Uniti d'America vengono impiantate attualmente circa 300.000 protesi per anno; per l'Italia mancano stime precise, ma possiamo quantificare in 10.000 il numero delle protesi utilizzate annualmente.

Il risultato di questi interventi è strettamente legato ai materiali impiegati nella costruzione, oltre che alla corretta tecnica dell'impianto ed al modello della protesi.

PROBLEMI BIOLOGICI E MECCANICI

Alcuni materiali, ottimi sotto il profilo della biocompatibilità, possono provocare gravi complicazioni se utilizzati in condizioni meccaniche non idonee. E' il caso del Plexiglass con il quale venivano costruite le protesi d'anca dei fratelli Judet (1). Dopo iniziali brillanti risultati, quasi tutte queste protesi subirono una importante usura con innesco di una reazione infiammatoria grave a carico dell'osso a distanza di pochi anni, se non mesi, dall'impianto (fig. 1).

La protesi totale d'anca proposta nel 1961 da Sir John Charnley (2), presto affermata in campo mondiale, risolse alcuni problemi meccanici e biologici.

Questa protesi (fig. 2) è costituita da due pezzi: una coppa acetabolare in Polietilene ad alta densità ed uno stelo

femorale in metallo (quello originale in Acciaio AISI 316 l). I due componenti della protesi vengono "fissati" all'osso con un cemento acrilico preparato in sala operatoria.

Gli elementi innovatori di questa protesi sono: i materiali accoppiati nel giunto articolare (Polietilene-metallo), il diametro della sfera metallica inferiore a quello della testa femorale umana, il basso coefficiente di attrito ottenuto (0,1) molto vicino a quello delle articolazioni umane.

I risultati di questo tipo di protesi sono ancora degni di considerazione (3).

Esiste tuttavia una discreta percentuale di casi, 10-18% a seconda delle casistiche, nei quali, a distanza di 5-10 anni dall'intervento, i rapporti tra osso ed impianto si alterano profondamente (4, 5).

Nella Fig. 3 è presentato un caso di iniziale scollamento. E' possibile confrontare il quadro radiografico dopo un anno (a sinistra) e dopo cinque anni (a destra) dall'intervento. Nel particolare presentato nella Fig. 4 si evidenzia meglio la linea radiotrasparente estesa tutto attorno allo stelo femorale. Questa linea rappresenta il riassorbimento osseo sostituito da una membrana fibrosa. Clinicamente la protesi è in questi casi ancora tollerata, ma l'aumentare di questo processo porta inesorabilmente alla mobilitazione della protesi.

Lo scollamento provoca allora dolori al paziente, limitazione grave alla sua deambulazione. Un esempio è riportato nella Fig. 5.

Una causa di scollamento dimostrata da tempo è la reazione infiammatoria provocata dai detriti dovuti all'usura del cotile (Fig. 6).

Fallimenti puramente meccanici possono verificarsi per la rottura della protesi e/o del guscio di cemento acrilico (Fig. 7) .

E' possibile ipotizzare che la rottura del cemento si produca per " invecchiamento" del cemento stesso. Lo stelo vada poi incontro ad una rottura a fatica per aumento dei carichi nella parte media della protesi.

Nel caso di rottura della sola protesi (Fig. 8) la corrosione nell'ambiente lievemente acido del corpo umano viene ritenuta una delle principali cause di innesco di cricche nelle protesi in acciaio.

L'analisi delle forze che agiscono a livello delle articolazioni e lo studio della struttura e delle proprietà meccaniche dell'osso sono presupposti essenziali per risolvere questi problemi.

Pawels (6) determinò teoricamente la forza risultante sulla testa femorale. I suoi risultati vennero poi confermati sperimentalmente da Paul (7). Durante il cammino normale si raggiungono valori pari a 3-4 volte il peso del corpo. Il numero dei passi che compie una persona con una attività del tipo impiegatizio è attorno ai 10.000; circa 6.000 sono i passi invece che compie al giorno una persona anziana. Si evince quindi quali siano i carichi ai quali devono resistere le protesi articolari.

L'osso corticale, come si evidenzia nella Fig. 9, è una struttura composita, costituita da unità definite Osteoni. Con la microradiografia si dimostra (Fig. 10) che il contenuto di Calcio è variabile da osteone a osteone. Questo perché gli osteoni si rinnovano continuamente per tutta la vita.

Anche per l'osso sono state studiate le proprietà meccaniche.

Nella curva deformazione/tensione possiamo stabilire il punto di deformazione, di rottura ed il modulo di Young (Fig. 11).

L'osso, proprio per la sua struttura, è un materiale anisotropo. La migliore resistenza è per i carichi in compressione.

STATO ATTUALE DELLE PROTESI

Per sfruttare al meglio le capacità fisiche e biologiche dell'osso sono state proposte ed oggi largamente utilizzate delle protesi che vengono impiantate a diretto contatto con l'osso.

A livello del cotile si può sfruttare un accoppiamento meccanico con l'avvitamento di un anello metallico, nel quale poi si inserisce un cotile in Polietilene. Nella Fig. 12 sono presentati tre modelli di anello che differiscono nella forma e nella tecnica di avvitamento, con o senza maschiatura preventiva. Nel cotile invece della Fig. 13 la tenuta è inizialmente assicurata da due viti; la tenuta verrà poi completata dalla crescita dell'osso nelle scanalature della superficie metallica. Un'altra soluzione prevede un impianto a pressione del cotile, il successivo ancoraggio viene migliorato con la neoformazione di osso nelle anfrattuosità ottenute sovrapponendo sottili reti di Titanio (Fig. 14).

A livello dello stelo femorale si può ricorrere a sistemi di avvitamento o al "Press-fitting". L'ancoraggio viene poi completato infine dalla crescita ossea in apposite scanalature della protesi (Fig. 15, 16, 17).

Un altro sistema di ancoraggio utilizza superfici cosiddette "Madreporiche", ottenute con l'applicazione di piccole sfere metalliche sulla superficie della protesi. Nel reperto biotico della Fig. 18 si evidenzia lo stretto rapporto creatosi tra superficie protesica ed osso neoformato (8).

Tuttavia il contatto osso-protesi è spesso mediato da uno strato di tessuto fibroso (Fig. 19).

PROSPETTIVE

Per indagare appunto i meccanismi dell'adesione cellulare di materiali utilizzati nella costruzione di protesi e ottimizzare questa adesione, abbiamo iniziato presso la nostra Clinica degli studi "in vitro" confrontando alcuni biomateriali in colture cellulari.

Una prima analisi riguarda l'aspetto delle colture in presenza di campioni di vari materiali. E' questa una indagine che permette di ottenere dati qualitativi, cioè di valutare lo "stato di salute" delle cellule. (9)

Un'analisi quantitativa può essere eseguita facendo incorporare alle cellule della coltura un Aminoacido marcato e registrare poi la quantità di radioisotopo incorporato.

Abbiamo così valutato la quantità di cellule adese a campioni di materiali posti nei pozzetti di coltura. A distanza di 12 e 24 ore le cellule aderiscono in misura differente ai campioni; il materiale che permette la migliore adesione è il Titanio Ossidato. (10,11)

Un altro aspetto del contatto osso-materiale può essere studiato valutando la quantità di Fibronectina che viene legata. (La Nectina è una proteina presente in tutti i tessuti ed agisce nella fase di adesione delle cellule su substrati diversi.) Il diagramma della Fig. 20 riporta la quantità di Fibronectina legata ad alcuni materiali, in rapporto alla concentrazione nel mezzo nel quale è stato incubato il materiale. Si rileva che i materiali legano la Fibronectina nella concentrazione ottimale di 50 µg/ml.

Abbiamo infine verificato se un prerivestimento del materiale può influenzare l'adesione cellulare. (12, 13)

In effetti un "pre-coating" aumenta e favorisce l'adesione e la crescita di fibroblasti in coltura. Il Titanio Ossidato

pretrattato con questa proteina consente un'adesione migliore rispetto ad un tipo di Biovetro. (Fig. 21)

CONCLUSIONE

L'indirizzo attuale degli impianti di protesi articolari è di impiegare protesi che si fissino all'osso senza l'uso di cemento. L'ancoraggio diretto si ottiene con due modalità.

L'una, prettamente meccanica, è l'impianto a pressione e l'avvitamento; l'altra, biologica, si basa sulla crescita dell'osso entro cavità presenti sulla superficie protesica.

Sono in fase di studio materiali e trattamenti che migliorino l'adesione e la crescita dell'osso alle protesi.

Il Titanio, in riferimento alle esperienze attuali, è sicuramente un ottimo materiale per la fabbricazione di protesi. Le note caratteristiche fisiche e di resistenza alla corrosione del Titanio sono rafforzate da trattamenti chimici, fisici e biologici.

BIBLIOGRAFIA

- 1) Judet J., Judet R.: "The use of an artificial femoral head for arthroplasty of the hip joint". J. Bone Joint Surg. 32-B, 166-1950.
- 2) Charnley J.: "Arthroplasty of the hip. A new operation". Lancet 7187, 1129, 1961.
- 3) Rossi P., Denicolari F.: "Artroprotesi d'anca secondo Charnley. Revisione critica dei nostri risultati". Chir. Organi di Movimento LXX, 67, 1985.
- 4) Amstutz H.C., Maki S.M., Jinnah R.H., Mai L.: "Revision of aseptic total hip arthroplasty". Clin. Ort. 170,21,1982.
- 5) Jacoulet P., Picard J.J.: "Les déscollements de prothèses totales de hanche". Acta Ort. Belg. 74, 40, 1981.
- 6) Pauwels F.: "Der Schenkelhalsbruch ein Mechanisches Problem". Ed. Enke Stuttgart 1935.

- 7) Paul J.P.: "Load actions on the human femur in walking and some resultant stresses". *Exp. Mech.* 3, 121, 1971.
- 8) Lorenzi G.L. Portigliatti Barbos M., Denicolai F., Quagli F.: "L'osteogenesi nelle protesi a superficie madreporica". *Gior. Ital. Ort. Traum. Suppl.* XII, 69, 1986.
- 9) Amedeo M.R., Denicolai F., Lorenzi G.L., Lualdi G., Perugini G.C.: "Studi a livello cellulare sulla biocompatibilità dei materiali" *Min. Ort.* 33, 809, 1982.
- 10) Cannas M., Denicolai F., Amedeo M.R., Gallinaro M.: "Legame della Fibronectina a materiali di interesse ortopedico". *Min. Ort.* 35, 455, 1984.
- 11) Cannas M., Denicolari F., Quaglia F., Amedeo M.R.: "Biocompatibilità "in vitro" di materiali di interesse ortopedico". *Min. Ort.* 35, 459, 1984.
- 12) Cannas M., Denicolai F., Tarone G., Amedeo M.R.: "Biocompatibility of implant materials: Cell culture assay". In "Biomechanics: Current Interdisciplinary Research" Martinus Nijhoff Publ. Dordrecht, Boston, Lancaster 111, 1985.
- 13) Cannas M., Denicolai F., Webb L.X., Gristina A.G.: "Bioimplant Surfaces: Binding of Fibronectin and Fibroblast adhesion". *J. Orthop. Res.* 6, 58, 1988.



Fig. 1 Protesi cefalica d'anca di Judet. Sono evidenti
l'usura della testa in Plexiglass e l'ossidazione
della parte metallica.



Fig. 2 Protesi totale d'anca di Charnley. Coppa acetabolare
in Polietilene ad alta densità, stelo femorale in
acciaio.

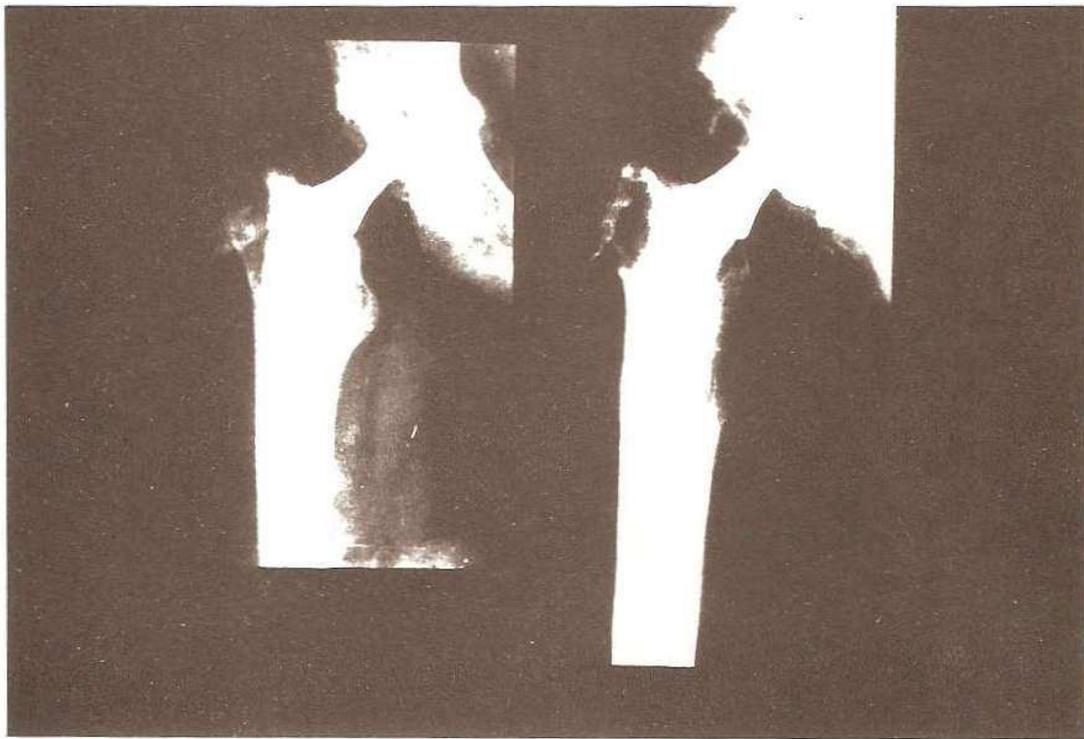


Fig. 3 Quadro radiografico di un impianto di protesi di Charnley. A sinistra dopo un anno e a destra dopo cinque anni dall'intervento.

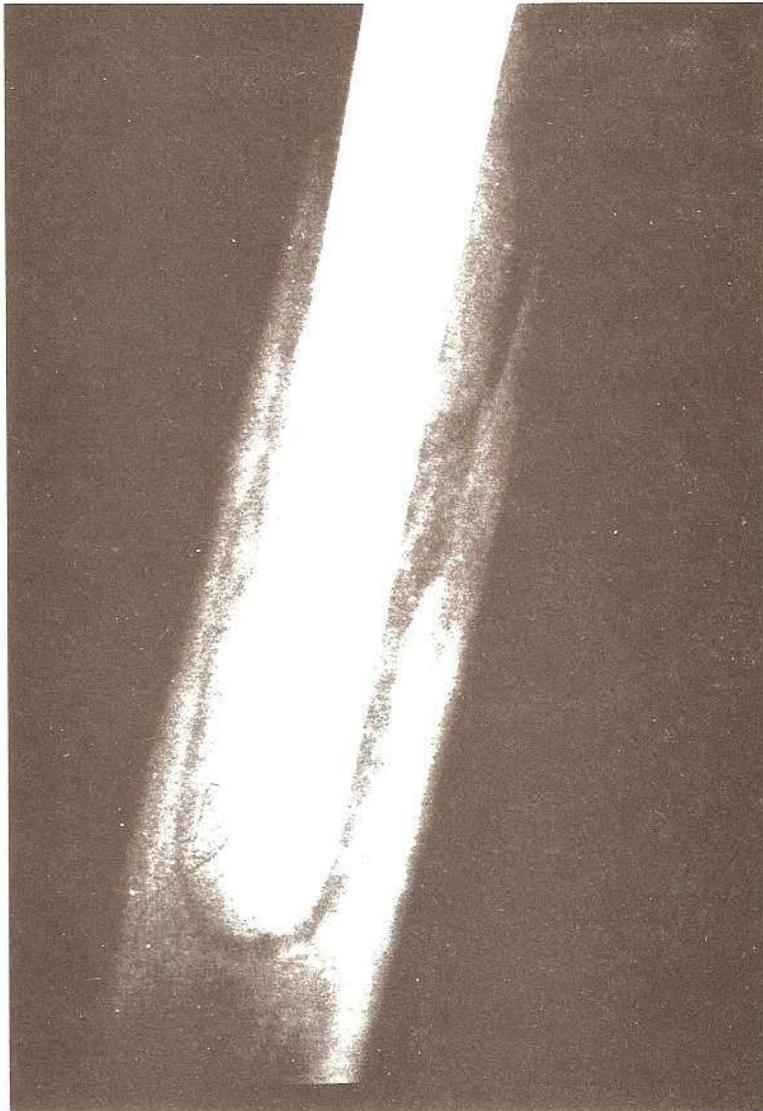


Fig. 4 Particolare della Fig. 3 di destra. Si evidenzia la linea di radiotrasparenza attorno al cemento, segno di scollamento.



Fig. 5 Quadro radiografico di grave scollamento di una protesi cementata di Muller.

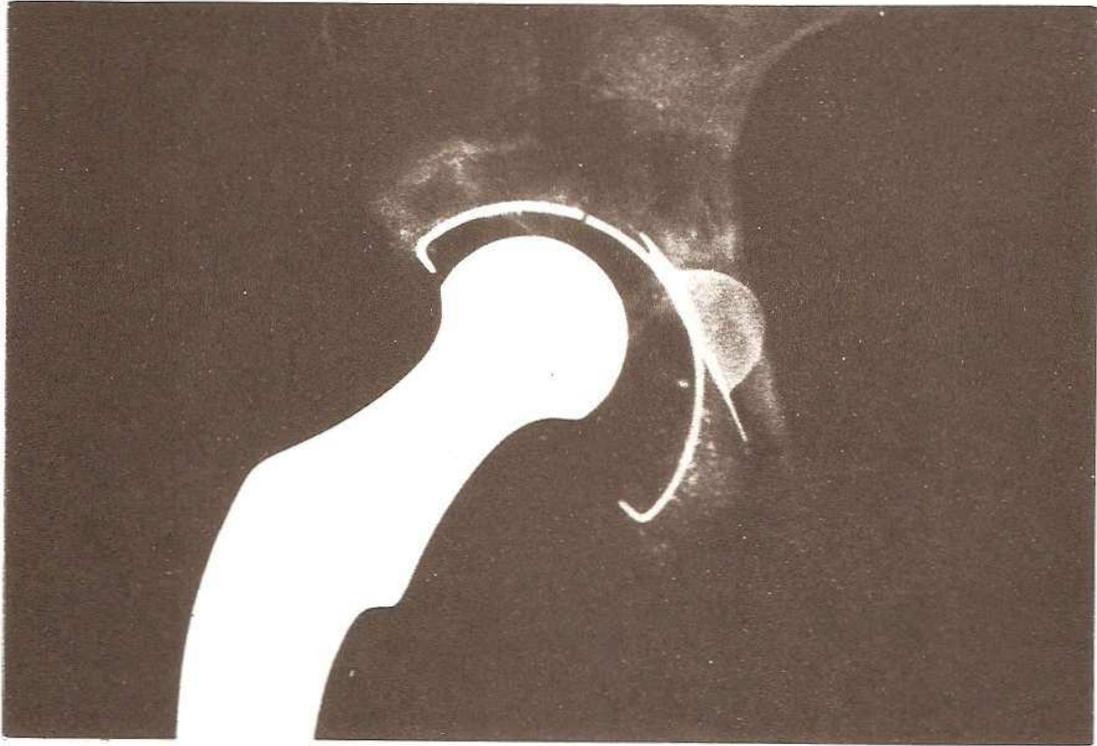


Fig. 6 Usura marcata della coppa acetabolare in Polietilene dopo 7 anni dall'intervento.



