

## **IL TITANIO NEI MATERIALI INNOVATIVI FUNZIONALI**

E. Olzi, D. Gelli - CNR-ITM - Via Bassini 15, Milano (Italy)

### **Premessa**

La Scienza dei Materiali è nata, fra l'altro, per mettere in condizioni i progettisti di operare senza essere strettamente vincolati ai materiali esistenti, ma di progettare al meglio, avendo demandato agli ingegneri dei materiali appunto il compito di elaborare i materiali idonei al raggiungimento delle più convenienti caratteristiche dei manufatti finali.

Vediamo, tanto per chiarire il concetto, di portare un esempio di come dovrebbe instaurarsi il dialogo fra progettista e fornitore nel caso, abbastanza banale, di un progettista che debba servirsi di un tubo metallico in grado di sopportare una certa pressione al suo interno.

L'esempio si riferisce quindi a materiali strutturali.

Il progettista che opera in maniera tradizionale va a leggere su certe tabelle i valori delle caratteristiche meccaniche (solitamente statiche) e, applicando un convenzionale coefficiente di sicurezza, dimensiona il particolare in base a tali valori. Se però esamina un poco più a fondo il problema, considera che i dati delle tabelle si riferiscono in genere alla direzione longitudinale mentre le principali sollecitazioni sono radiali e tangenziali (il materiale, come si dice, "è più sollecitato sul trasverso"). E,

magari si tratta di tubo estruso o trafilato, la cui microstruttura é fibrosa, con andamento delle fibre strutturali ovviamente assiale e quindi con resistenza meccanica radiale e tangenziale, sensibilmente ridotta rispetto a quella longitudinale.

A questo punto si pongono al progettista due alternative.

La prima è di allargare le braccia e incrementare ulteriormente il coefficiente di sicurezza (incrementando quindi i costi: immediati e, ciò che spesso è peggio, quelli proiettati).

La seconda è di rivolgersi al proprio fornitore chiedendogli, p. es., se non sia possibile avere dei tubi con la fibrosità ad andamento elicoidale anziché assiale. Se la risposta é negativa e il "problema peso" é critico, il nostro progettista può insistere, chiedendogli se non sia possibile pensare ad un rinforzo della matrice metallica mediante dispersoidi o fibre eterogenee opportunamente in essa disposte. Se poi le condizioni di lavoro lo consentono, non gli nasconde che la sua mente già si sta rivolgendo al possibile impiego di materie plastiche rinforzate.

Starà allora al fornitore di tubi metallici vedere, con il suo ingegnere dei materiali, se sussistono le condizioni tecniche e di mercato che gli consentano di raccogliere la sfida.

Questo per dire come il produttore del materiale possa venire coinvolto nel processo progettuale.

Va subito specificato che la progettazione di strutture è solo un aspetto del problema, ossia quello relativo ai materiali strutturali. L'altro aspetto, che sta via via assumendo una rilevanza sempre maggiore, è quello relativo ai materiali così detti "funzionali", ossia applicati in funzione di loro particolari proprietà chimico fisiche per problemi ben definiti.

Storicamente, i primi materiali innovativi sviluppati sono stati quelli strutturali, quali ad esempio il cemento armato, il poliestere rinforzato con fibre di vetro, o nel campo dei materiali metallici, le superleghe di nichel sinterizzate e rinforzate per dispersione nonché altri materiali, fra cui meritano particolare interesse le leghe di titanio.

I materiali innovativi funzionali sono stati sviluppati ed applicati in periodi più recenti; fra essi sono da annoverarsi, ad es., i semiconduttori, i materiali getter ed altri meno noti, fra i quali i superconduttori, i materiali a memoria di forma e molti altri.

Ci limiteremo qui a riportare alcuni esempi relativi a materiali innovativi funzionanti contenenti titanio, in quanto i materiali strutturali della famiglia vengono già trattati in altri lavori in questo Convegno. Gli esempi scelti non esauriscono certo l'elenco delle applicazioni del titanio nei materiali funzionali, ma rappresentano alcuni casi forse meno noti che può essere utile aver presenti.

### **Materiali a memoria di forma**

La famiglia più importante di tali materiali è costituita da alcune leghe NiTi a determinate composizioni.

