VITTORIO CIRILLI (*)

Leghe per impiego ad alta temperatura (**)

Il parlare di leghe resistenti a temperatura elevata fa certamente volgere il pensiero ai motori a reazione per aviazione che di tali leghe sono per buona parte costituiti. E' quindi opportuno subito ricordare che anche le grandi turbine a gas, per centrali termoelettriche o per trasporti marittimi, possiedono la palettatura in leghe di tipo analogo e così anche le turbine a vapore che lavorano a temperature di 600° e oltre. In molti casi si richiede che i materiali impiegati svolgano il loro lavoro per molti anni anche se sollecitati al massimo dal punto di vista termico, meccanico e chimico.

Nei motori a getto per velivoli fluiscono attraverso le camere di combustione, gli organi convogliatori e le turbine gas caldissimi con temperature da 1000° a 1200° mentre le palette del rotore del primo stadio arrivano a temperature che superano anche i 1000° e sono sottoposte ad elevatissime forze centrifughe. Per i motori di aviazione si aggiunge poi la esigenza di un minimo di peso per unità di potenza. Mentre in un motore alternativo per aviazione si richiede un peso di materiale attorno ai 0,5 kg per cavallo di potenza in un motore a turbogetto si richiedono circa 200 grammi od anche meno per ogni equivalente al cavallo di potenza.

Anche nei reattori delle centrali nucleari esiste la tendenza ad arrivare a temperature sempre più elevate, per esempio tra 700° ed 850°C e in questo caso sorgono problemi complessi di compatibilità tra la lega metallica ed i fluidi, liquidi o gassosi, che trasportano il calore.

Considerazioni simili possono essere fatte in molti campi dell'industria chimica.

E' da ritenere che l'impiego di metalli e di leghe resistenti a caldo per parti di macchina sia destinato ad un rapido incremento.

(*) Dipartimento di Scienza dei Materiali e Ingegneria Chimica, Politecnico di Torino.

(**) Relazione presentata al Convegno sullo sviluppo della Scienza dei Metalli in occasione della celebrazione del centenario della nascita di Nicola Parravano (Roma, 6 novembre 1984).

Ad esempio, rimanendo nel campo dei reattori per aeroplano, se si considerano le variazioni percentuali del peso dei differenti materiali metallici in questi ultimi anni si possono trarre interessanti conclusioni.

Nel 1950 in un motore a getto le leghe leggere (alluminio e magnesio) rappresentavano, all'incirca, il 22%, le leghe ferrose il 70%, le superleghe l'8%.

Nel 1960 la proporzione era già profondamente alterata: leghe leggere 1%, leghe di titanio 7%, leghe ferrose 24%, superleghe 68%.

Nel 1970 il rapporto quantitativo è ancora cambiato: leghe leggere 1%, leghe di titanio 15%, leghe ferrose 12%, superleghe 72%.

Attualmente il peso delle leghe di titanio è ancora sensibilmente aumentato superando anche il 25% per una maggiore utilizzazione nella costruzione del compressore.

In compenso il costo del motore è passato mediamente da un dollaro alla libra nel 1955, a 5 dollari nel 1965, ed alcune decine di dollari attualmente.

L'aumento del costo è legato all'aumento del peso dei metalli pregiati sia alla maggior raffinatezza dei processi tecnologici di produzione: fusione di precisione sotto vuoto, brasatura nel vuoto, saldatura a fascio elettronico, tecniche queste che sono entrate nella pratica industriale in questi ultimi anni.

I metalli che predominano nelle cosidette superleghe normalmente utilizzate nei punti più sollecitati termicamente sono il nichel, il cobalto, il cromo.

Ciò certamente non per ragioni di leggerezza poiché il nichel e il cobalto sono più densi del ferro ed il cromo è solo di poco inferiore .

La ragione dell'impiego di tali elementi, tra l'altro abbastanza costosi e nel caso del cobalto e del nichel di non facilissimo reperimento, è evidentemente legata a considerazioni puramente tecniche. Si tratta infatti di trovare materiali capaci di resistere alle sollecitazioni meccaniche trovandosi ad una temperatura per quanto possibile elevata in modo da aumentare, a limiti economicamente accettabili, il rendimento del motore.