Fig. 7 Rottura dello stelo femorale e del cemento a livello dell'apice dello stelo stesso.

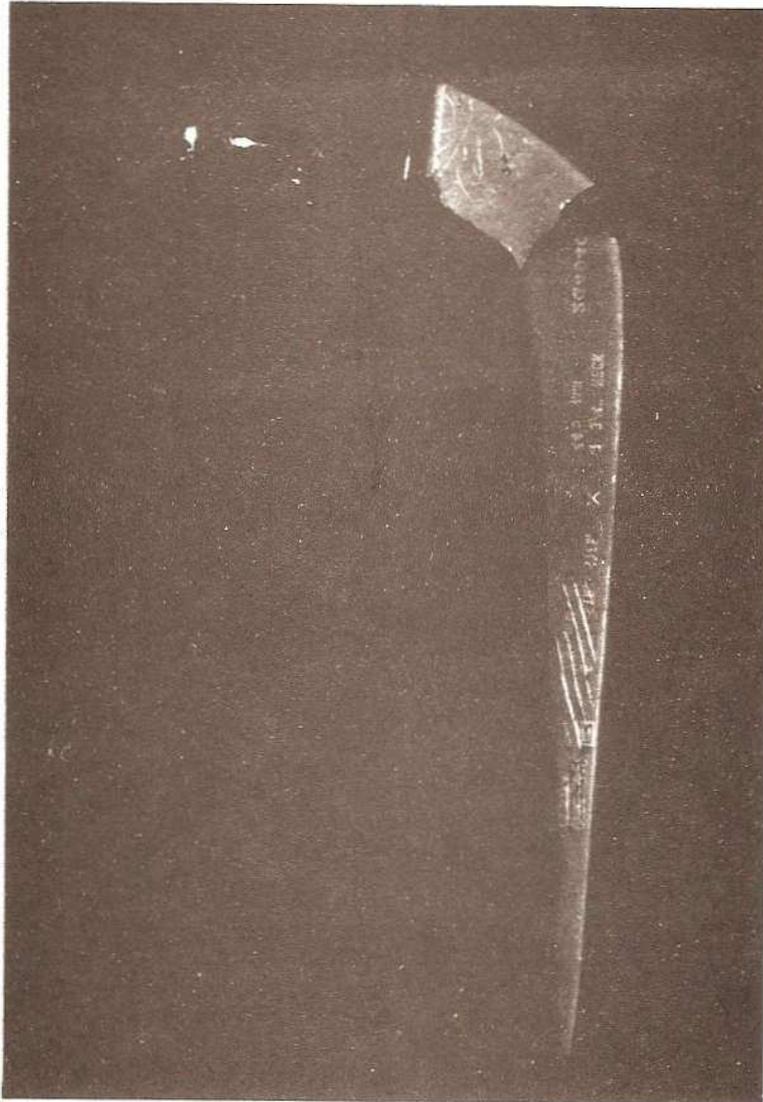


Fig. 8 Rottura di uno stelo in acciaio di una protesi di Charnley.



Fig. 9 Sezione istologica di tessuto osseo corticale a luce polarizzata. Si osservano gli osteoni a struttura lamellare concentrica. (Preparato per usura x 100).

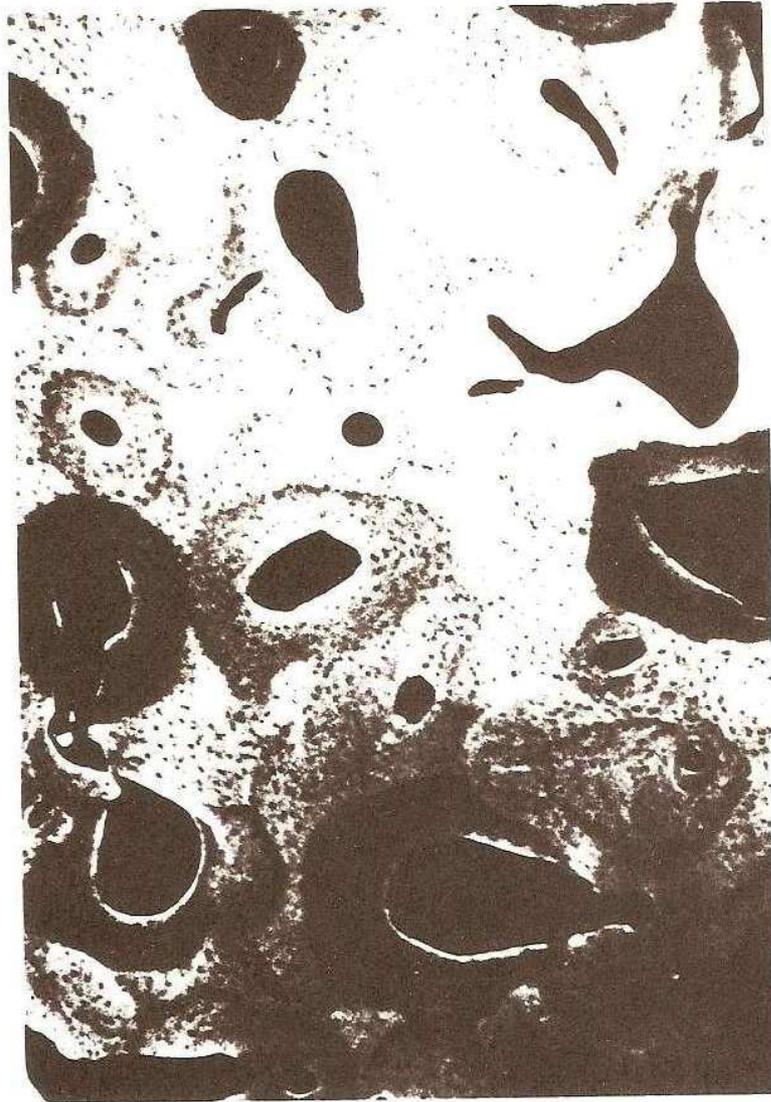


Fig. 10 Sezione istologica di tessuto osseo corticale in microradiografia. E' evidente il diverso contenuto di Calcio determinato dall' assorbimento di raggi X.

STRESS - STRAIN
EMBALMED, WET TESTED FEMUR

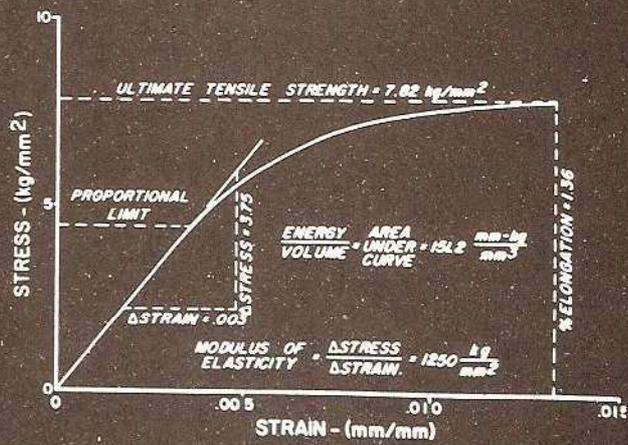


Fig. 11 Diagramma deformazione/tensione dell'osso corticale.

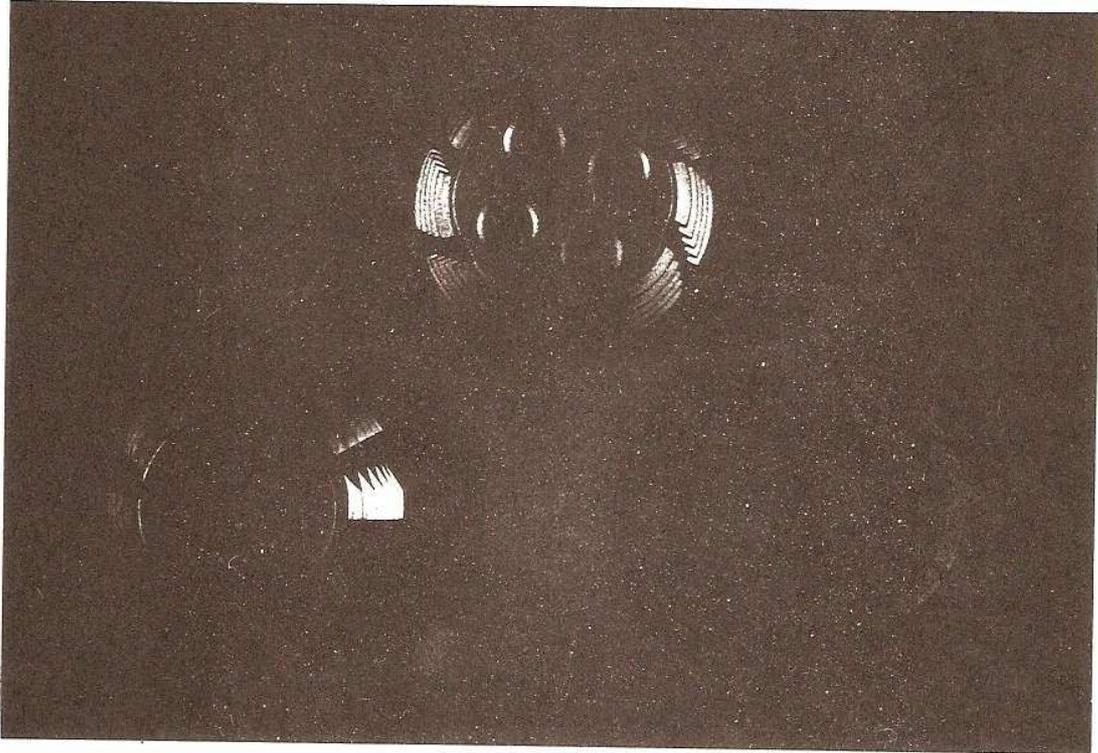


Fig. 12 Anelli da avvitare nel bacino per l'inserimento di coppe acetabolari in Polietilene. Gli anelli sono costruiti in lega di Titanio.

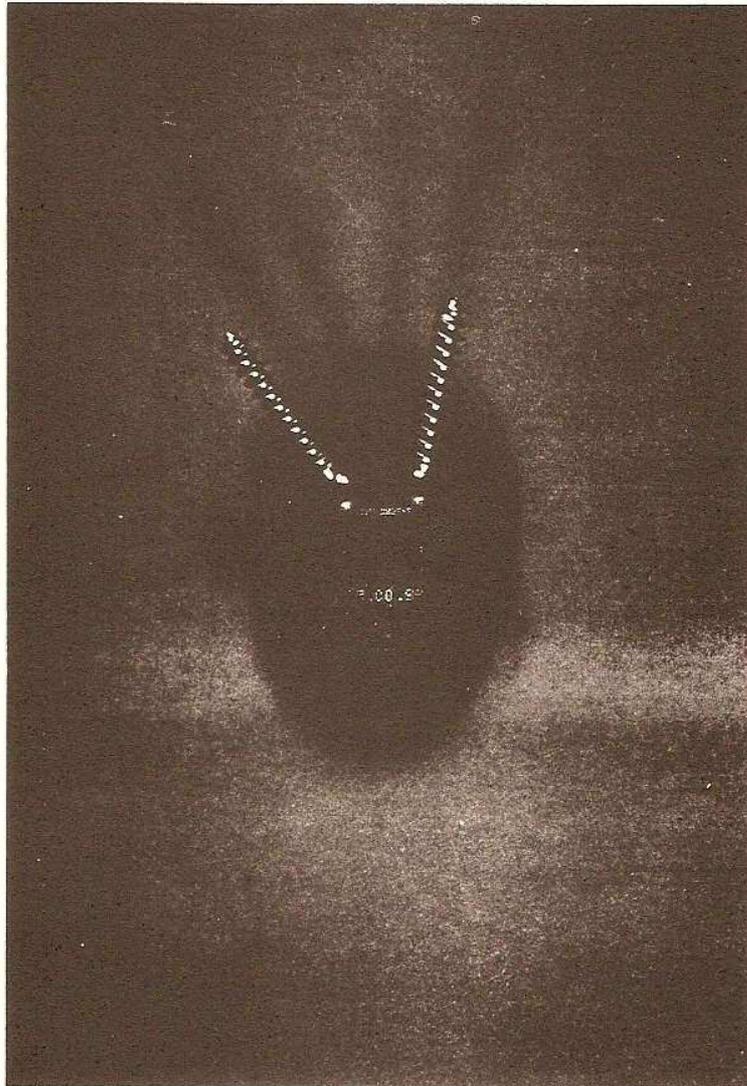


Fig. 13 Cotile in lega di Titanio nel quale la tenuta iniziale è assicurata da due viti in Titanio Ossidato.

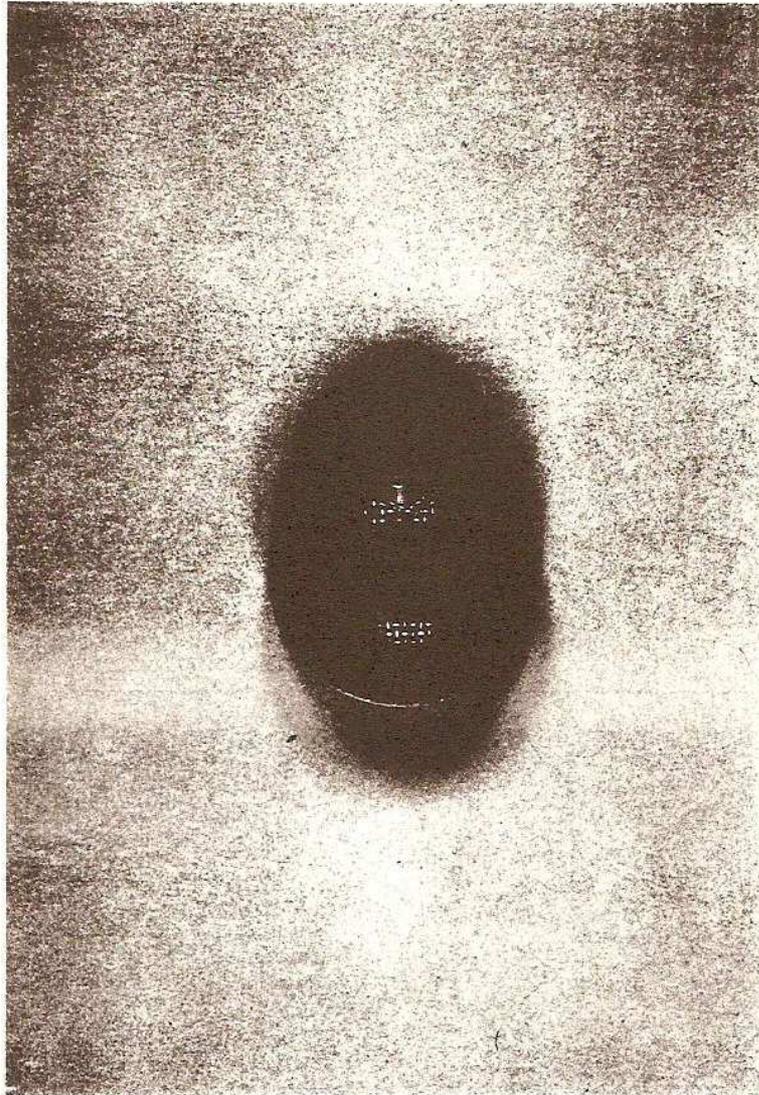


Fig. 14 Cotile provvisto di reti in Titanio ossidato predisposte per l'ancoraggio biologico.

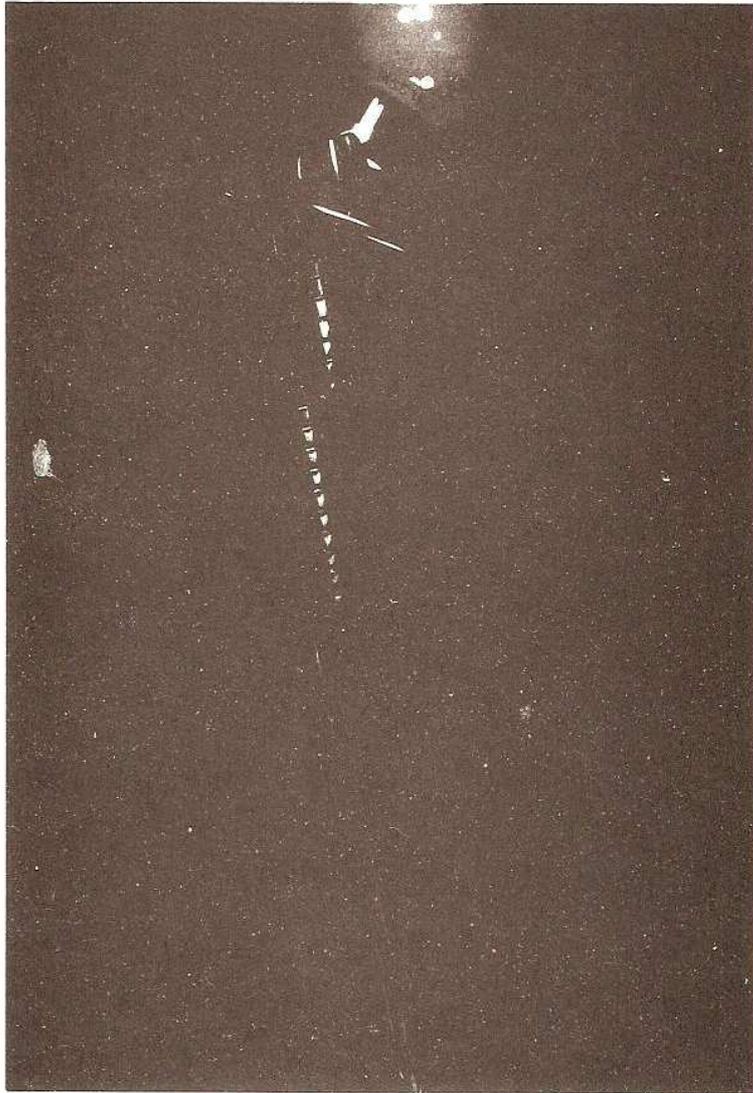


Fig. 15 Protesi in lega di Titanio con testa in Allumina.
Rippen System della Link.