Questi materiali possiedono due caratteristiche che li rendono unici per il loro comportamento e le loro possibilità di applicazione: il recupero di una forma precedentemente "impressa in memoria", che avviene ad una certa temperatura, ed un comportamento pseudoelastico, che viene impropriamente definito superelasticità. Per spiegare con sufficiente chiarezza cosa ciò significa, tralasciando di parlare delle trasformazioni martensitiche alla base del processo, sarà opportuno fare un esempio: sarebbe possibile ottenere un filo metallico che, ad es., a 20°C ha forma rettilinea; innalzando la temperatura, ad es. a 40°C, questo filo assume spontaneamente la forma di una molta elicoidale; a tale temperatura la molla che si ottiene può essere tirata ed allungata con eccezionali caratteristiche di apparente deformabilità elastica, ma caratterizzata però da uno sforzo costante rispetto alla deformazione. Un siffatto materiale ha possibilità di impiego praticamente illimitate; l'unico limite è costituito dalla fantasia del progettista. Esistono attualmente due famiglie di tali materiali: una è costituita da leghe base rame (CuZnAl) ed una, già citata, a base di leghe NiTi senza o con aggiunte di altri elementi. Esistono già alcune applicazioni pratiche, soprattutto nel campo biomedicale, (come ad esempio le arcate per ortodonzia) ed un numero enorme di applicazioni possibili.

### **Materiali superconduttori**

L'impiego del titanio in tali materiali è limitato alle leghe NbTi, che

rappresentano però, a tuttoggi, in pratica l'unico materiale superconduttore impiegato per l'avvolgimento di magneti superconduttori.

In questo caso le proprietà caratteristiche di questi materiali sono tre: l'assenza di resistenza elettrica, l'effetto Meissner e l'effetto Josephson.

Vediamo di spiegare con alcuni esempi la ricaduta tecnologica possibile di queste tre caratteristiche.

L'assenza di resistenza elettrica potrebbe permettere intanto la possibilità di realizzare elettrodotti di lunghezza illimitata senza pagare il prezzo energetico della dissipazione termica; inoltre potrebbe permettere la realizzazione di elettromagneti capaci di generare campi magnetici elevatissimi praticamente gratuiti (una volta a regime), semplicemente cortocircuitando gli estremi dell'elettromagnete; in tal caso, la corrente elettrica, non essendovi la resistenza elettrica, potrebbe circolare per tempo illimitato nel circuito senza dissipazione. Le applicazioni attuali sono principalmente nelle grandi macchine acceleratrici per lo studio della fisica delle particelle e, in campo ospedaliero, nella creazione di un campo magnetico continuo ed a geometria ben definita per la risonanza magnetica nucleare "imaging" per scopo diagnostico.

L'effetto Meissner consiste invece nel fatto che, nello stato di superconduttività, i materiali superconduttori divengono dei diamagnetici perfetti, ossia, non si lasciano attraversare, almeno fino ad un certo valore del campo, dal flusso magnetico; si propone il loro impiego, ad es., nella realizzazione di schermi elettromagnetici e nel campo della levitazione magnetica.

L'effetto Josephson consiste invece nel fatto che coppie di elettroni possono passare da un superconduttore ad un altro attraverso un isolante per effetto tunnel; il fenomeno viene però fortemente influenzato dalla presenza di campi magnetici anche debolissimi. Tale proprietà permette di realizzare dispositivi elettronici molto sofisticati che possono trovare applicazioni nel campo dei sensori magnetici, nei rivelatori ad infrarosso ed in moltissimi altri casi.

Fra i materiali superconduttori di uso pratico, oltre alla citata lega NbTi, sono da annoverarsi alcuni intermetallici fra cui il più noto è Nb<sub>3</sub>Sn, e, recentemente alcuni materiali ceramici della famiglia delle perovskiti.

Il lato negativo nell'applicazione pratica dei superconduttori è la

bassissima temperatura di esercizio (4.2K, temperatura di ebollizione dell'elio liquido), inconveniente che però è stato recentemente molto ridimensionato dalla recente scoperta dei superconduttori ceramici, che hanno permesso di avere il fenomeno della superconduttività a temperature notevolmente superiori al punto di ebollizione dell'azoto liquido (77K), anche se molta strada deve ancora essere fatta per rendere possibili delle applicazioni pratiche, almeno su larga scala.

### **Materiali getter**

E' nota a tutti la reattività del titanio nei confronti dei gas in generale e dell'ossigeno in particolare. Ciò permette di considerare il titanio ed alcune sue leghe quali materiali utilizzabili nella produzione e nella correzione del vuoto, ossia dei materiali "getter".