Si può dire che il motore a turbina ha oggi superato il rendimento del motore alternativo a benzina ma non è ancora giunto al rendimento del motore Diesel. La metallurgia è quindi impegnata nella ricerca di materiali che permettano idonee soluzioni al progettista.

Le condizioni di corrosione chimica escludono, con un rapido giudizio, le leghe ferrose e la temperatura di esercizio intorno a 1000° permette di non considerare i metalli a più bassa temperatura di fusione. La insufficiente resistenza all'ossidazione ed il rapido decadere delle caratteristiche meccaniche a temperatura elevata permettono anche di escludere il titanio e lo zirconio, ambedue con temperatura di fusione elevata: rispettivamente 1668° e 1860°.

Per quanto riguarda il titanio vorrei qui ricordare che esso trova nell'industria aeronautica il suo più importante impiego sia nella costruzione delle strutture e più ancora nella costruzione del compressore. Molto usata è la lega Ti 6 Al 4V e la più complessa Ti 6 Al 2 Sn 4 Zr 2 Mo.

Tali leghe presentano una sufficiente resistenza all'ossidazione ed alla nitrurazione e buone caratteristiche meccaniche sino ad una temperatura attorno i 500°.

Ciò fa ritenere che nel futuro l'impiego delle leghe di titanio nella costruzione del compressore sia destinato a non crescere ulteriormente o forse anche a diminuire.

Negli stadi finali del compressore la temperatura tende infatti, nelle macchine più moderne, ad aumentare considerevolmente rendendo necessario il ricorso a leghe a base di nichel.

Considerazioni analoghe possono essere fatte per lo zirconio, il quale pur presentando una migliore resistenza all'ossidazione rispetto al titanio, sopra gli 800° diviene sensibile all'azione sia dell'ossigeno che dell'azoto.

Altre considerazioni sfavorevoli permettono, almeno in un primo momento, di escludere i metalli refrattari come il molibdeno, il tungsteno, il columbio o niobio, il tantalio, dei quali tratterò più avanti.

Come ho già detto le leghe attualmente usate sono essenzialmente a base di nichel, cobalto, cromo. Dico a base poiché in realtà è necessario aggiungere altri elementi di lega come l'alluminio, il titanio, il niobio, il molibdeno, il carbonio per ridurre la possibilità che sotto l'azione del carico e della temperatura il materiale subisca una deformazione non reversibile a causa dello scorrimento viscoso (creep in lingua inglese). E' opportuno qui ricordare che il problema dei materiali metallici a basso scorrimento viscoso non riguarda solo lo sviluppo dei motori a turbina, ma interessa anche le caldaie ad elevato regime di pressione e molti campi dell'industria chimica.

La capacità di un metallo o di una lega di resistere agli effetti combinati di uno sforzo e della temperatura è normalmente misurato in termini di resistenza allo scorrimento viscovo (creep resistance). Il fenomeno per i suoi effetti visibili e pratici è ben conosciuto, non lo è invece completamente per quanto riguarda il suo intimo meccanismo.

La microscopia elettronica per trasmissione eseguita su sottili lamine di metallo dello spessore di 2 ÷ 3.000 Ångstroms dimostra che l'andamento della dislocazione nei metalli soggetti al creep assomiglia strettamente a quello che si ha dopo incrudimento da lavorazione seguito da un trattamento termico di restaurazione. Nel processo di scorrimento viscoso l'incrudimento per lavorazione e la restaurazione avvengono invece simultaneamente. L'esperienza suggerisce che il regime di restaurazione sia un buon criterio per valutare la resistenza al creep in quanto i metalli o le leghe che hanno una restaurazione lenta presentano una resistenza al creep fino alle alte temperature. Semplificando possiamo dire che mentre in condizioni ordinarie la deformazione di molte leghe metalliche è, con grande approssimazione, non dipendente dal tempo di applicazione di un carico costante, a temperatura più elevata la deformazione diviene dipendente dal tempo.

Una rapida deformazione iniziale è seguita da una velocità decrescente della deformazione — stadio primario del creep —; segue poi un periodo di velocità di deformazione costante — stadio secondario del creep. L'inizio e la fine del secondo stadio generalmente non è ben definito ma la velocità della deformazione può essere determinata con buona approssimazione e viene di frequente usata

come misura della tendenza del materiale a deformarsi. Al secondo stadio segue un periodo di velocità crescente della deformazione — terzo stadio — al quale segue normalmente la rottura.