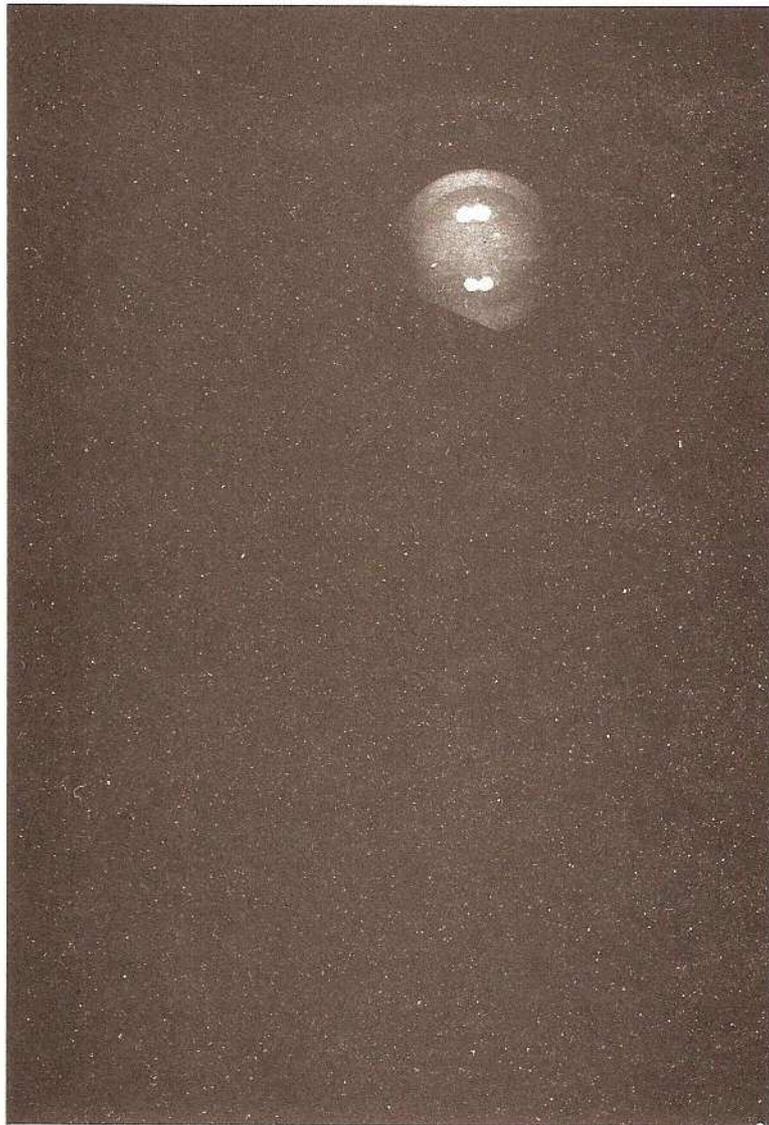


Fig. 16 Protesi C. L. S. della Protek.

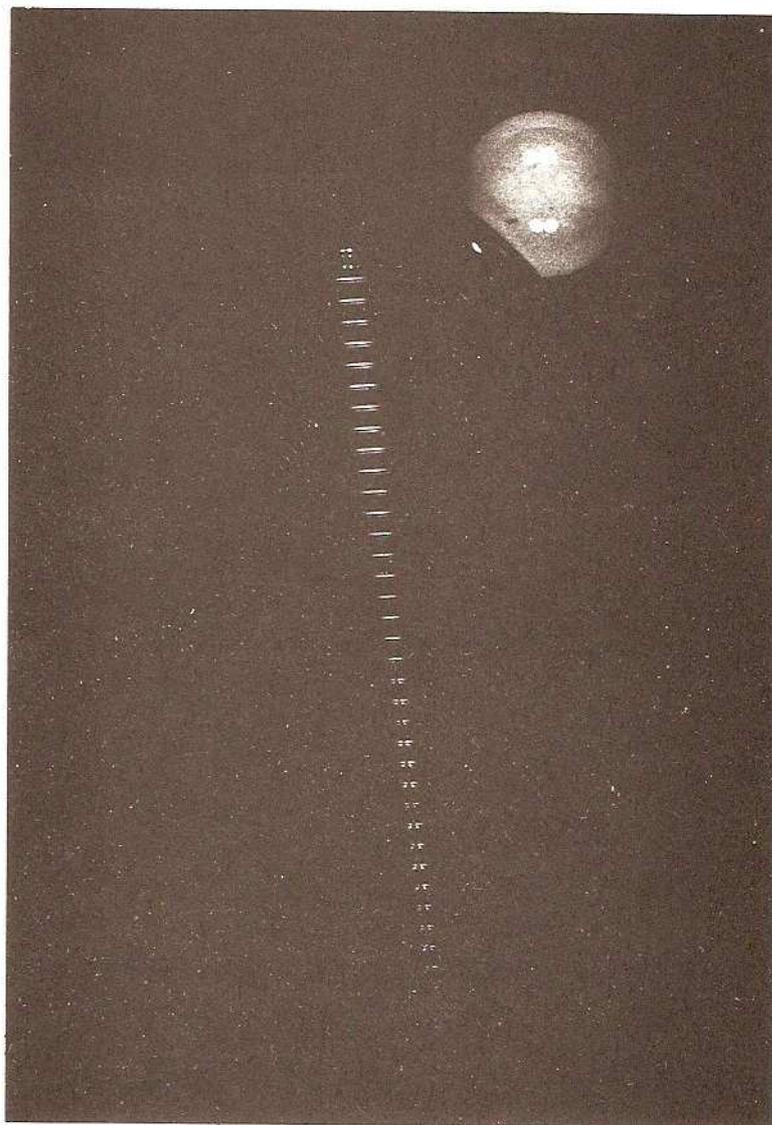


Fig. 17 Protesi S. C. L. della L. I. M. A.

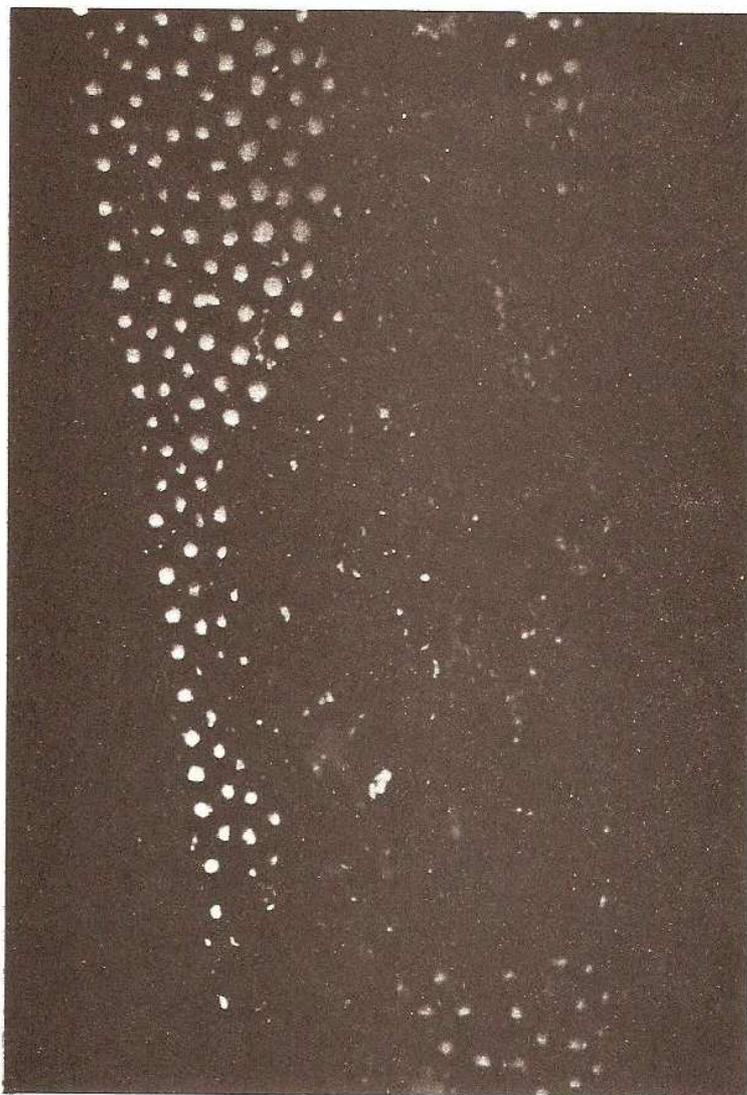


Fig. 18 Neoformazione di osso su di una superficie madreporica. Lega Cromo-Cobalto-Molibdeno.

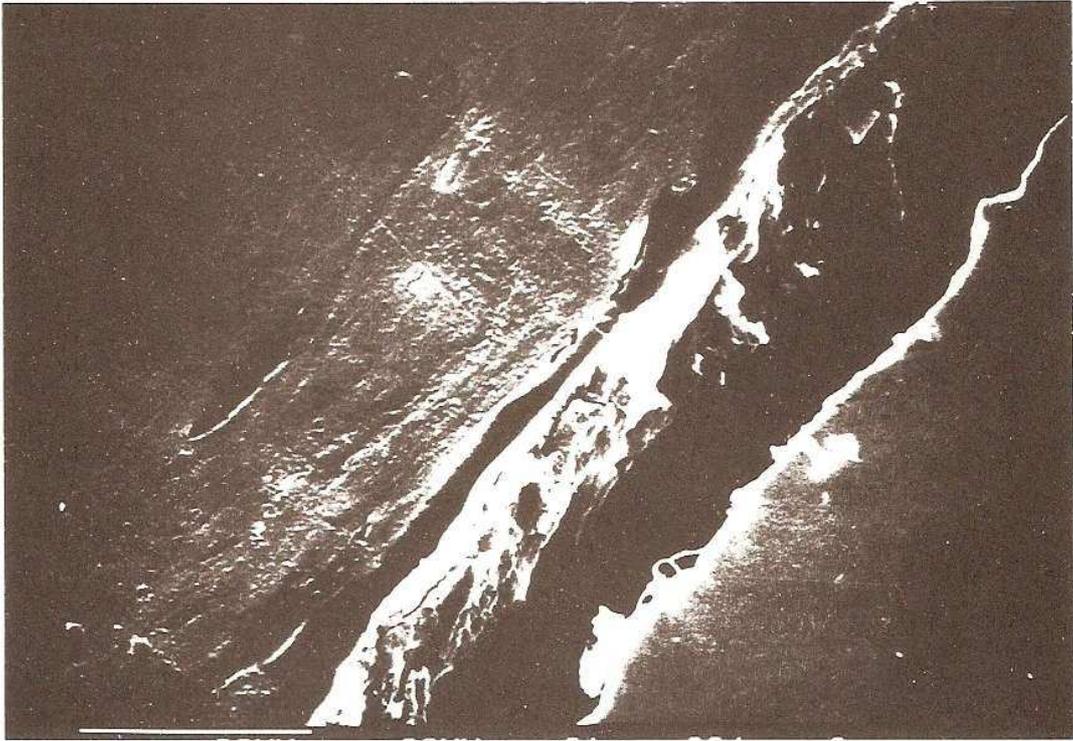


Fig. 19 Sezione al SEM del contatto osso protesi. A sinistra il tessuto osseo (si osserva una lacuna osteocitaria) a destra, in basso, la protesi. Sul fronte osseo si nota uno strato di tessuto fibroso. L'apparente separazione è dovuta ad artefatto di fissazione del preparato.

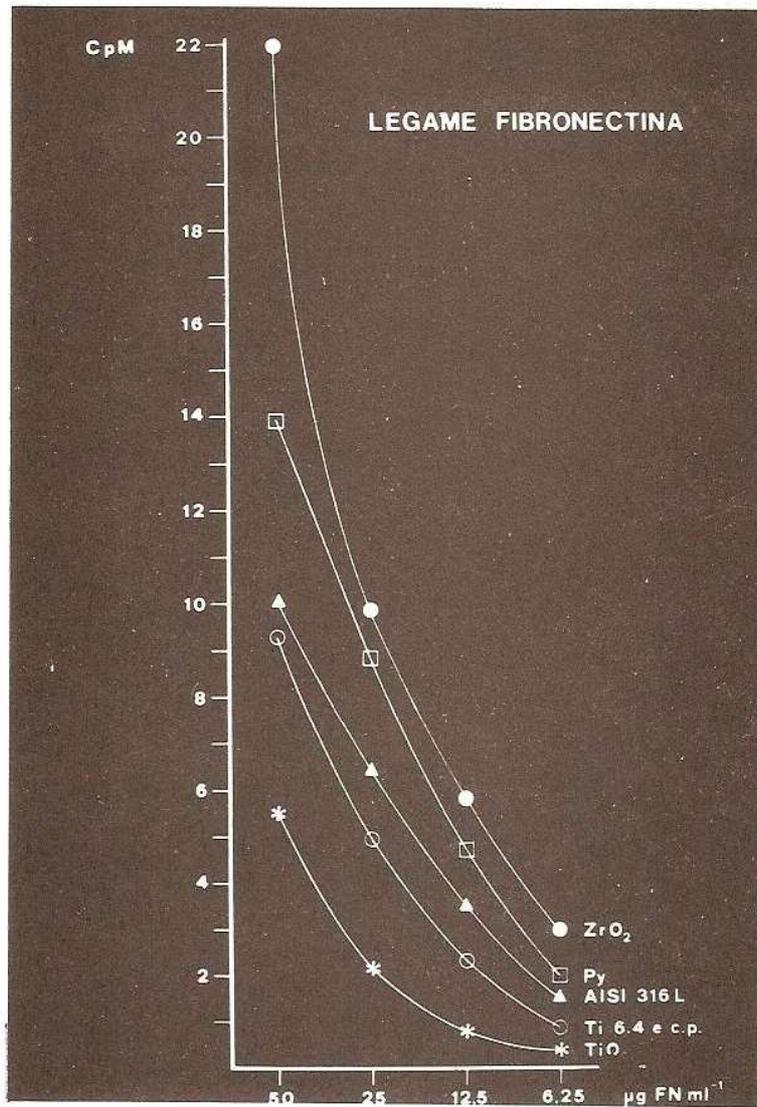


Fig. 20 Diagramma del legame della Fibronectina a materiali usati per la costruzione di protesi. (Vedi testo)

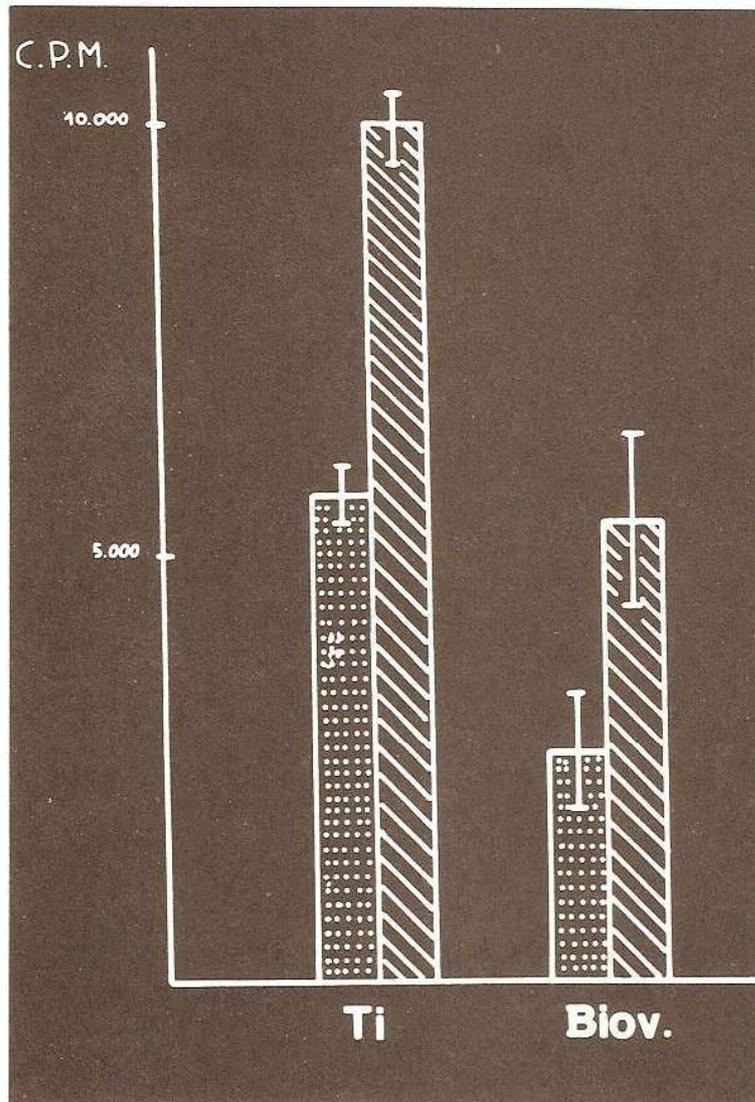


Fig. 21 Diagramma dell'adesione di Fibroblasti su campioni prerivestiti con Fibronectina, Striscia tratteggiata, in confronto con campioni non trattati, striscia punteggiata.

Dr. D. Thomas

RMI

TITANIUM DESIGN AND FABRICATION

This paper discusses the design and fabrication of titanium, stressing design, and how the properties of titanium lead to different kinds of applications. First, I will discuss titanium alloy characteristics and the classification of titanium alloys. Second, I will briefly discuss mill product processing and fabrication of titanium and what the mill products are used for in finished components. Third, I will show how these properties and fabrication techniques combine to produce applications. In many cases it's the unique combination of several characteristics along with fabrication capability that produce a successful application in titanium.

ALLOY CLASSIFICATION

The titanium alloys are classified into three basic systems (Fig. 1), the alpha titanium alloys which are primarily the hexagonal closed-packed crystal structure; the alpha-beta alloys, alloys which are a combination of hexagonal alpha phase, and body-centered cubic. Each of these systems has unique characteristics that are used in a variety of different applications. As a result, it is important that the proper alloy class be selected for a given application.

The alpha titanium alloys (Fig. 2) are distinguished primarily by these items. They have excellent corrosion resistance in chloride environments, especially those oxidizing in nature. They exhibit moderate strength and low density and show excellent weldability in inert gases.

Generally the alpha alloys have less than one percent alloy addition although there is a special class of alpha titanium alloys, the creep resistant alloys, which are distinguished primarily by alloy additions of aluminium, tin and zirconium.

The second class of alloys, the alpha-beta titanium alloys, have less corrosion resistance than the alpha titanium alloys. They are also distinguished by low density, indeed lower density than alpha alloys. They have moderate to high strength, are moderately heat treatable, exhibit good weldability, and possess good creep and fatigue strength (see Fig. 3).

The beta titanium alloys have not been employed to near the extent of the alpha and alpha-beta alloys, but they offer very unique characteristics which are only recently being used. They have good corrosion resistance, indeed in some applications they exhibit better corrosion resistance than the alpha titanium alloys. They have low density and high strength, are heat treatable to a wide range of strength levels and in general, are readily welded (see Fig. 4).