Tali materiali mostrano la proprietà di assorbire enormi quantità di gas, ben superiori allo stesso volume degli stessi gas liquefatti, in determinate condizioni di temperatura e pressione. Rappresentanti della famiglia sono, oltre al titanio ed ad alcune sue leghe, tutta una serie di composti intermetallici. Senza volerci dilungare sulle notevolissime applicazioni pratiche attuali o future, quali ad esempio la possibilità di ottenere un buon vuoto senza la necessità di utilizzare componenti meccanici, basterà ricordare esperimenti in corso volti a studiare la possibilità di intrappolare enormi quantità di idrogeno in opportuni "serbatoi" in grado di stoccare tale gas in grande quantità ed in condizioni di assoluta sicurezza, quali quelle richieste, ad es., nel caso di carburanti nel settore dell'autotrazione. Studi in tal senso sono in corso.

### **Materiali per l'elettrometallurgia**

In tale settore sono riportati molti esempi. Mi limiterò ad un solo caso relativo alla produzione di zinco elettrolitico.

La deposizione elettrolitica dello zinco viene effettuata da soluzioni solforiche e depurate ottenute dalla lisciviazione della blenda calcinata. Gli elettrodi impiegati sono l'alluminio al catodo ed il piombo all'anodo. Tale sistema però comporta un inquinamento da parte dello zinco prodotto a

causa della sovratensione sugli anodi. E' stato pertanto studiato e realizzato in impianti pilota l'impiego degli anodi in titanio che, dato il loro carattere chimico, non presentano tale inconveniente.

## **Leghe madri**

Leghe madri di Al-Ti ed Al-Ti-B in pani od in filo vengono correntemente impiegate per l'affinazione del grano nei formati di alluminio e sue leghe. Tale affinazione si rende necessaria per conferire al materiale prodotto migliori caratteristiche meccaniche e di lavorabilità.

## **Composti di titanio**

Titanati.

I titanati di metalli alcalino terrosi formano una famiglia di composti dotati di interessanti proprietà funzionali. La costante dielettrica, ad es., passa dal valore di 13 per  $MgTiO_3$  a valori dell'ordine delle decine di migliaia per soluzioni solide di  $SrTiO_3$  in  $BaTiO_3$ . Lo stesso titanato di bario ha una costante dielettrica di circa 10.000 anche in prossimità del punto di Curie ( $120^\circ C$ ).

Le proprietà dielettriche, inoltre, sono associate con uno stato polarizzato stabile, analogo allo stato polarizzato che, in campo magnetico, si ha nei magneti permanenti; è questa la ragione per cui i materiali in questione vengono anche definiti "materiali ferroelettrici".

Oltre alle proprietà dette sopra, il titanato di bario presenta proprietà piezoelettriche e pertanto viene oggi largamente impiegato come trasduttore, sia nella generazione che nella rivelazione delle vibrazioni meccaniche (e quindi acustiche). Esso presenta, rispetto al sale di Rochelle, una migliore stabilità termica e, rispetto al quarzo, una migliore resistenza meccanica ed una migliore attitudine ad assumere forme varie, anche complicate.

## **Esteri di titanio**

Prodotti nella reazione di  $TiCl_4$  con alcoli, come ad es.  $Ti(OC_nH_{2n+1})_4$ ,

sono usati come agenti impermeabilizzanti per una varietà di tessuti naturali e sintetici. Il Tetrabutile ed il Tetraisopropile idrolizzano in aria umida dando origine ad un rivestimento sottile, aderente e trasparente di ossido di titanio  $TiO_2$ .

Il Diacetato  $TiCl_2(O_2C_2H_3)_2$  è stato suggerito come ritardante alla fiamma per i tessuti a base di cellulosa.

L'Acetilacetato  $Ti(C_6H_8O_2)_2$  è invece stato suggerito come agente di cross-linking nelle lacche.

Aluri-alchili complessi contenenti titanio, del tipo  $(C_2H_5)_2TiCl_2Al(C_2H_5)_2$ , costituiscono una famiglia di catalizzatori importanti nella produzione a bassa pressione di polimeri, specie ad elevato peso molecolare o di caratteristiche particolari.

## **Conclusioni**

Abbiamo qui riferito, in maniera molto sommaria, di alcune applicazioni di questo prezioso metallo. Sarebbe forse da aggiungere, oltre all'aggettivo "prezioso", anche quello di "costoso"; ma anche qui bisogna fare una importante distinzione: il costo elevato non è riferito alla sua rarità in natura (sulla crosta terrestre è più diffuso dell'alluminio), ma alla sua estrema suddivisione in composti ed alla sua metallurgia molto costosa e complicata. E' auspicabile che altre idee, quale la via elettrolitica in sostituzione del processo Kroll, già qui applicata, possano vedere la luce e portare il prezzo del titanio a valori commercialmente interessanti per le applicazioni di massa.