Queste prove di creep vengono eseguite con apparecchiature automatiche standardizzate. Per determinare in modo soddisfacente le proprietà di resistenza allo scorrimento di un determinato materiale è necessario eseguire varie prove modificando le tre variabili: carico applicato, temperatura, tempo. Si è speso molto lavoro per cercare di collegare fra di loro le tre variabili con una espressione matematica ma sino ad ora i risultati si sono dimostrati non del tutto soddisfacenti.

La temperatura alla quale si verifica il passaggio dalla non dipendenza dal tempo della proporzione deformazione-sforzo al comportamento di scorrimento viscoso è, per alcune leghe di pratico interesse, all'incirca il seguente:

leghe a base nichel	:	510° ÷ 650°C
leghe a base cobalto	:	590° ÷ 700°C
acciai martensitici	:	315° ÷ 430°C
acciai austenitici	:	510° ÷ 590°C
leghe a base titanio	:	315° ÷ 400°C
leghe a base alluminio	:	121° ÷ 177°C

Senza entrare nei particolari di un problema in realtà assai complesso e limitando la trattazione al solo miglioramento delle proprietà meccaniche e più precisamente al rallentamento dello scorrimento viscoso, si può dire che si seguono essenzialmente due vie.

La prima è quella di aumentare la temperatura di restaurazione ricorrendo ad elementi di lega capaci di originare soluzioni solide. Ciò può limitare sensibilmente il processo di scorrimento in quanto viene alterato il regime di restaurazione. Gli atomi degli elementi di lega che hanno diametri opportunamente diversi rispetto a quelli del metallo base provocano inoltre delle distorsioni reticolari con un conseguente aumento della resistenza alla deformazione.

Una seconda via è quella di opporre degli ostacoli al movimento di scorrimento provocando la formazione di precipitati minutissimi, o meglio un addensamento localizzato di atomi estranei, capace di bloccare i piani di clivaggio.

E' con criteri di questo genere che vengano attualmente prodotte le leghe idonee alla fabbricazione delle palette e dei deflettori dei motori a turbina o a reazione.

Lo sviluppo di tali materiali è abbastanza recente in quanto i primi risultati di pratico interesse possono essere datati all'epoca della fine della seconda guerra mondiale.

Si può affermare che i risultati più duraturi ed ancora attuali furono ottenuti in Inghilterra dove si presero in attenta considerazione alcune ricerche eseguite da Chevenard nel 1929.

Dalle esperienze dello studioso francese risultava che la lega nichel-cromo 80-20, già da tempo nota per la resistenza all'ossidazione e le buone proprietà meccaniche a caldo, poteva essere ancora migliorata per l'aggiunta di piccole quantità di alluminio e titanio e con un adeguato trattamento termico.

Il miglioramento veniva attribuito alla precipitazione di fasi intermetalliche all'epoca mal definite.

Solo negli anni 50 specie ad opera di Taylor e Floyd il fenomeno venne chiarito essendo stati determinati i diagrammi di stato ternari, e parzialmente i quaternari, che riguardano queste leghe alla cui costituzione partecipano un gran numero di elementi come: nichel, ferro, cobalto, cromo, titanio, alluminio, molibdeno.....

Nel sistema nichel-titanio si formano vari composti intermetallici ma per la porzione del diagramma ricca di nichel che riguarda le leghe che qui interessano è possibile la formazione del composto Ni_3Ti (fase η). E' di composizione stechiometrica a struttura esagonale compatta. Questa fase mantiene costante la sua composizione se alla lega viene aggiunto cromo. La fase si trova cioè in equilibrio con la soluzione solida γ cromo-nichel.

Nel sistema nichel-alluminio è di particolare interesse la fase Ni_3Al detta γ' cubica facce centrata la quale alle temperature di pratica utilizzazione è capace di sciogliere una considerevole quantità di cromo. A temperatura elevata sono quindi tra loro in equilibrio la fase γ, nichel-cromo, e la fase γ'. E' interessante osservare che queste due fasi, quando sono in equilibrio, possiedono parametri reticolari tra di loro molto vicini cosicchè i röntgenogrammi sembrano indicare la presenza di un'unica fase.

Se alla lega Ni-Cr-Al si aggiunge titanio si osserva la presenza della fase η, Ni_3Ti, di composizione stechiometrica; la fase γ', Ni_3Al, invece modifica sensibilmente la sua composizione sostituendo una notevole quantità di alluminio con il titanio.