Reviewing all of the characteristics (Fig. 5) that these three classes of alloys exhibit, they all have low density, moderate to high strength, low elastic modulus which can sometimes be an advantage and sometimes a disadvantage as discussed later, and lower thermal expansion, typically the same as glass. They have excellent creep strength up to 600°C. They exhibit excellent corrosion resistance in oxidizing environments, discussed in more detail later.

In Figure 6 the density is compared to an aluminum alloy. Other stainless and carbon steel alloys, two titanium alloys (an alpha and an alpha-beta titanium alloy), and a typical highly corrosion-resistant nickel alloy. Titanium is approximately 60% the density of the iron and nickel base alloys, approximately

40-50% higher than the aluminum alloy. And the alpha-beta alloy Ti-6Al-4V is slightly lower than the alpha alloy.

Elastic modulus is approximately 50% higher than the aluminum alloy, as shown in Figure 7. Typically alpha-beta alloys exhibit somewhat higher elastic modulus than the alpha alloys. The beta alloys are unique in that they can exhibit elastic moduli from as low as the aluminum alloys to as high as the alpha-beta titanium alloys. By heat treatment, elastic modulus may be varied in the beta alloys.

Thermal expansion, compared in Figure 8, shows the titanium alpha alloys to be slightly higher than alpha-beta titanium alloys and in most cases lower than all other metal alloy system.

Thermal conductivity of titanium is low for titanium when compared to aluminum and copper alloys (Figure 9). In applications where titanium competes with stainless steel and nickel-base alloys, thermal conductivity is similar.

By turning to corrosion resistance, Figures 10 and 11 present a great deal of information that require explanation. In both of these figures the horizontal axis indicates the range of corrosive environments going from oxidizing (on the left) to reducing (on the right). Oxidizing includes environments such as nitric acid and oxidizing chlorides (e.g. bleach, chlorate, hypochlorate and the like). The blue vertical line represents seawater, a neutral environment, neither oxidizing nor reducing. Reducing environments, to the right of the line, include major mineral acids such as hydrochloric acids and sulfuric acid. ASTM Grade 2 titanium, which is commercially pure alpha titanium, exhibits excellent corrosion resistance in oxidizing environments. It performs rather poorly in reducing environments and as a consequence is not used to any degree in most of the reducing mineral acids. Figure 10 shows comparison

with other alloy systems and Figure 11 specifically compares titanium alloys.

One of the unique things about titanium is that if you take one of these reducing mineral acids and add, for example, metal cations, such as iron or copper, the environment becomes oxidizing. So an environment that would normally attack titanium doesn't. In Figure 11, the two alloys above Ti-grade 2, Ti-grade 12 and Ti-grade 7, were developed primarily to improve titanium's resistance into reducing environments. Grade 7 is quite effective in that area, often being used in hydrochloric and sulfuric acid service. Grade 12 is less effective but has found wide application in areas where localized attack by crevice corrosion is important. Further up the vertical axis, the alpha-beta titanium alloys exhibit somewhat lower corrosion resistance in reducing environments, with the exception of Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo. Because of this alloy's high molybdenum content it exhibits good corrosion resistance in reducing environments.

Of the beta titanium alloys at the top of Figure 11, Beta-C titanium has good corrosion resistance over a wide range of environments and also exhibits high strength. These two characteristics have only recently been exploited, as discussed later. Ti-13V-11Cr-3Al at the top of Figure 11 has marginal corrosion resistance in both oxidizing and reducing environments and as such is of little interest in corrosion applications.

In figure 12, various titanium alloy properties are shown. In this table, commercially pure titanium, an alpha alloy, an alpha-beta alloy, and a beta titanium alloy are compared. In general, the alpha-beta alloys exhibit the lowest density. The beta titanium alloy exhibit a wide range of strength capability by a simple heat treatment. Other properties are also provided for comparison.

Specific yield strength is given as a function of temperature in comparison to other alloy systems in Figure 13. Titanium exhibits higher specific strength than aluminum alloys and higher strength alpha-beta and beta alloys exceed the specific strength of precipitation hardening stainless steels. Commercially pure titanium has low specific strength but compares quite favorably with aluminum at about 200°C (400°F).

FABRICATION

Once you realize that titanium in ingot form behaves similarly to fabrication and other alloys systems (e.g., stainless steel), processing becomes straight forward. In practice, titanium has been found to be easier to join than many of the nickel and stainless steel alloys.

Most of the fabrication processes that are exploited for stainless steels and nickel-base alloys can be used for titanium. Hot forming may be performed over a fairly wide range of temperatures. Titanium is also unique in that it is superplastically formable where total strains exceeding 500% are possible. As a consequence, unique parts and fabricated structures may be produced using superplastic forming. All of the major cold and hot forming processes can be used with titanium on conventional forming equipment, keeping in mind the low elastic modulus. The alpha alloys and the beta alloys lend themselves to cold or warm forming, while primarily alpha/beta type alloys use hot forming. Typical process parameters are shown in figure 14.

In figure 15, typical temperatures that are employed along with the machinability and weldability ratings are presented. Weldability, as indicated, is quite good as long as it is done in inert gas. Machinability ratings are presented in a normalized fashion with carbon steel having a value 1. The alpha alloys (specifically commercially pure titanium alloys),

are easier to machine and the alpha-beta alloys are somewhat harder. Beta alloys are much more difficult to machine, primarily because of their low modulus and high hardness. Nevertheless, they are machinable.

APPLICATIONS

Combining all of these characteristics and fabrication techniques, the remainder of this paper will discuss why titanium is being used and in what areas it may be used in the future. For each application the individual requirements are tabulated and any example is presented.

The first item is the largest application for titanium, primarily alpha-beta alloys, gas turbines. In a gas turbine, the requirements include high specific strength, high specific fatigue strength, low thermal expansion, and high creep strength (Fig. 16). Titanium shines in the first four and starts to fall out of the last item at about 600°C. As a consequence, titanium is used extensively in the first third of the gas turbines for all of the rotating components (Fig 17).

Figure 18 shows an engine case using various hot forming and chemical milling technologies to produce a product with significant weight savings compared to other technologies.

The second item, a major nonaerospace application for titanium, is the heat exchanger. The primary properties required are high corrosion resistance, erosion resistance and high thermal conductivity (Fig. 19). Titanium, as indicated earlier, has poor thermal conductivity. However, in Figure 20, the reason titanium is used is schematically shown. In a typical tube, there are several things that contribute to the ability of a tube material to transfer heat. Thermal conductivity of the metal is only one of these components. In addition, and of more significance, the tube and shell side corrosion deposits (scale) that form over time contribute to heat transfer.

Titanium being corrosion resistant forms essentially no scale on the surface, so that transfer is primarily controlled by metal thermal conductivity. In copper-bearing or aluminum - bearing alloys the corrosion performance is not nearly as good, and a consequence scale formation overwhelms the thermal conductivity of the tubing as the major contributor to overall heat transfer. As a result, the titanium tube with no scale will, in time, have a higher overall heat transfer rate. In addition, titanium's higher strength allows for a much thinner tube wall, thereby improving the effective thermal conductivity. Exploiting these two characteristics, higher strength and better corrosion resistance can, in many cases, reduce exchanger size by as much as 50% titanium.

Figure 21 shows a typical shell and tube type heat exchanger. In most applications only the tubes and the tube sheet are titanium because the tube inside diameter is the only component exposed to the corrosive media.

The third titanium application is in chemical process equipment (Fig. 22). In addition to heat exchangers, titanium has been used in a variety of chemical process equipment especially in contact with oxidizing environments. It is used primarily because of its corrosion resistance.

Equipment can be readily welded and conforms to most of the international boiler code requirements. Combining corrosion resistance and low density can greatly offset the increased cost of titanium. Examples include the U-bend type heat exchanger in Figure 23. In this application there is a tube inside a tube used for waste treatment where waste fluids are put into the center tube, heated with air and oxidized. The environment is very corrosive, with highly oxidizing brines at temperatures approaching 315°C. No other material can withstand this environment as effectively.

The next chemical process example shows how low density and excellent corrosion resistance combine to make an unlikely application successful.

In Figure 24, a titanium tank truck for transporting nitric acid is shown.

The tank portion of the truck is entirely titanium. The manufacturer combined the excellent corrosion resistance of titanium in nitric acid, an oxidizing mineral acid, and the low density of titanium. Together these properties allowed the weight of the truck to be reduced to the point where it could carry 40% more nitric acid offsetting the cost of the titanium compared to steel. In fact, the economic payback on these trucks is less than six months, in comparison to a carbon steel truck.

The fourth application is in electrochemical electrodes. Titanium electrodes are employed in producing other materials electrochemically.

The chief requirement for an electrode (Fig. 25) is that it must be dimensionally stable throughout its life. If the electrode moves or changes shape critical parameters in the electrochemical process are negatively effected.

Production of chlorine and chlorine compounds using dimensionally stable titanium alloy electrodes is the most obvious example of an electrochemical electrode. The titanium is more than adequate for the corrosion requirement in a highly oxidizing brine. But the high overpotential for titanium in a chlorine cell is offset using a precious metal oxide coating which dramatically lowers over-potential, allowing chlorine and chlorate-producers to significantly reduce costs compared to other technologies. A typical cell using titanium electrodes is shown in Figure 26.

Another example using titanium is the copper starter sheet shown in Figure 27. Copper-bearing electrolytes with titanium cathodes electrowin copper by electroplating copper onto the titanium surface. Titanium's thin oxide prevents the copper from wetting the titanium surface and sticking, so when the cathode is removed, the copper is casily stripped from the titanium.

Titanium is also used as a holder for aluminum anodizing.

Aluminum fixtured in titanium is anodized in a sulfuric acid solution. The titanium does not contribute in any way the power requirements for anodizing aluminum, nor does it corrode because of its stable oxide film.

The next few areas are newer applications which are either beginning to evolve now or are just around the corner.

The offshore riser is a system used to transport oil or gas from the ocean floor to the ocean surface (Fig. 28). They must be flexible because most of these platforms float on the ocean surface and the hole on the ocean floor doesn't. The riser must also have excellent resistance to corrosion and corrosion fatigue in seawater, and lastly, the riser must have moderate strength. Titanium fortunately exhibits all of these properties.

In an oil and gas system the well head is at the bottom of the ocean floor on top of a hole from the bottom of the ocean floor to depths as great as 5000 m (Figure 29). There may be several holes in the ocean floor which flow oil or gas up to a platform at the ocean surface where it is processed and subsequently sent on to refineries. If the platform moves from side to side high stresses must be accommodated by the risers to protect each well head.

Two systems that have been employed to accommodate these stresses are shown in Figure 30. The system on the right is a mechanical steel coupling. The coupling is expensive, has to operate at very high pressures, and is prone to leakage and failure because of the number of seals. The system on the left exploits the elastic modulus of titanium, the corrosion resistance of titanium and the high corrosion fatigue of titanium to eliminate this flexible coupling. A system like this has been in the Gulf of Mexico in the United States since 1987 and is working properly.

The device, termed a stress joint, is the joint at the bottom of the riser system. It is approximately 15 m long and 1 m in diameter, produced from the largest titanium extrusion ever made. Flanges at both ends were approximately 3000 kilogram forging which were electron beam welded about 250 millimeters thick to the extrusion. The entire unit weighs approximately 10,000 kilograms and supports a large floating platform in the Gulf of Mexico (Figure 31).

Another emerging application for titanium is its use in downhole oil and gas equipment. Requirements include corrosion resistance in H_2S gas and resistance to stress corrosion and cracking (Table 32). Most of the alloys have to be heat treatable because the components require moderate to high strength and they must have resistance to impact because these components take a tremendous beating in service. Titanium does very well in H_2S corrosion. The beta titanium alloys are readily welded, readily heat treated and also exhibit moderate to high strength. The remaining question right now concerns these materials resistance to stress corrosion cracking in H_2S .

The forging in Figure 33 was made for a pump intended for H_2S service. The component weighs about 18 kilograms and it is made out of a beta titanium alloy with a yield strength in excess of 1200 MPa. It is quite unique in its strength characteristics and it also has been found to exhibit excellent resistance to stress corrosion cracking up to approximately 200°C which is very unique for heat treatable materials.

Springs are a natural application for titanium (Fig. 34). Springs in general are highly loaded structures that require excellent fatigue properties. The high strength and low modulus of beta titanium alloys make for a more efficient spring. Figure 35 shows a number of titanium springs. These in general are small springs used for components in aerospace application. Figure 36 shows the characteristics used in designing a spring and where titanium has advantages.

The formula in the upper right indicates that a spring's rate is proportional to the elastic modulus divided by the number of coils. So as the modulus of titanium is 50% lower than steel, half as many coils are required for a given spring.

Fewer coils mean less weight and more efficient packaging. Figure 37 illustrates this clearly when a steel and titanium spring with the same geometry and spring rate are compared. The titanium spring has 60% more density and 50% fewer coils leading to a weight savings of nearly 75%.

Titanium is also used for structural medical implants. In Europe the medical industry is ahead of the United States in that they've been using titanium for various structural implants for a number of years (Fig. 38). The critical requirements for these components are the need for compatibility with the human body, nontoxic, moderate to high strength, and low modulus. Cold formability, surprisingly enough, is also important because the physician must often cold-form the implant while in surgery. If the implant is not cold-formable the physician cannot adjust it for proper operation.

Figure 39 shows a variety of implants used today: hip prosthesis, bone plate and screw components and a replacement knee. Most of these components function for long periods of time without trouble.

A future application for titanium stemming from experiences in gas turbines is in steam turbines. Steam turbine requirements are shown in Fig. 40 are very similar to those for gas turbines. High fatigue resistance, in this case, corrosion fatigue, high specific strength, high toughness and erosion resistance are critical for successful blading.

Figure 41 shows a picture of steam turbine blading. These turbine blades can be as long as 2 meters, so the rotating

weight becomes tremendously important. Titanium's high strength, low density can be used to great advantage here. Titanium is unique in this application because in the presence of steam, especially contaminated steam, its fatigue characteristics are the same as in air.

Titanium has also been used in the construction of submersibles. In the United States and Europe, small titanium submersibles have been made because of its low density, high strength and excellent corrosion resistance in seawater (Fig. 42). Figure 43 shows a small exploratory submersible called the Alvin. The Alvin was the first of the titanium submersibles made in the United States. The forward section of this unit is a pressure sphere approximately 2 m in diameter produced by welding two hemispherical plates together. Interestingly, many of the components on this submersible are also titanium, for example, the pumps and valve systems.

One of the most promising titanium applications on the horizon is the use of titanium in production of automobiles, especially in engine applications. Automotive companies are looking at the light weight, high strength and in some cases the low modulus, especially for spring applications. The major disadvantages, at this point, is that titanium has not been, or has not lent itself to automated fabrication (Fig. 44).

Efficiency gains from titanium engine components have been largely able to offset higher metal cost.

Figure 45 shows the most promising titanium engine component, valves. The figure shows the production sequence for making a valve using two titanium bar sizes. Surprisingly, the high creep strength titanium alloys, such as Ti-6242S, perform very well as exhaust valves at 700 - 750°C.

CONCLUDING REMARKS

Titanium has a number of properties advantageous to a wide variety of applications. However, no application can use titanium effectively without combining several of these properties. As a consequence, titanium applications depend on careful design to take advantage of its unique characteristics.

QUESTIONS:

1. Aerospace applications.

That is a good question, because that's an area of tremendous interest right now with some of these advanced aerospace applications. In general, titanium is not particularly resistant to hydrogen environments. It tends to embrittle by hydride formation or interal stress in the crystal structure. Gamma titanium aluminide alloys look interesting from a hydrogen resistance point of view. However, there is a lot of work yet to be done.

2. We hear a lot of comments from the fabricators in the United Kingdom regarding the cleanliness of the fabrication shops, particularly in relation to iron contamination on weld zones. Could you give us a few comments on that, please.

Titanium, because of its reactivity, requires clean conditions in order to weld successfully. It generally reacts with interstitials, so carbon, oxygen and nitrogen are readily picked up in the weld. I think ultra clean conditions are not required, however. Judicious application of the knowledge of potential contamination is important, but a clean room condition is not really necessary. Iron contamination may be avoided in welding through the use of stainless steel or copper bearing alloy cleaning brushes.