Nel sistema quaternario Ni-Cr-Al-Ti le tre fasi che interessano la lega sono quindi la soluzione solida ricca di nichel, γ, la fase isomorfa γ' a base di Ni_3Al, ed il composto intermetallico Ni_3Ti, η.

Per le composizioni normalmente usate la temperatura di fusione completa è da porsi verso i 1390° e quella di solidificazione intorno 1360°. Per riscaldamento a 1100° ÷ 1200°C la lega assume l'aspetto microscopico di una soluzione solida omogenea che tale si mantiene per un raffreddamento abbastanza veloce all'aria. Se la lega così trattata viene poi nuovamente riscaldata a lungo verso 800° ÷ 900° si osservano valori di durezza sensibilmente più elevati di quelli riscontrati nella lega iniziale. Ciò è dovuto ad un inizio di separazione della fase γ'.

La similitudine strutturale tra la fase γ e la fase precipitata γ' fa si che quest'ultima, fino ad una certa grandezza delle particelle, possa svilupparsi in modo perfettamente coerente con la lega madre.

La superficie di separazione tra la soluzione solida γ e le particelle preci-

pitate mostra soltanto una disuniformità di composizione. Se la costante reticolare della matrice è diversa da quella della fase precipitata, all'intorno delle particelle si forma uno strato di costrizione elastica che provoca sforzi di trazione e compressione. L'indurimento è quindi una conseguenza della differenza fra le costanti reticolari delle fasi γ e γ' e della loro reciproca coerenza.

A mezzo del microscopio elettronico è possibile osservare la formazione dei germi della fase γ' e la loro coerenza con la matrice. Aumentando la temperatura o il tempo di riscaldamento i germi assumono maggiori dimensioni e le condizioni di coerenza vanno lentamente perdute con diminuzione della durezza e della resistenza allo scorrimento viscoso.

Sono di uso assai recente leghe a base nichel che vengono indurite con aggiunte di boro. In tale caso si forma una fase simile a γ' e chiamata γ'' (Ni_3B).

Queste leghe, se sottoposte a trattamento termico, separano la fase γ'' molto più lentamente di quanto avviene nel caso della fase γ' e questo comportamento rende più agevoli le eventuali operazioni di saldatura.

Per innalzare la temperatura di esercizio è necessario innalzare la temperatura di solubilizzazione; favorevole a questo scopo è la sostituzione di una parte del nichel con il cobalto, da poche parti per cento ad oltre il 20%.

Nel caso delle leghe a base cobalto la resistenza allo scorrimento viene più generalmente ottenuta provocando la formazione di carburi complessi difficilmente solubili.

Queste leghe sono essenzialmente delle variazioni di quella da tempo note sotto il nome di stellite. In genere contengono il 40 ÷ 60% di questo elemento, dal 20 al 35% di cromo, rilevanti quantitativi di tungsteno, anche superiori al 15%, e poi molibdeno, eventualmente nichel, insieme a silicio e boro. Il contenuto di carbonio varia tra lo 0,5% ed il 2,5%.

Le leghe a base cobalto sono quindi assai complesse nella loro struttura. La matrice è di norma cubica facce-centrata e relativamente duttile. In essa sono dispersi carburi del tipo M_7C_3, $M_{23}C_6$, M_6C; ad essi viene affidato il compito di ritardare il movimento delle dislocazioni e quindi lo scorrimento viscoso.

Sono leghe che fondono facilmente, hanno una buona fluidità ed allo stato di getto mostrano pochissime imperfezioni superficiali.

Per alcune composizioni la finitura può essere fatta di macchina ma per le leghe più complesse è spesso necessario ricorrere alla smerigliatura. In compenso le leghe a base cobalto possono, più che le leghe a base nichel, essere fuse senza inconvenienti in presenza di aria. Si può così a volte evitare la spesa per la fusione sotto vuoto o in atmosfera controllata.

Anche a temperatura elevata queste leghe mantengono una notevole durezza e quindi resistenza all'abrasione. Per tale proprietà le leghe a base cobalto vengono anche utilizzate nella fabbricazione di alcune parti dei forni rotanti per cemento.