Titanium Design and Fabrication

D.E. Thomas - RMI Company

3rd Meeting on Titanium, 5 November 1987
Turin, Italy

Titanium Alloy Classification

Alpha

Alpha/Beta

Beta

Fig. 1

Alloy Characteristics

Alpha Alloys

Good Corrosion Resistance

Low Density

Moderate Strength

Excellent Inert Gas Weldability

Fig. 2

Alloy Characteristics

Alpha/Beta Alloys

- Good Corrosion Resistance
- Low Density
- Moderate to High Strength
- Fair Inert Gas Weldability
- Good Fatigue Strength

Fig. 3

Alloy Characteristics

Beta Alloys

- Good Corrosion Resistance
- Low Density
- High Strength
- Heat Treatable
- Excellent Inert Gas Weldability

Fig. 4

Titanium Alloy Characteristics

Low Density
Moderate to High Strength
Low Elastic Modulus
Low Thermal Expansion
Excellent Creep Strength to 600°C
Excellent Corrosion Resistance
Ease of Fabrication
Weldable by GTA, GMA
Fair Thermal Conductivity

Fig. 5

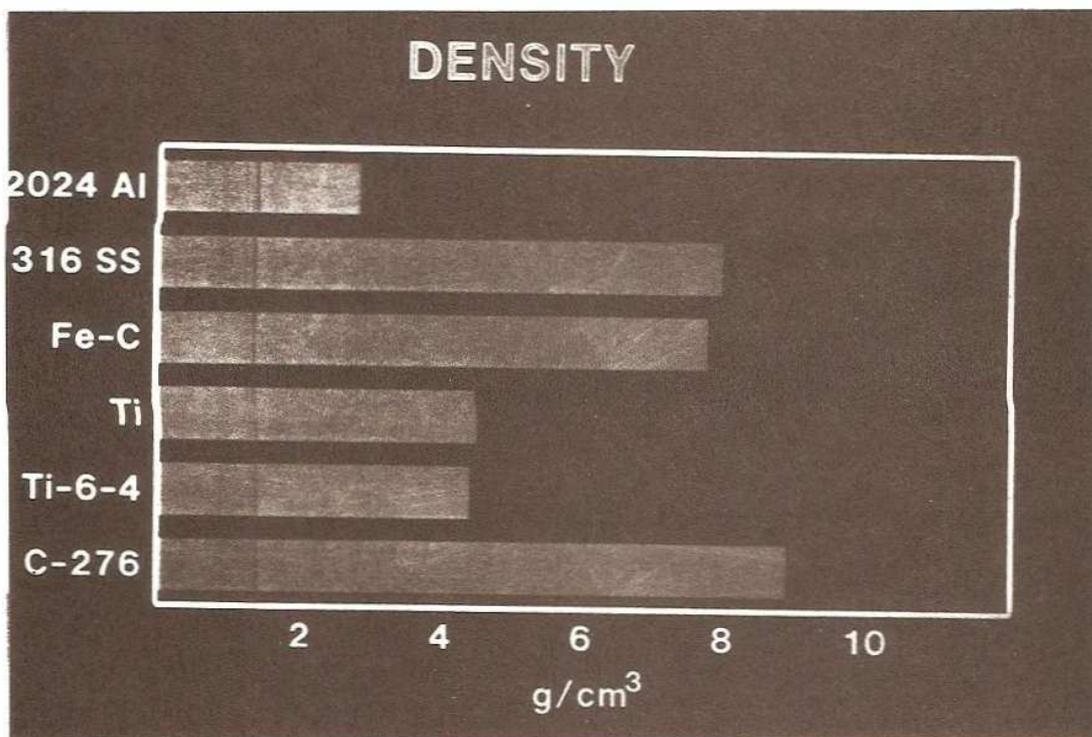


Fig. 6

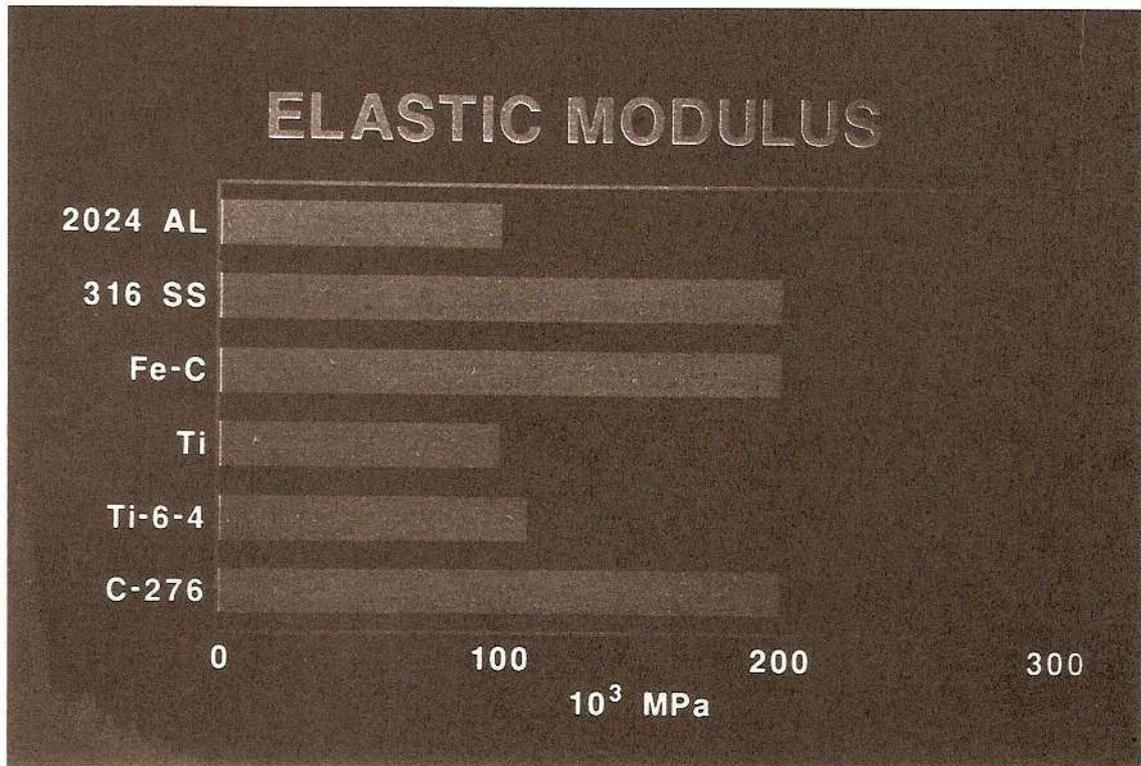


Fig. 7

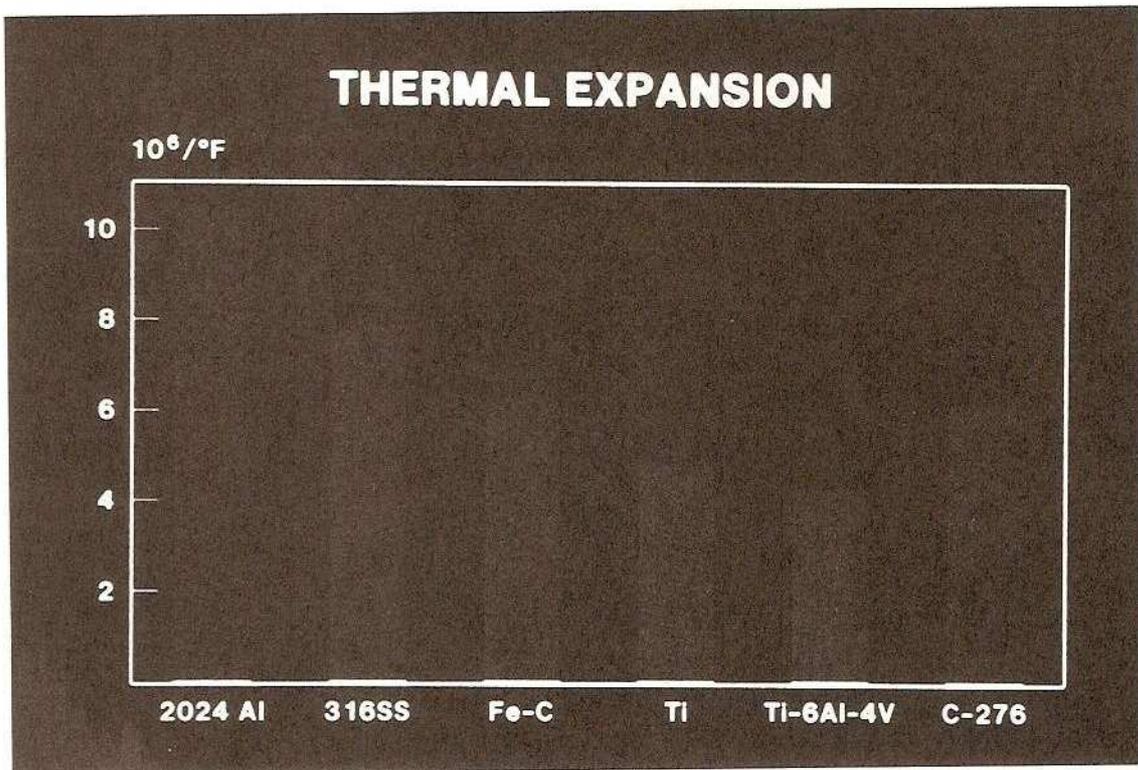


Fig. 8

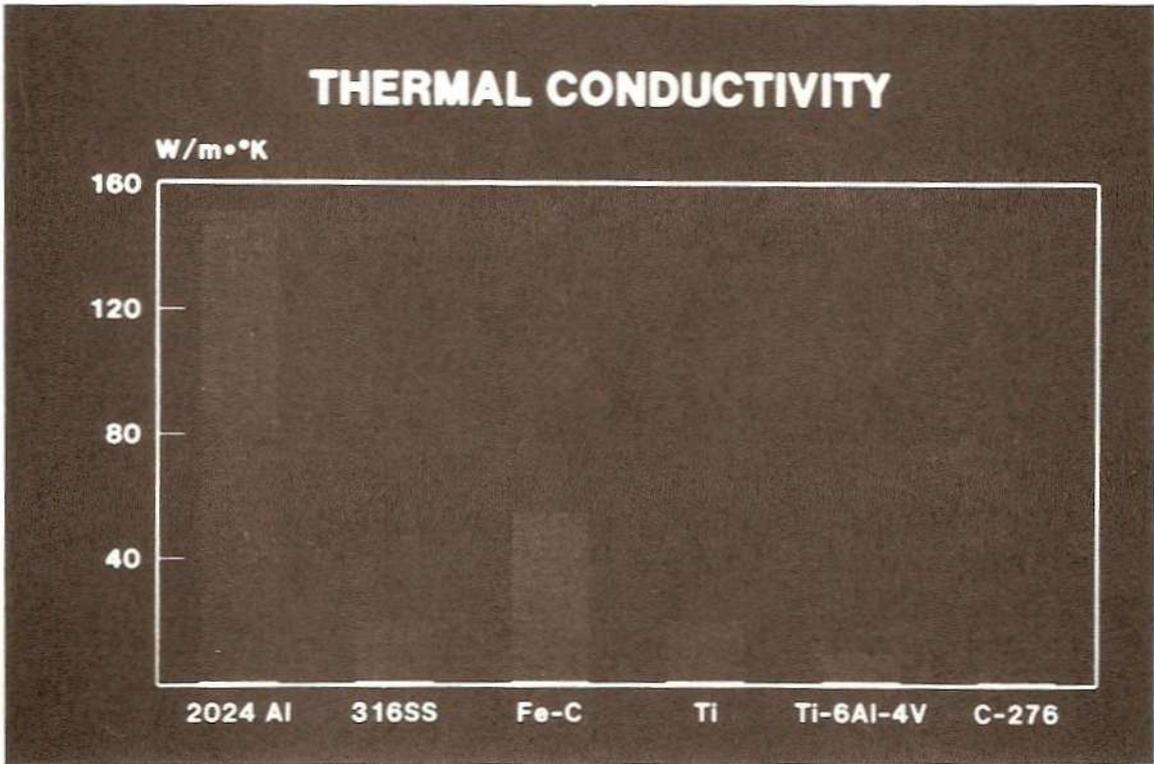


Fig. 9

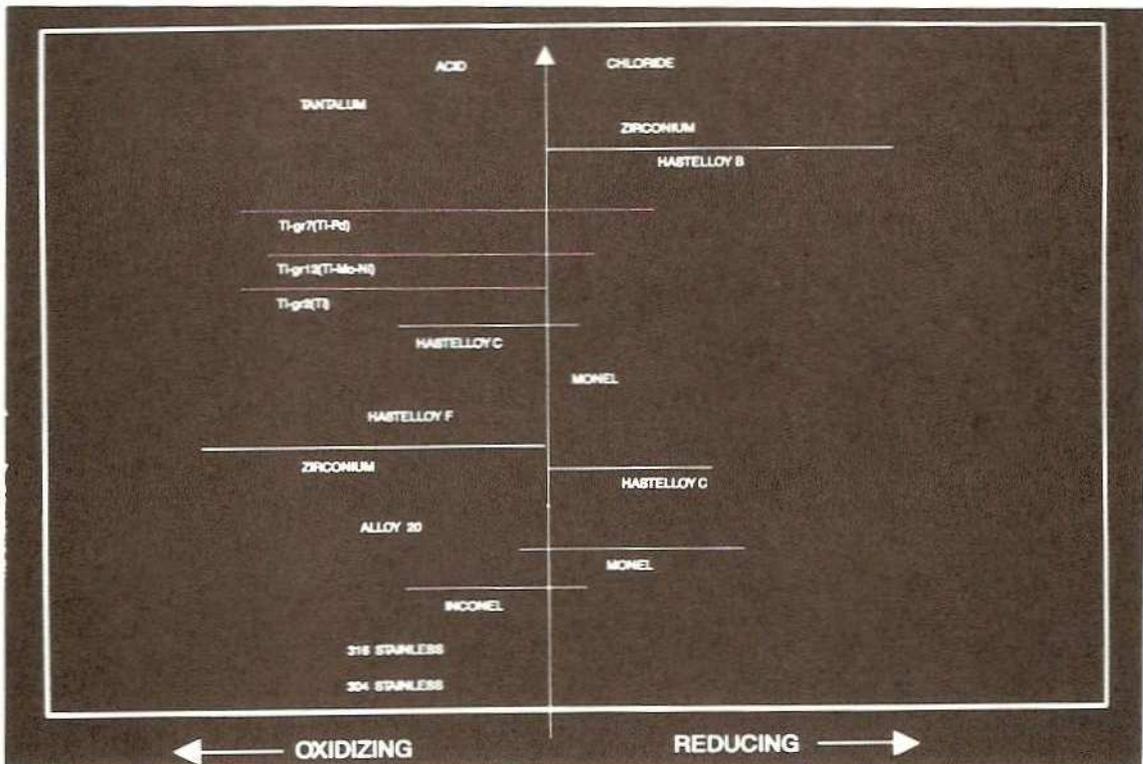


Fig. 10

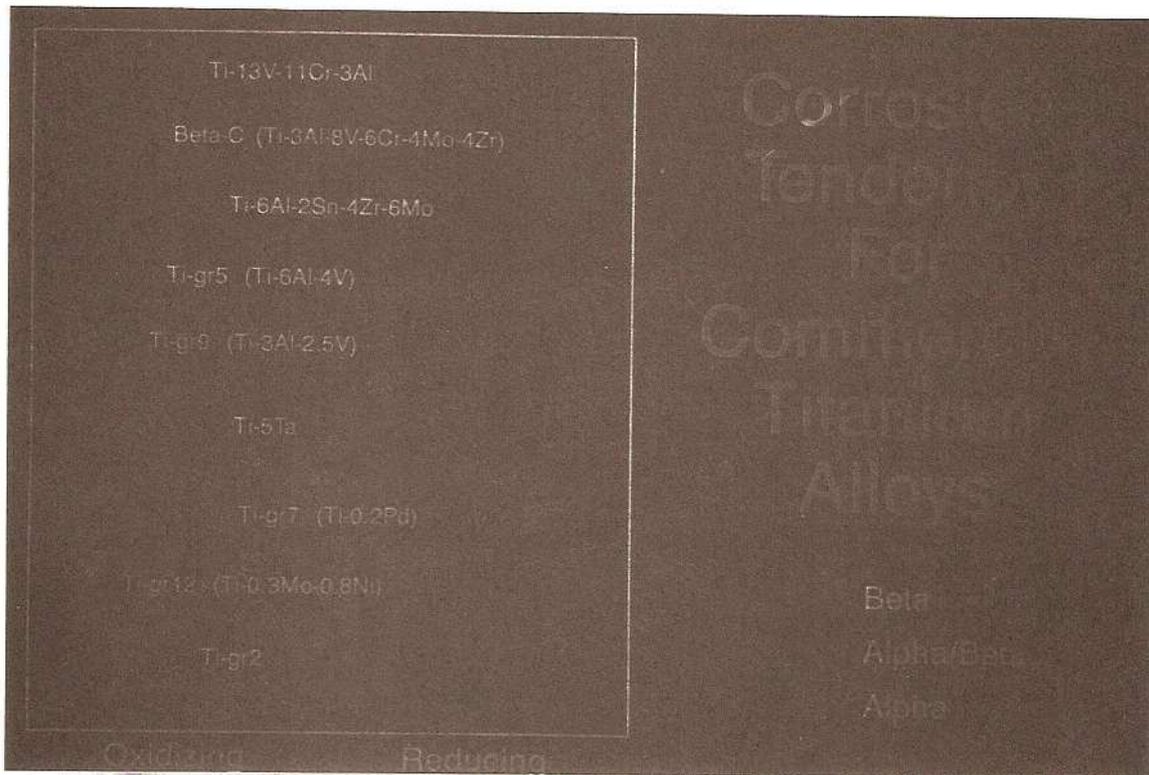


Fig. 11

Titanium Alloy Properties

	CP Titanium	Ti-3Al-2.5V	Ti-6Al-4V	Ti-38-G-44
Density (Kg/m ³)	4511	4484	4428	4816
Strength, UTS (MPa)	344	620	896	860-1250
Strength, YS (MPa)	276	517	827	840-1200
Elastic Modulus (10 ⁵ MPa)	10.2	10.3	11.3	10.1
Thermal Expansion Coefficient (10 ⁻⁵ m/m/K)	8.6	--	7.56	9.72
Thermal Conductivity (W/mK)	16.44	3.07	3.07	11.3

Fig. 12

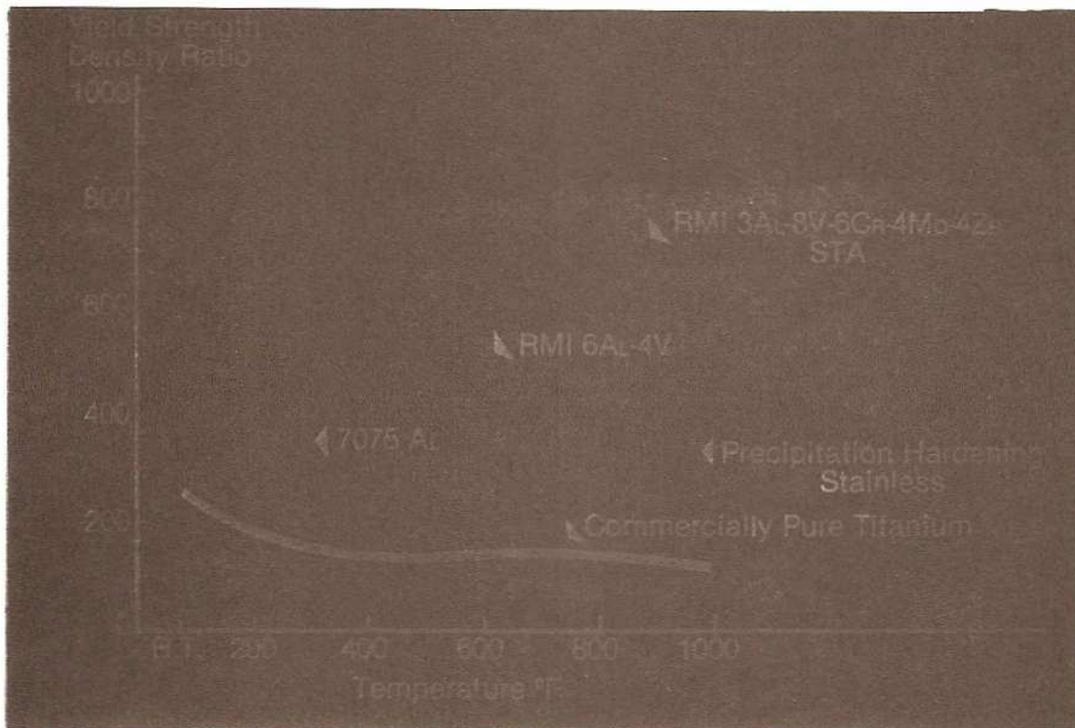


Fig. 13

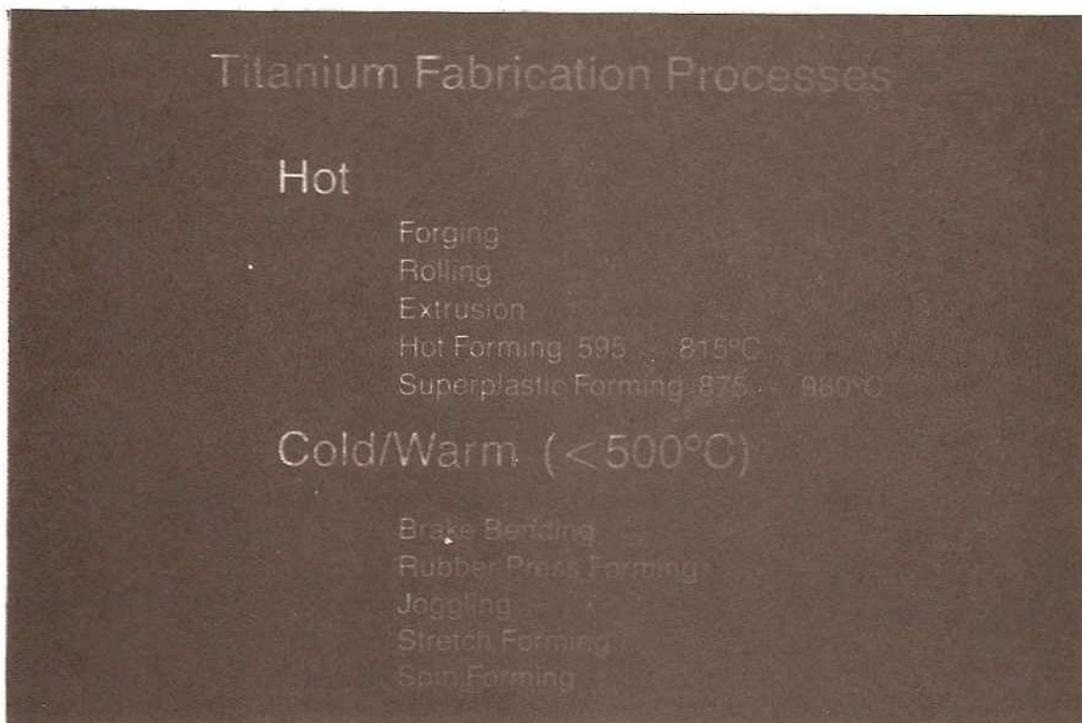


Fig. 14

Titanium Alloy Fabricating Properties

	CP Titanium	Ti-3Al-2.5V	Ti-6Al-4V	Ti-38V-6Zr
Anneal Temperature (°C)	650-760	650-760	705-790	890-815
Stress Relieve Temperature (°C)	480-595	540-650	480-650	705-760
Solution Temperature (°C)	NHT	925-950	955-970	815-925
Aging Temperature (°C)	NHT	480-595	480-595	450-595
Forging Temperature (°C)	870-1075	815-1150	815-1150	760-1150
Formability, Cold	2.0t	2.5t	5.0t	1.5t
Weldability	Excellent	Excellent	Good	Excellent
Machinability Rating (Steel = 1.0)	0.7	1.2	2.5	5.0

Fig. 15

Gas Turbines

High Specific Strength

High Specific Modulus

High Specific Low Cycle Fatigue

Low Thermal Expansion

Fig. 16

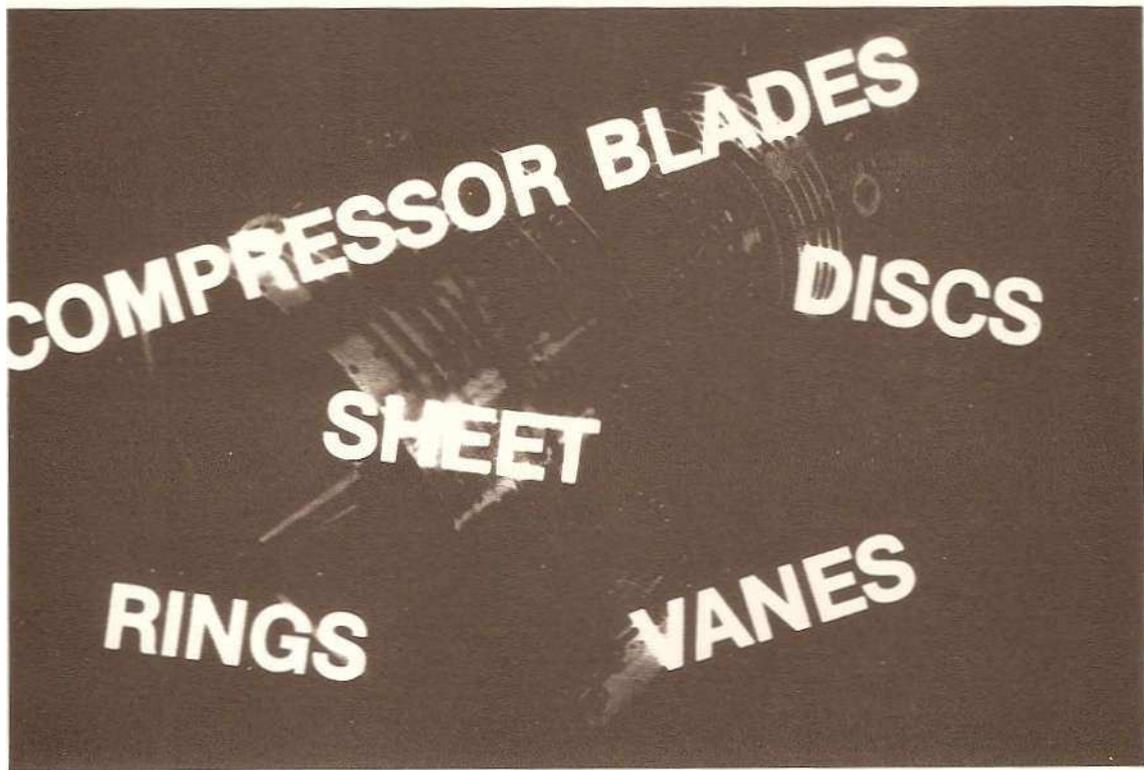


Fig. 17

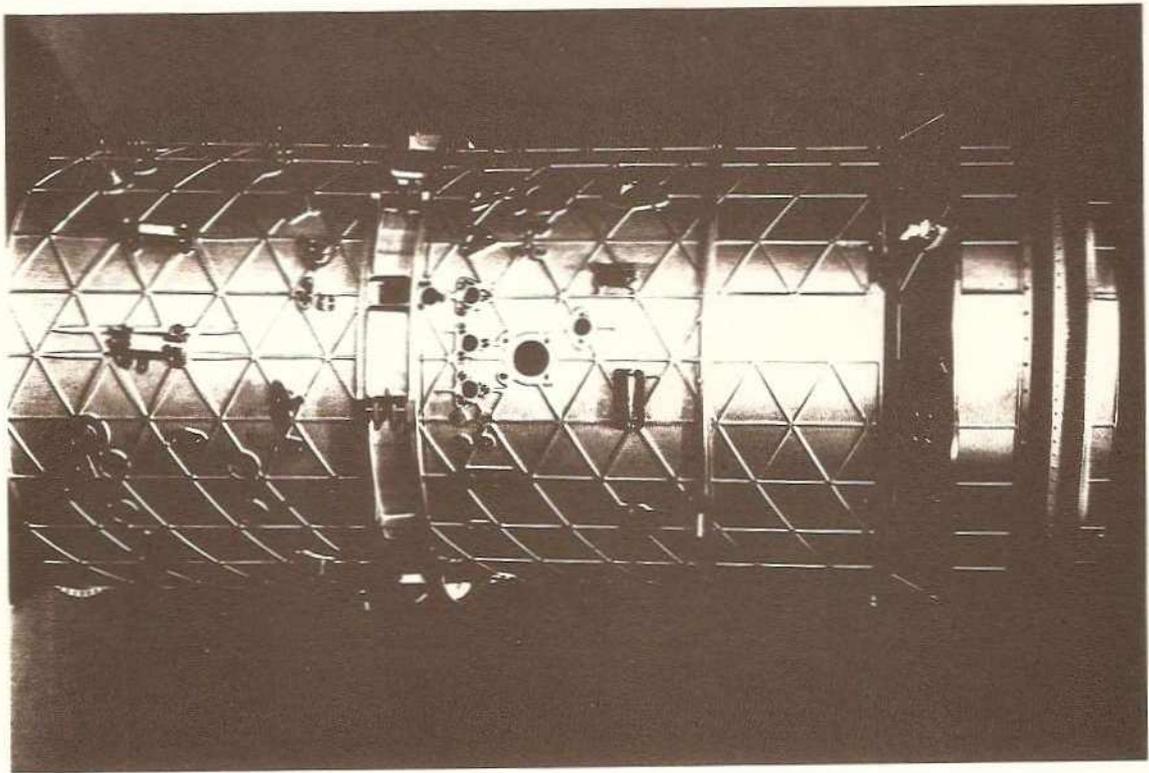


Fig. 18

Heat Exchangers

Corrosion Resistance

Erosion Resistance

Thermal Conductivity

Fig. 19

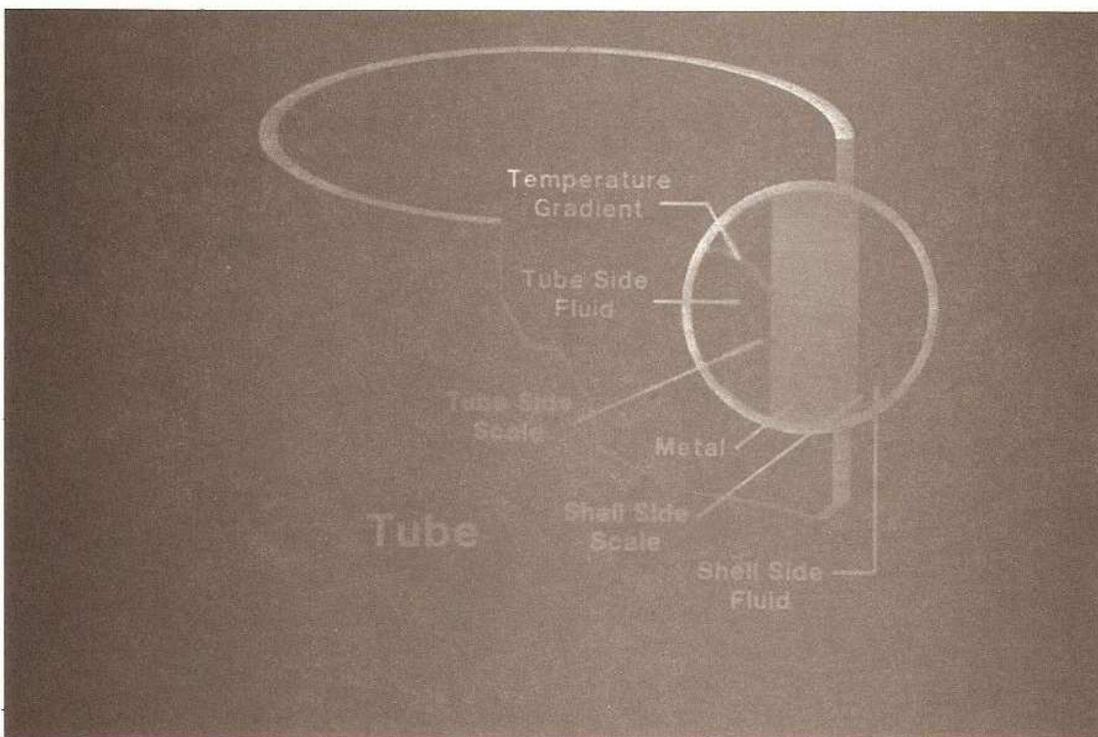


Fig. 20

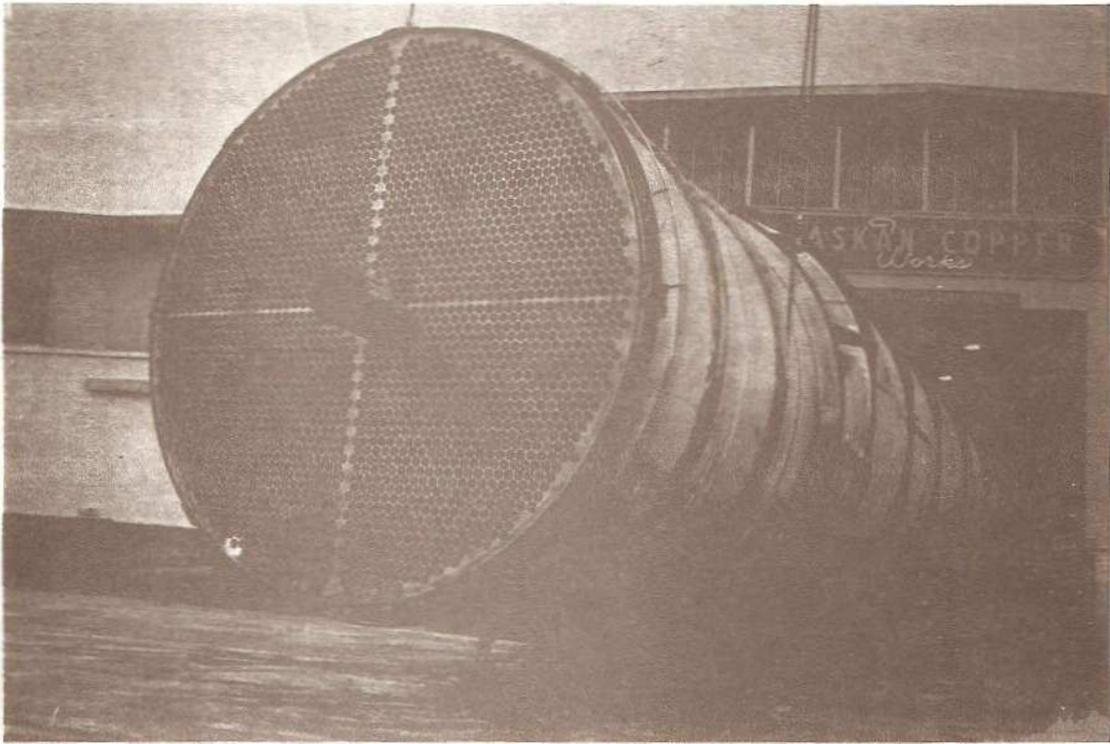


Fig. 21

Chemical Process Equipment

Corrosion Resistance

Fabrication Ease

Weldable

Fig. 22

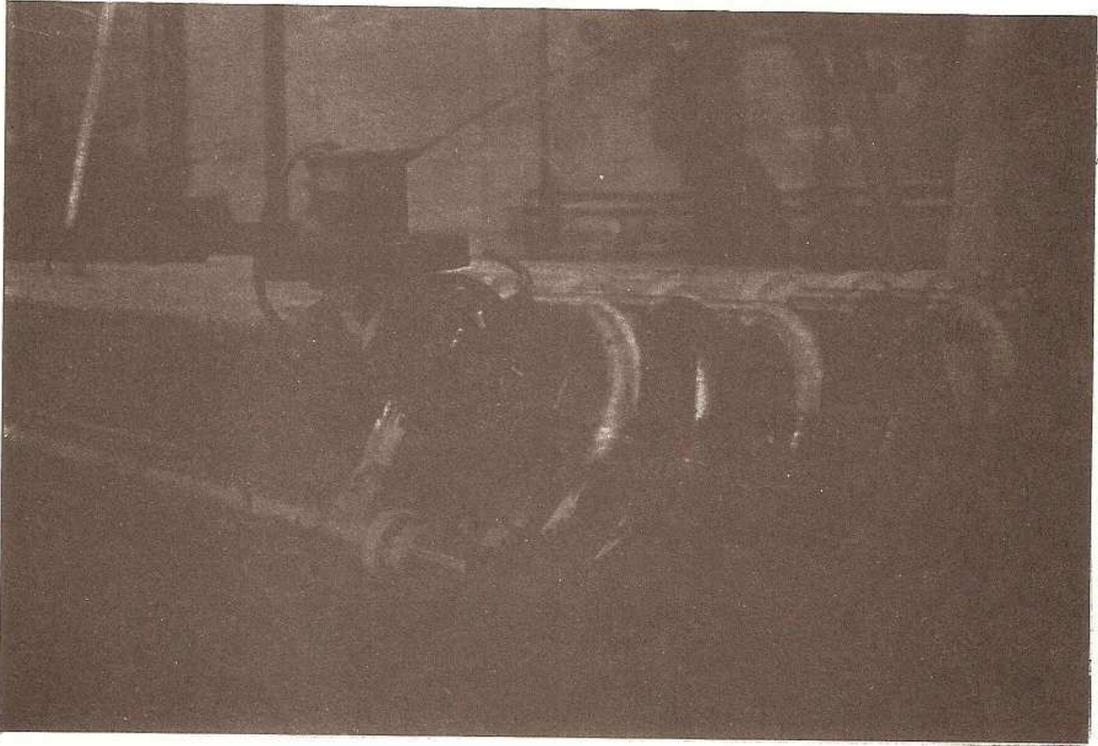


Fig. 23

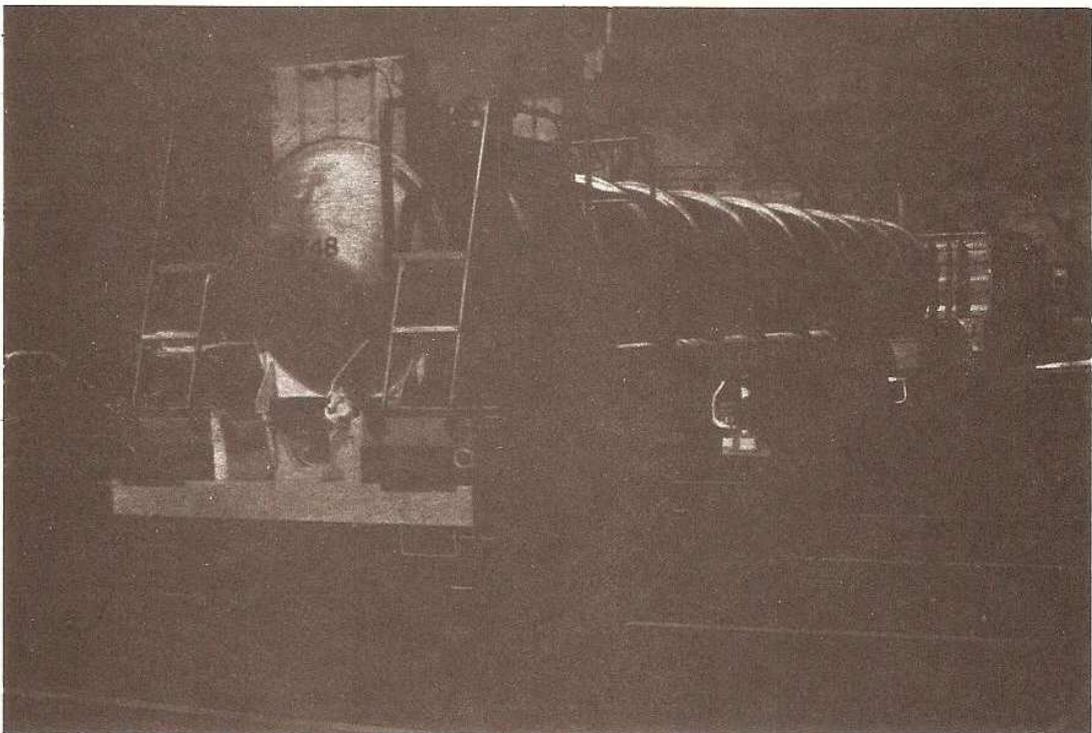


Fig. 24

Electrochemical Electrodes

Dimensionally Stable

Low Overpotential