La grande diffusione delle leghe a base sia nichel che cobalto nella produzione di getti di forma anche notevolmente complicata è legata ai grandi perfe-

zionamenti che si sono verificati in questi ultimi anni nelle fusioni a cera persa. Con ingegnosi accorgimenti si è reso possibile, anche a livello industriale, praticare all'interno del getto opportune cavità e canali attraverso i quali inviare aria di raffreddamento. Ciò ha permesso di elevare in modo sensibile la temperatura dei gasi di combustione e di conseguenza elevare il rendimento dei motori a turbina.

Nella tecnica del raffreddamento delle palette per turbina sono stati fatti notevoli progressi che hanno permesso di aumentare in modo rilevante l'efficienza del motore. La richiesta di aria di raffreddamento, che naturalmente viene fornita dal compressore, deve essere strettamente controllata sia per limitare il lavoro di compressione sia perché mescolare aria fredda alla corrente dei gas caldi di combustione riduce il rendimento della turbina. Una corrente di aria di raffreddamento del 10 ÷ 15% dell'aria totale impiegata è ritenuto il limite superiore economicamente possibile.

Un interessante sviluppo tecnologico nella produzione di palette per turbina è stato annunciato nel 1965 dalla Pratt e Whitney Aircraft. Utilizzando opportuni accorgimenti è possibile controllare la velocità e la direzione del raffreddamento delle leghe fuse ottenendo una cristallizzazione orientata così da impedire l'interruzione del grano metallico nella direzione perpendicolare alla sollecitazione principale. La solidificazione controllata riduce inoltre al minimo i difetti di solidificazione od in particolare le cavità di ritiro.

Poiché la frattura di creep si propaga di norma lungo il contorno dei grani, la mancanza di questi contorni nella direzione normale allo sforzo principale conduce ad un rilevante incremento nella resistenza allo scorrimento.

Anche la duttilità e la resistenza alla fatica termica ottenuta con getti elaborati con questa tecnica raffinata sono da considerarsi soddisfacenti. Con opportuni perfezionamenti è stato anche possibile produrre getti costituiti da un unico cristallo.

I risultati ai quali si perviene con queste tecnologie sono di rilevante interesse. Per esempio da un getto a base nichel solidificato in modo convenzionale, oppure con direzione orientata oppure costituito di un unico cristallo si ottengono le seguenti durate a rottura (in ore):

Temperatura e carico	solidificato in modo convenzionale	solidificazione orientata	cristallo unico
760°C /70Kg/mm²	4,9	366,0	1914,0
871°C /35Kg/mm²	245,9	280,0	848,0
982°C /21Kg/mm²	33,6	67,0	107,0

Si deve pure dire che queste tecnologie innalzano in modo assai grave i costi di produzione e d'altra parte la temperatura elevata rende più complessi

i problemi di resistenza all'ossidazione ed all'abrasione vanificando almeno una parte dei miglioramenti ottenuti.

Sta di fatto che sino ad oggi non sembra siano stati costruiti a livello industriale motori che utilizzano queste tecnologie.

Le leghe del tipo indicato, o superleghe, sono commerciate sotto i nomi di: nimonic, inconel, incoloy, hastelloy, renè, udimet....

I principali produttori sono inglesi o americani: International Nickel Company, Union Carbide, Henry Wiggin, General Electric, Special Metal Inc, Pratt and Whitney Aircraft Corporation. Si tratta di materiali assai costosi e si capisce perché, anche per questa ragione, il motore a turbina per trasporto terrestre non ha avuto e sembra non potrà avere anche in futuro, un qualche successo. Tentativi di questo genere sono stati effettuati con ampiezza negli Stati Uniti, anche in tempi assai recenti, ed allo stato sperimentale anche in Italia. Il problema è irto di difficoltà economiche ed anche tecniche poichè particolarmente complesso si è dimostrato il problema del ricupero del calore mentre poco ci si deve attendere da una maggiore economicità del carburante. La presenza in questo di quantità anche non elevate di zolfo e, in maniera assai più grave di pochissime parti per milione di vanadio può condurre ad una rapidissima distruzione della palettatura a causa della corrosione chimica. Ciò obbliga ad una raffinazione del carburante che ci si era illusi potesse essere superflua.