Fig. 25

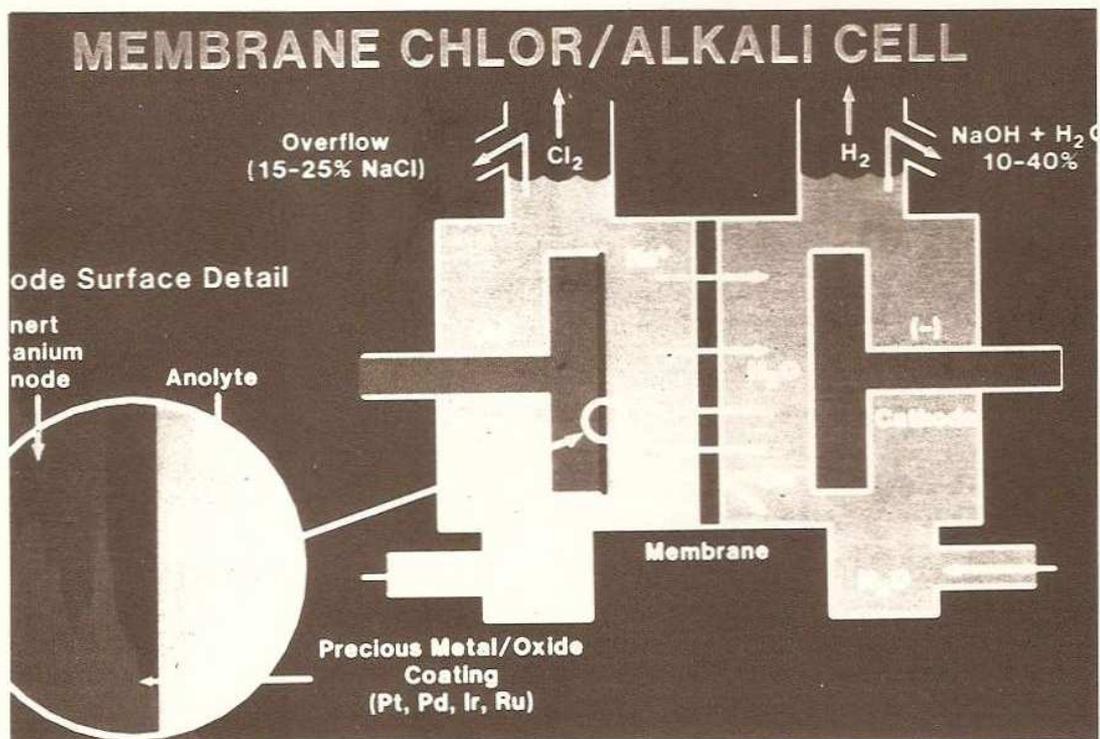


Fig. 26

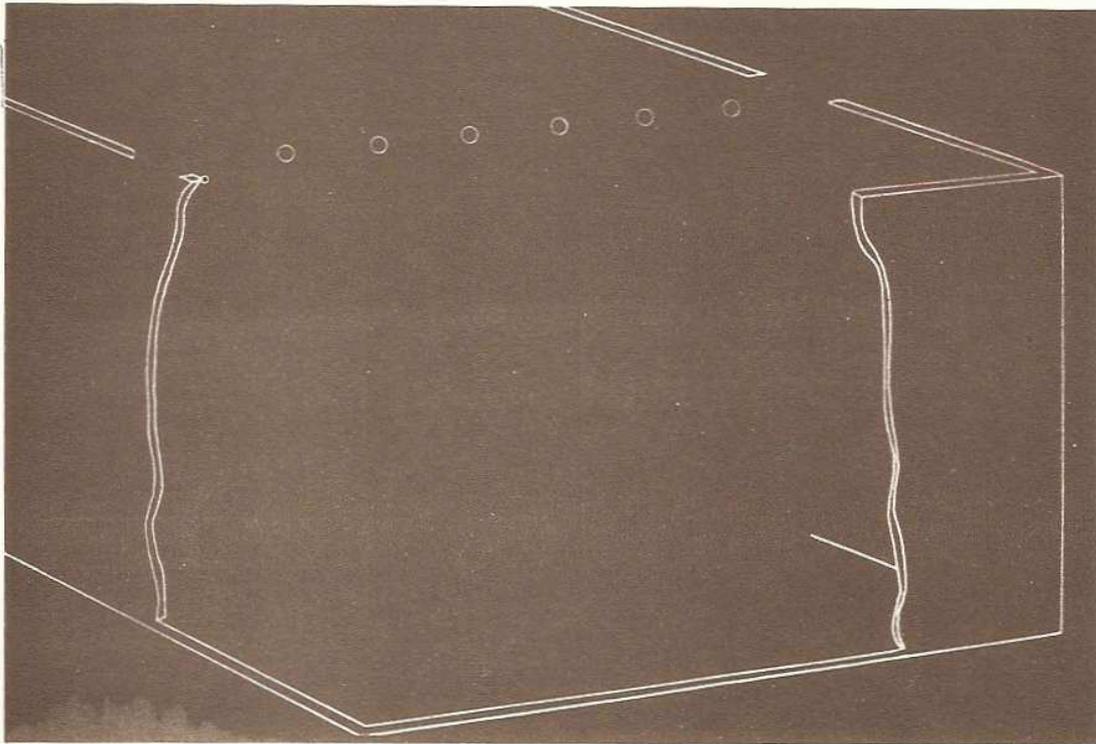


Fig. 27

Offshore Risers

Flexible

Corrosion Fatigue Resistance

Corrosion Resistance

Moderate Strength

Fig. 28

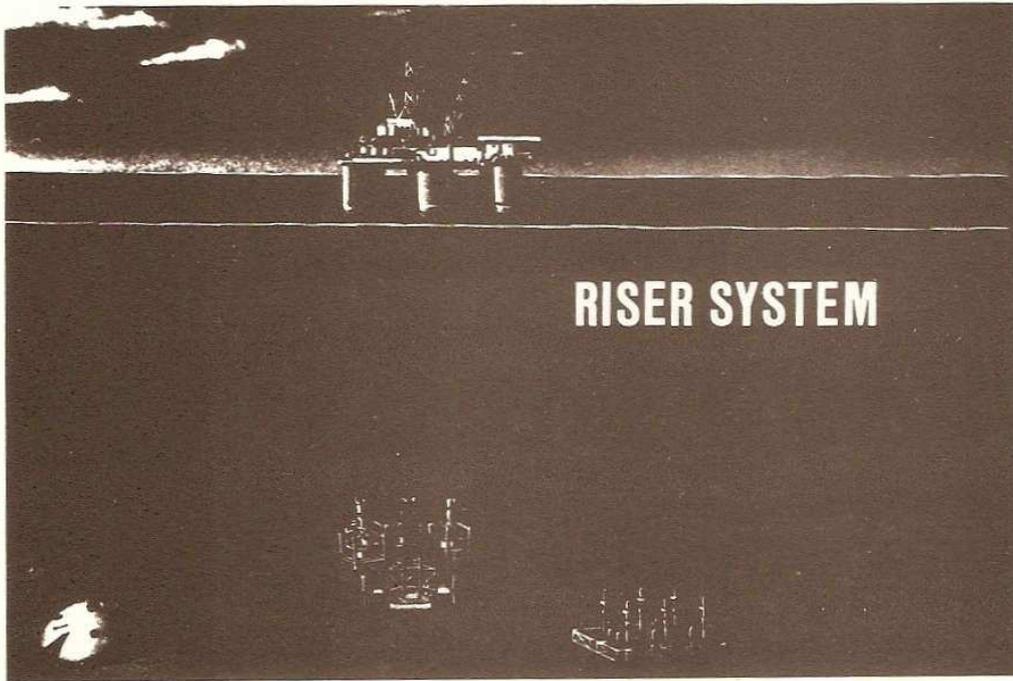


Fig. 29

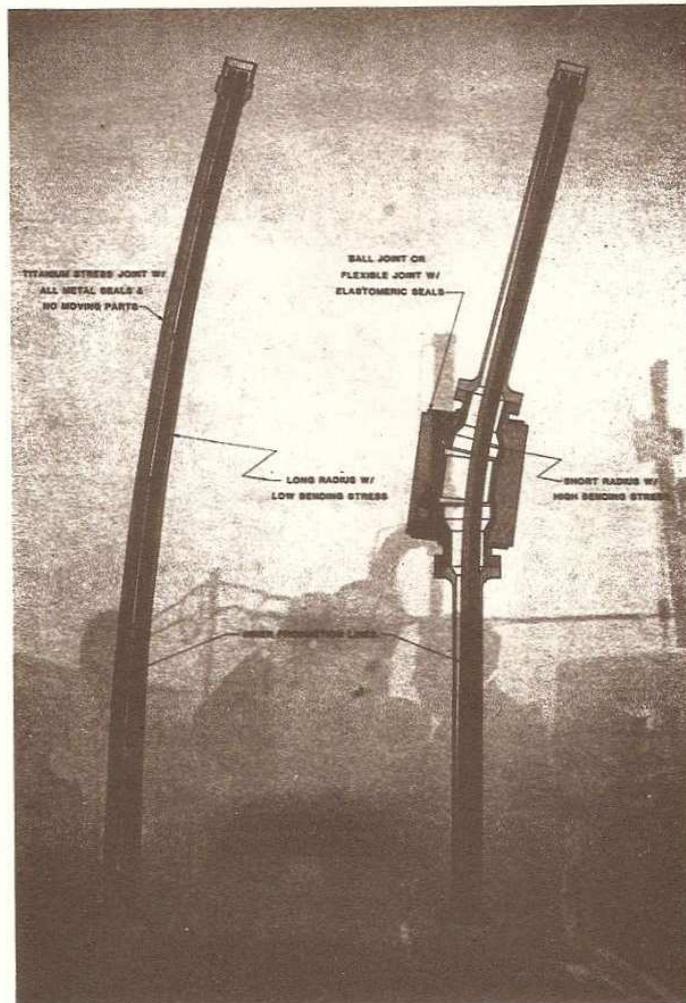


Fig. 30

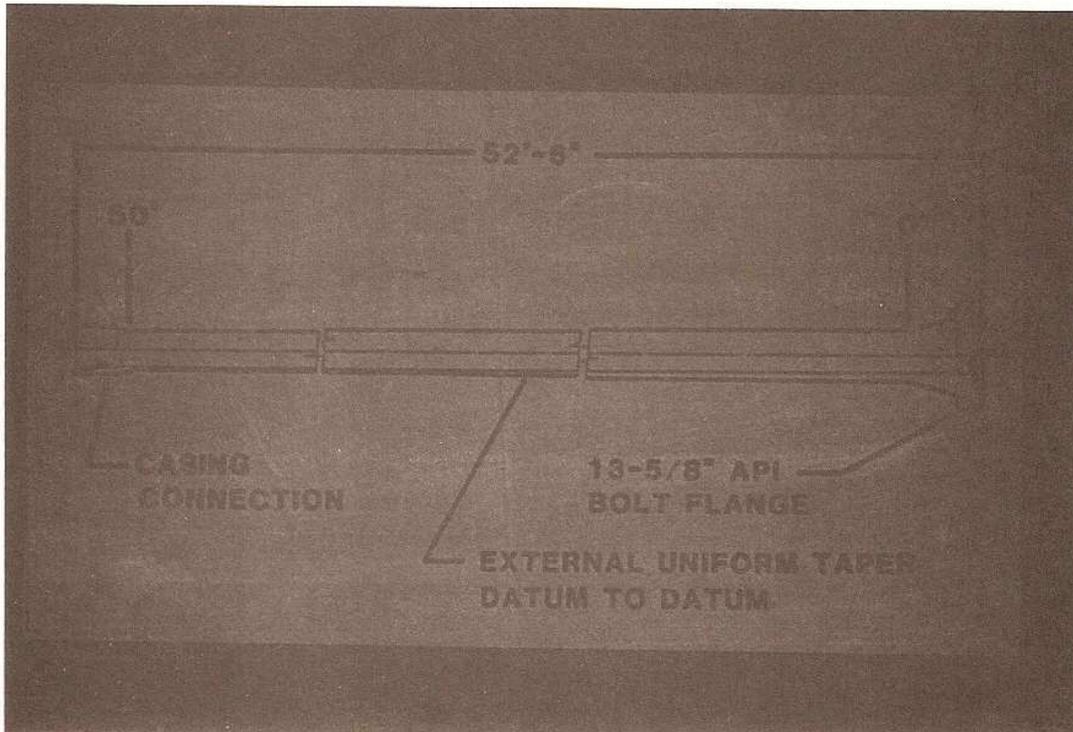


Fig. 31

Downhole Equipment

H₂S Corrosion Resistance

Heat Treatable

Moderate to High Strength

The image contains four lines of text centered on a dark background. The text is white and lists properties of downhole equipment: 'Downhole Equipment', 'H₂S Corrosion Resistance', 'Heat Treatable', and 'Moderate to High Strength'.

Fig. 32

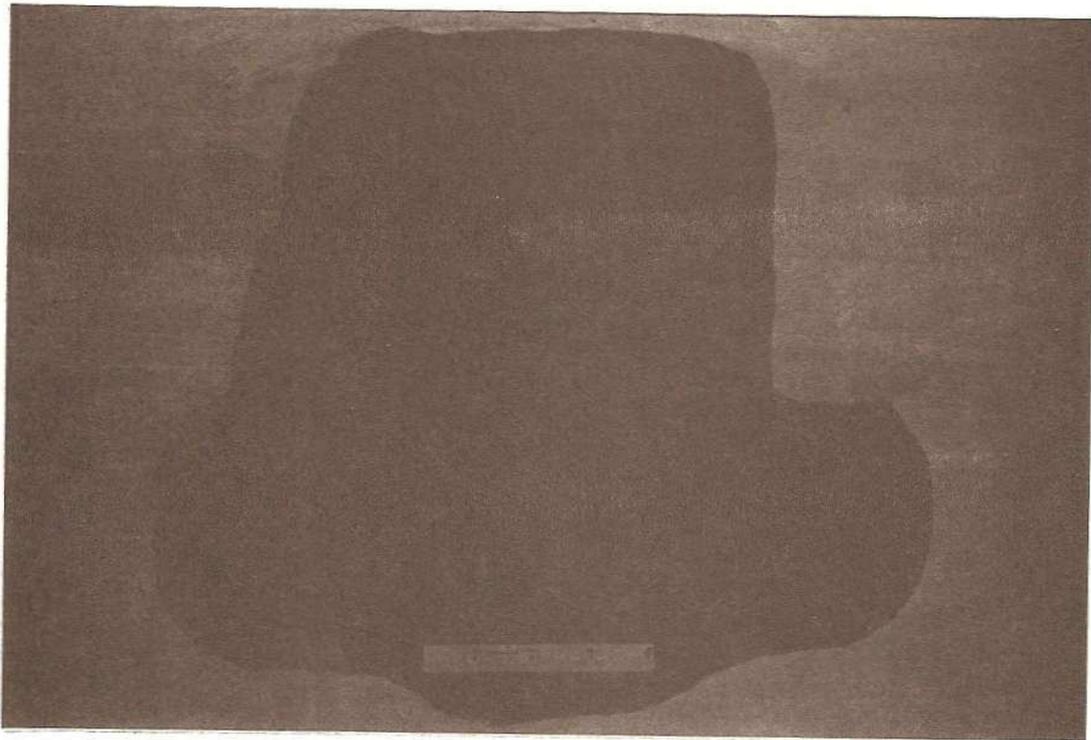


Fig. 33



Fig. 34

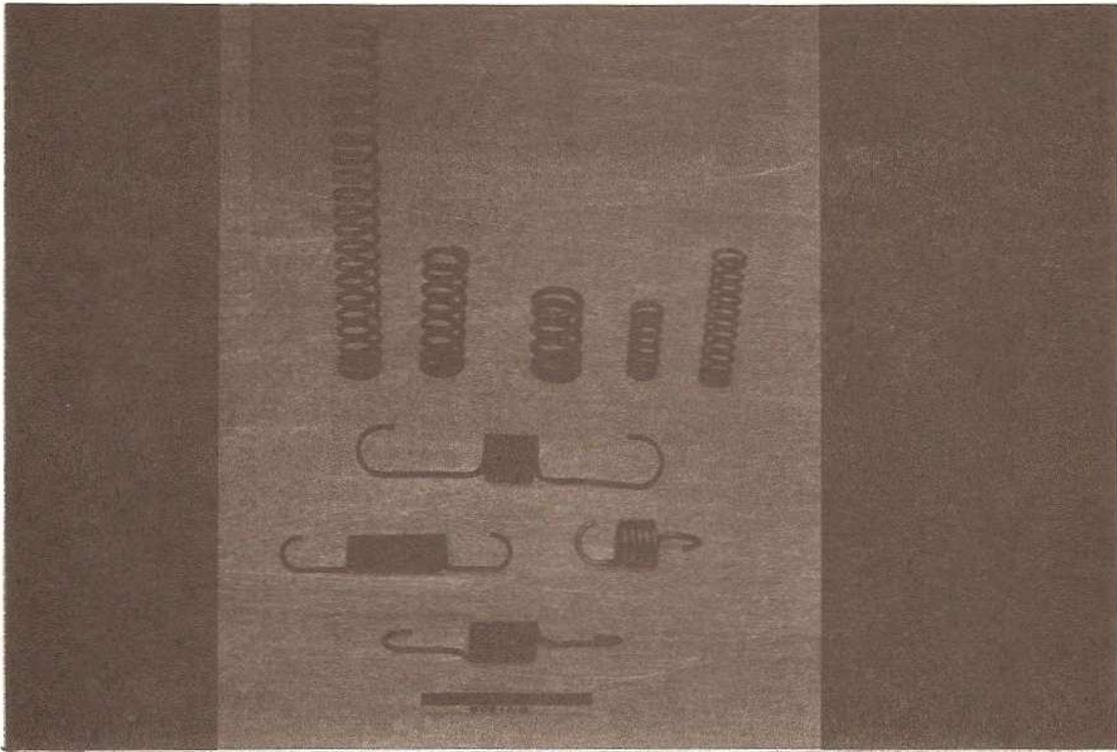


Fig. 35

Coil Spring Design

Stress, $\sigma = \frac{8PD}{\pi d^3} Kw$

Volume = $(\frac{\pi d^2}{4}) (\pi D) N$

Weight = Volume x P

Coils, $N = \frac{Gd^4}{8D^3R}$

G = Shear Modulus

R = Spring Rate

Fig. 36

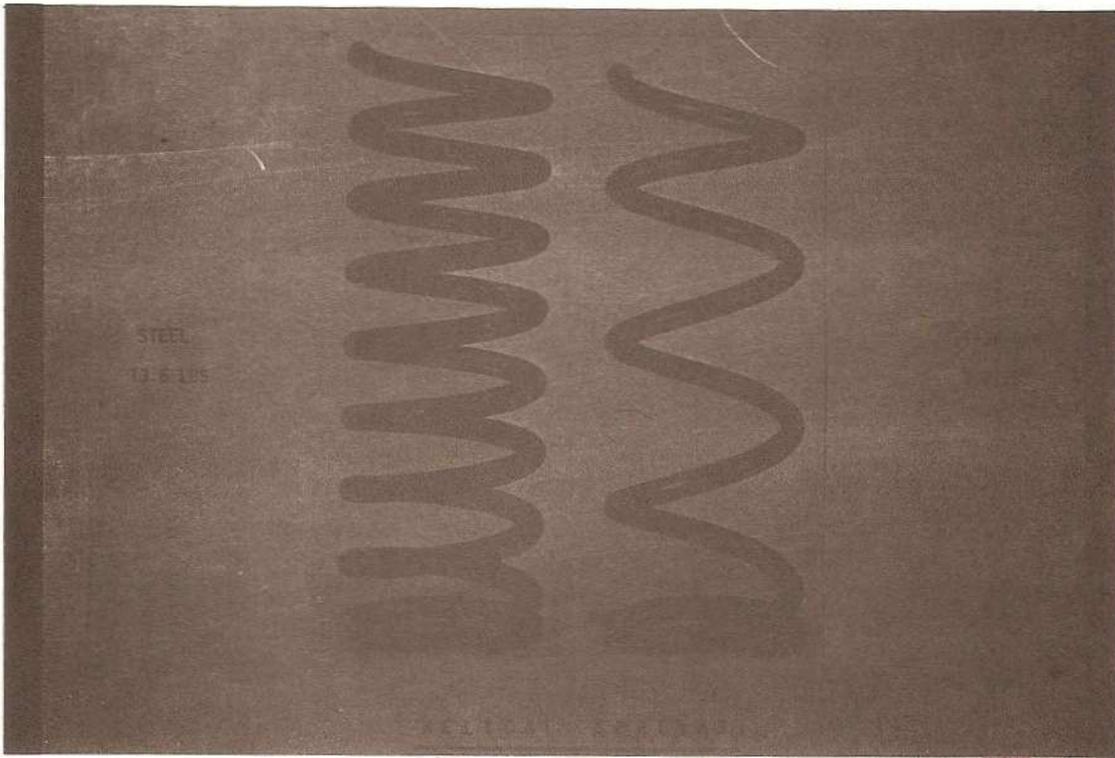


Fig. 37

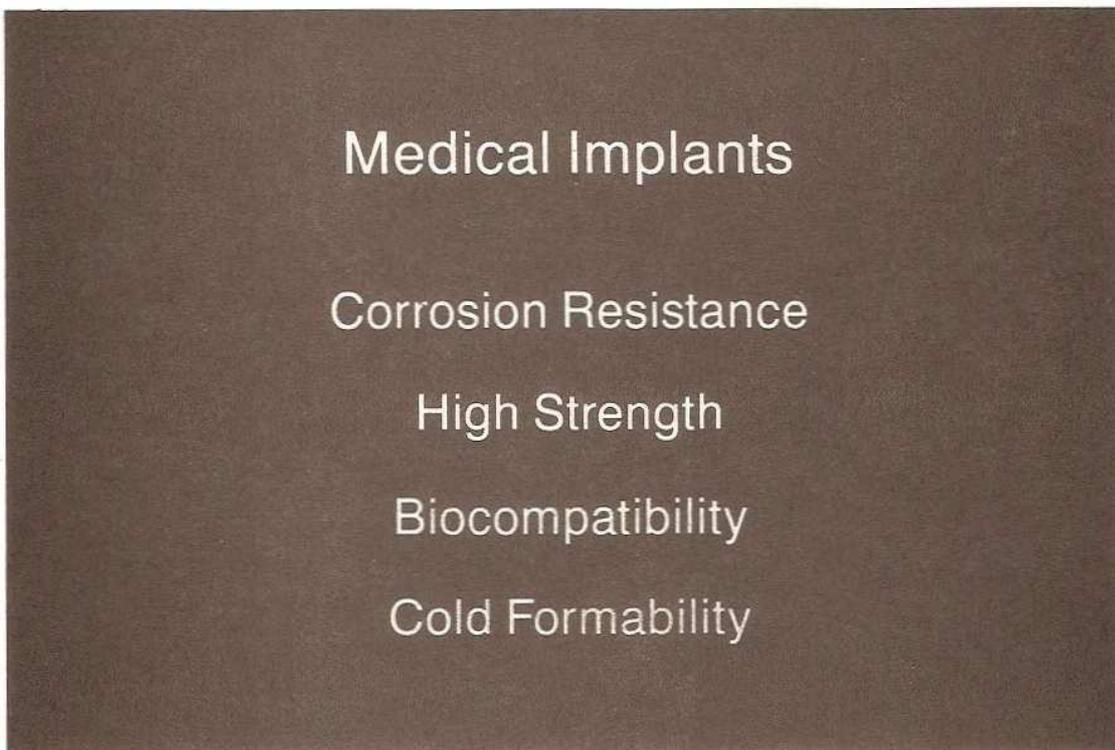


Fig. 38

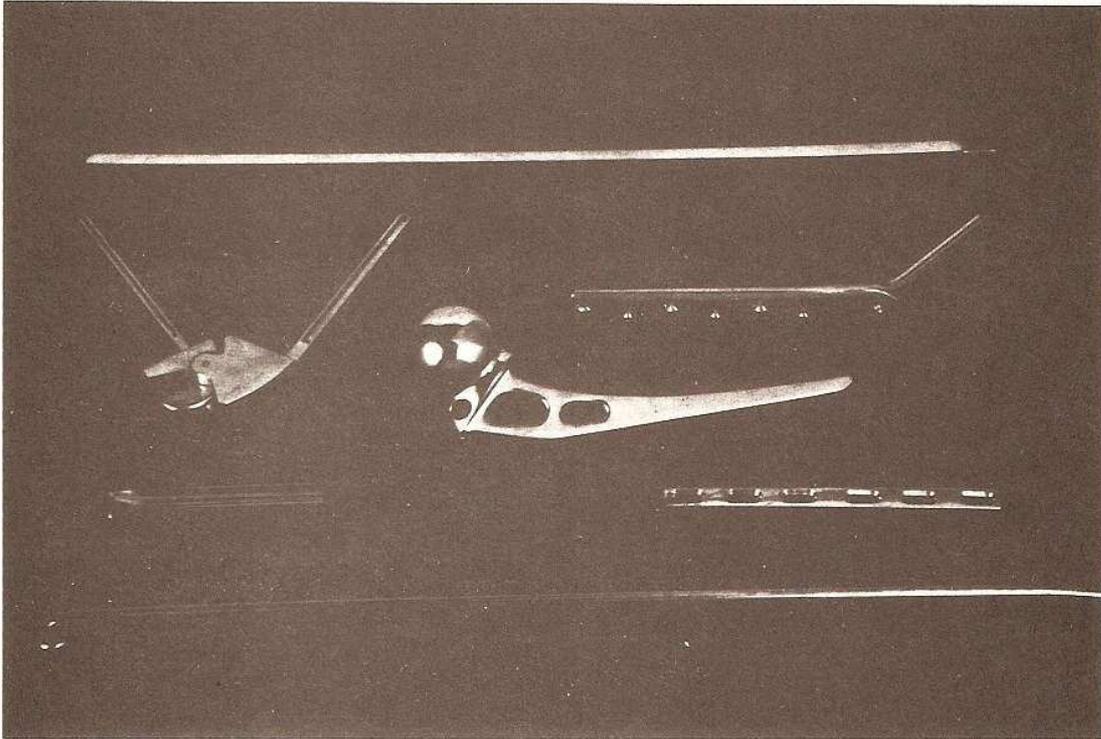


Fig. 39

Steam Turbines

Corrosion Fatigue Resistance

High Specific Strength

High Toughness

Fig. 40

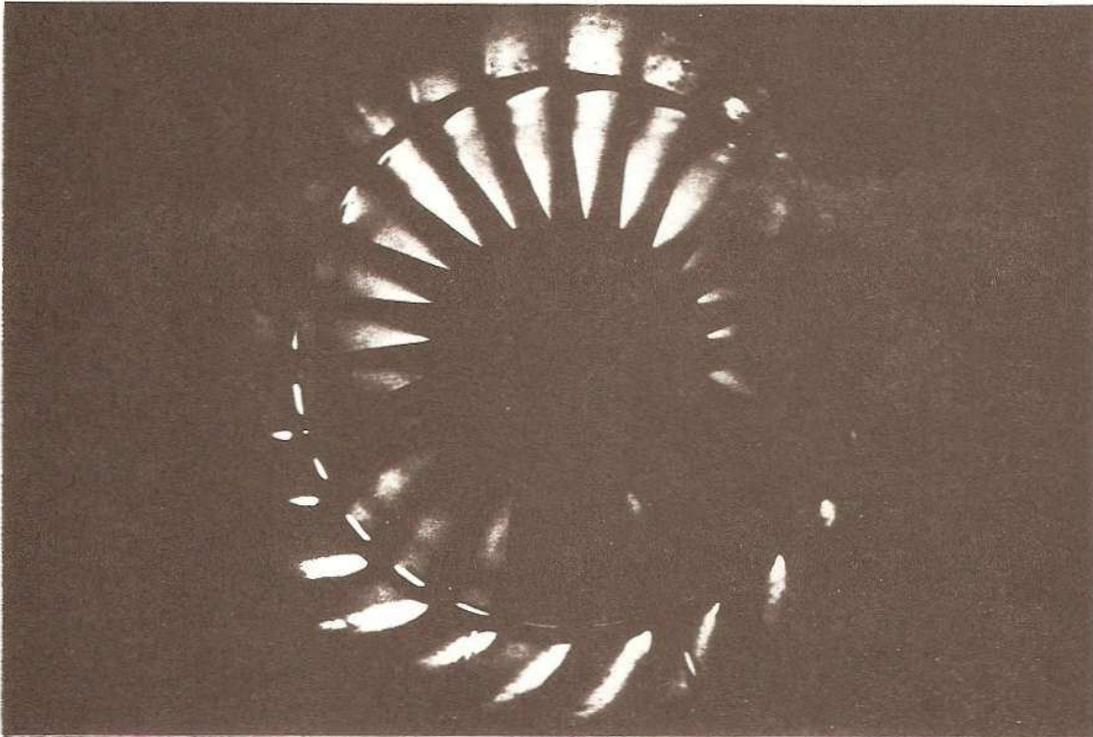


Fig. 41

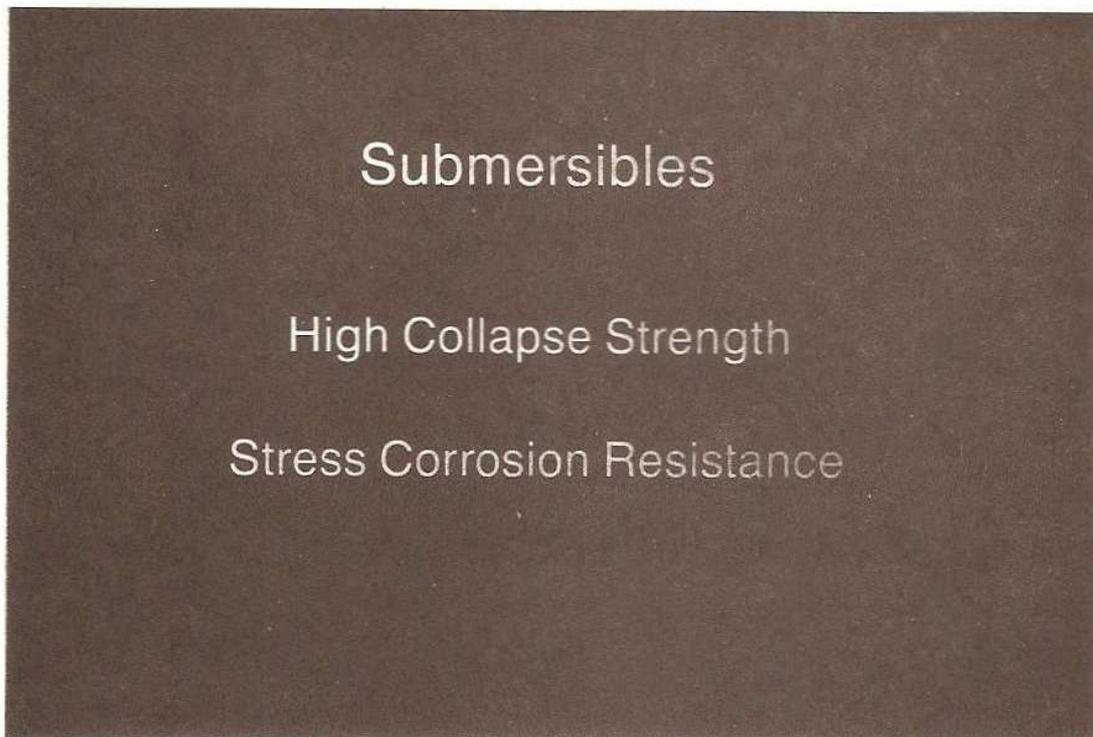


Fig. 42

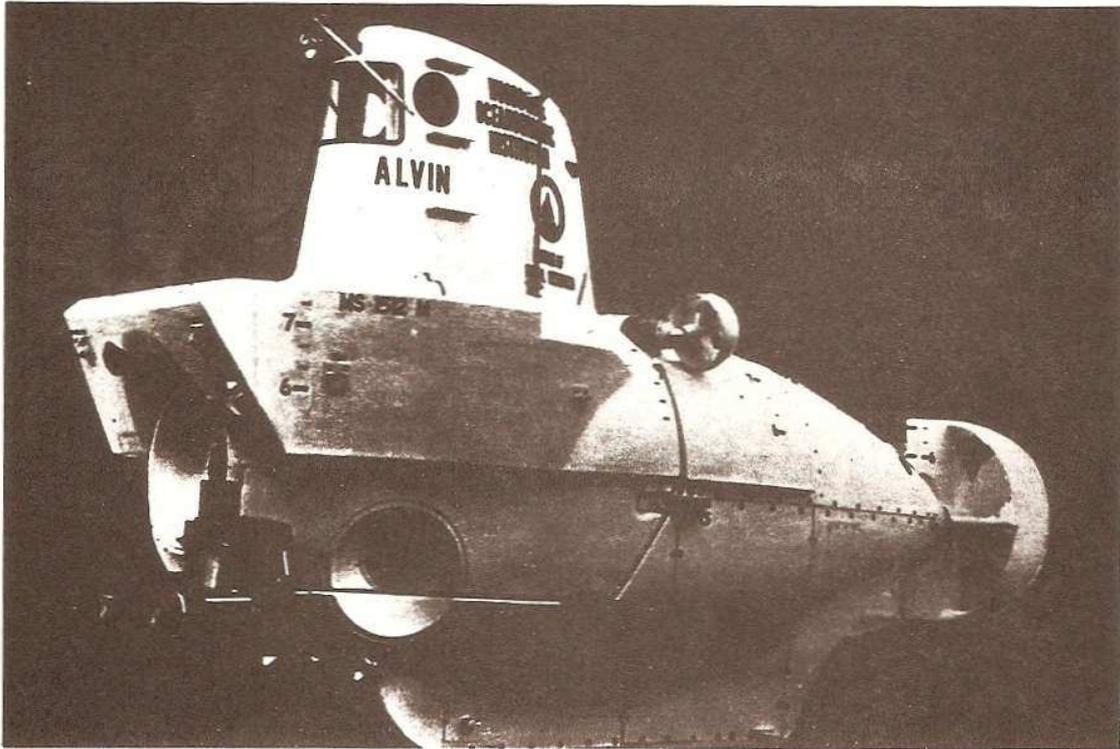


Fig. 43

Automotive Engines

Light Weight

High Strength

Automated Fabrication

Low Cost

Fig. 44

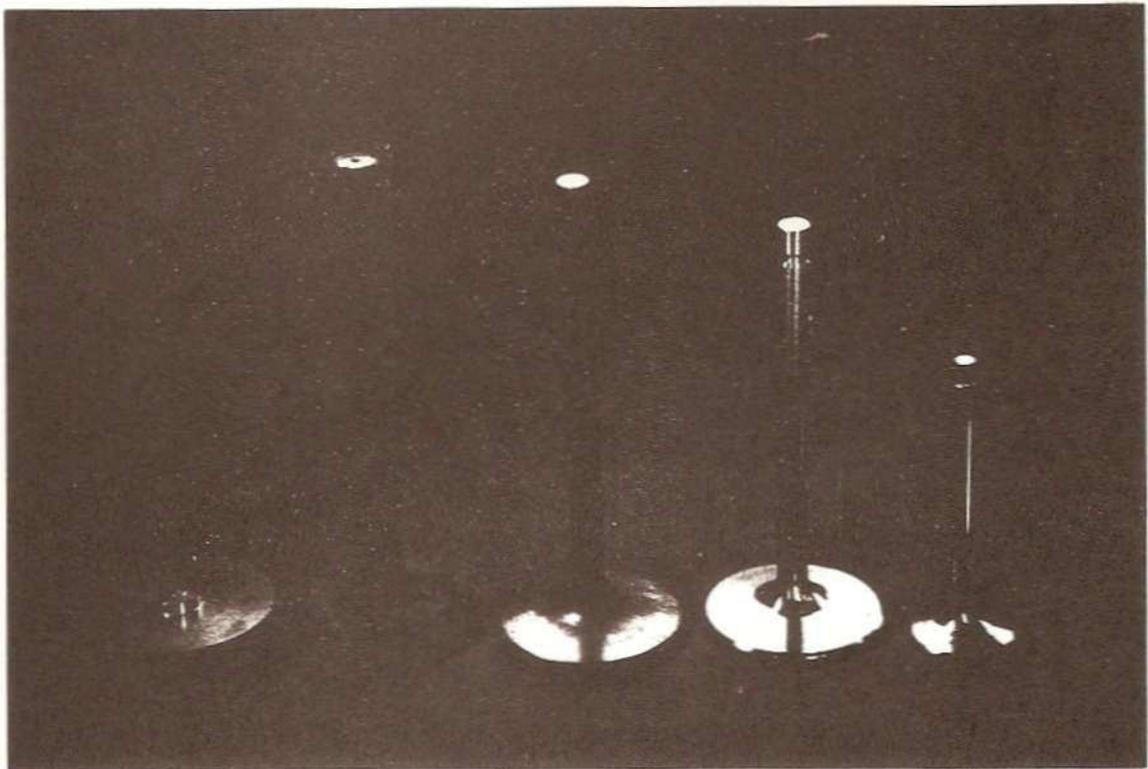


Fig. 45