Con lo svilupparsi della tecnica il limite di temperatura che viene richiesto si sposta progressivamente verso l'alto ma, disgraziatamente, da leghe di questo tipo non si possono sperare grandi miglioramenti. Infatti la resistenza, a temperatura elevata, di una lega sotto carico è condizionata dalla mobilità atomica poichè questa determina la temperatura di restaurazione. Il processo di restaurazione è, a sua volta strettamente legato con la tendenza allo scorrimento viscoso del materiale.

Le leghe a base nichel o cobalto possiedono una temperatura di inizio di fusione che può essere posto intorno a 1360° e non pare quindi possibile elevare la temperatura di esercizio oltre i 1000°.

* * *

Sono in primo luogo l'aviazione e l'astronautica che fanno progredire la tecnica delle alte temperature.

Le strutture dei velivoli e dei veicoli spaziali assumono a causa del riscaldamento aerocinetico nell'atmosfera temperature che aumentano con il numero di Mach, anzi con un multiplo della velocità del suono per cui la temperatura, raddoppiando il numero di Mach, risulta quasi quadruplicata.

Nessun materiale metallico è in grado di sopportare per lungo tempo la temperatura che può in tale modo generarsi in quanto vengono superati i punti di fusione anche dei metalli maggiormente refrattari. A mezzo di particolari accor-

gimenti costruttivi è possibile però evitare che i veicoli spaziali si disintegrino nel rientro nell'atmosfera.

Il punto di fusione lascia prevedere, in genere in modo abbastanza vicino alla realtà, le resistenze meccaniche che si potranno raggiungere a temperatura elevata.

Ciò è particolarmente vero nel caso di metalli come il tungsteno, il tantalio, il molibdeno, il columbio, tutti con alta temperatura di fusione compresa, nell'ordine, tra 3370°C per il tungsteno e 2585°C per il columbio.

La resistenza all'ossidazione di tali metalli è però del tutto insoddisfacente alle prevedibili temperature di esercizio e di conseguenza l'impiego è condizionato alla possibilità di trovare un materiale idoneo alla formazione di uno strato protettivo. Questi strati protettivi o rivestimenti debbono soddisfare varie esigenze: essere a tenuta di gas, chimicamente compatibili con il materiale di base e quindi non contenere elementi capaci di diffondere in quello, a causa di variazioni di temperatura o di sollecitazioni meccaniche non debbono staccarsi oppure debbono essere autorigeneranti.

Si tratta di problemi alla soluzione dei quali si è dedicato e si dedica tuttora un gran numero di ricercatori; le difficoltà incontrate sono però grandissime ed ancora non si è giunti a soluzioni di pratico interesse almeno per quanto riguarda la costruzione dei motori a turbina.

Volendo considerare i possibili futuri sviluppi è però opportuno prendere in considerazione i quattro metalli refrattari che ho prima indicato ed accertare quali sono le rispettive giacenze di minerale disponibili nel mondo. Per quanto sia assai difficile avere dati attendibili su questioni di questo genere, considerate anche le suddivisioni politiche si può ritenere che nel mondo occidentale le riserve di metallo siano di questo ordine di grandezza: 130 mila tonnellate per il tantalio, 300 mila per il tungsteno, 2 milioni di tonnellate per il molibdeno, 7 milioni di tonnellate per il columbio.

Ne consegue che sul tantalio non si potrà basare alcuno sviluppo di vaste proporzioni malgrado questo metallo sia dotato di eccellenti proprietà. Anche il tungsteno è ritrovabile in quantitativi modesti ed è già largamente impiegato nell'industria siderurgica. Considerazioni quasi analoghe possono essere fatte per il molibdeno.

D'altra parte sia il tungsteno che il molibdeno risultano facilmente ossidabili già a temperature di 400 ÷ 500°C ed i loro ossidi sono facilmente volatili a temperature inferiori a 1000°. Questi metalli possiedono poi una temperatura di transizione dal comportamento tenace a quello fragile piuttosto elevata: per il molibdeno giocano però a favore di un suo impiego, specie nella costruzione di scudi protettivi, la buona conduttività termica che è notevolmente superiore a quella del ferro o del nichel. Per la protezione dall'ossidazione si dimostra poi molto efficace un leggero strato di silicuro di molibdeno che può essere ottenuto spruzzando in superficie silicio in polvere e provocandone poi la diffusione per riscaldamento a temperatura elevata.

Anche il tungsteno trova applicazione nella costruzione dei missili specie

nelle parti nelle quali si svolge il processo di combustione. In tale caso si prevede però una prestazione molto limitata nel tempo.

Sotto il punto di vista della temperatura di transizione si comportano in modo assai favorevole sia il tantalio che il columbio con temperatura dell'ordine di —200°C.

Le varie considerazioni, sia tecniche che economiche, permettono di ritenere che sia il columbio l'elemento sul quale si dovrebbe puntare per lo sviluppo economico di leghe impiegate ad altissime temperature.

Sotto questo riguardo il columbio ha il vantaggio di essere il meno denso dei quattro metalli considerati: la sua densità è infatti 8,4 mentre per il molibdeno è 10,2, per il tantalio 16,6, per il tungsteno 19,3.

La resistenza a trazione per unità di peso raggiunge per il columbio il valore più elevato mentre minore per questo metallo è la tendenza alla propagazione delle cricche.

Dai confronti fatti risulta logico che le leghe di columbio resistenti a temperatura elevata siano oggetto di numerose ricerche.

Il columbio cristallizza con cella cubica corpo-centrata esattamente come gli altri metalli refrattari e come questi è facilmente soggetto a fenomeni di scorrimento viscoso. Per limitarli si deve ricorrere a quei metodi dei quali ho già parlato nel caso delle leghe nichel-cobalto-cromo.

Per il columbio si usano, quali elementi di lega, gli elementi immediatamente vicini nel sistema periodico: tantalio, tungsteno, molibdeno, vanadio, titanio, zirconio, afnio. Di leghe di questo tipo ne sono state sperimentate parecchie senza però giungere a chiare conclusioni forse anche per gli inquinamenti derivanti dai processi di produzione.

I processi metallurgici adottati di preferenza sono la metallurgia delle polveri, la fusione all'arco elettrico in gas protettivo, la fusione mediante bombardamento di elettroni, spruzzatura mediante fiamma a plasma.

Si deve però dire che unicamente poche leghe hanno raggiunto prospettive di pratico interesse. Tra queste la lega con l'1% di zirconio, quella con il 5% sempre di zirconio ed un'altra con il 10% di titanio ed il 5% di zirconio. Queste leghe presentano alcune caratteristiche meccaniche che le rendono idonee nella costruzione di missili, veicoli spaziali ed aerei supersonici. Infatti mantengono una buona resistenza meccanica anche a temperatupre prossime a 1500°. Tali leghe in realtà non vengono in genere utilizzate come materiali strutturali ma per produrre barriere termiche di protezione. Possono essere lavorate per ottenere fucinati, barre, tubi, lamiere sottili e possono essere saldate.

Disgraziatamente a seguito di queste lavorazioni si innalza di frequente la temperatura di transizione che può anche superare la temperatura ambiente.

Per l'impiego a temperatura elevata queste leghe debbono essere protette da adatti rivestimenti. Questi sono generalmente costituiti di alluminio, cromo, silicio, titanio. Il problema si è però mostrato di una grande complessità ed è tuttora un campo di ricerca aperto a molti laboratori anche di alta specializzazione.

In attesa che le ricerche sulle leghe a base di metalli altamente refrattari approdino a qualche pratica soluzione rimangono di qualche interesse, pur tra le molte delusioni, gli studi che ormai da vari anni si stanno conducendo sul cromo. Si tratta di un metallo ad alto punto di fusione, intorno a 1900°, di buona resistenza all'ossidazione, di alto modulo elastico, di peso specifico inferiore a quello del ferro, del nichel e del cobalto.

D'altra parte però il cromo ha caratteristiche negative che occorre o migliorare o considerare come fattori che limitano la sua applicabilità.

Innanzitutto le caratteristiche tensili ad alta temperatura piuttosto scarse, vanno aumentate attraverso l'aggiunta di appropriati elementi di lega mentre un grave fattore che ne condiziona l'impiego è l'elevata temperatura di transizione duttile-fragile che, nelle migliori condizioni, è prossima alla temperatura ambiente. Molto grave è anche la tendenza all'infragilimento da azoto.

L'effetto dei vari elementi di lega sul cromo è stato largamente studiato e si è così stabilito come è possibile aumentare le proprietà tensili anche di tre o quattro volte in base ai noti principi dell'indurimento per soluzione.

Tuttavia la maggior parte degli elementi in soluzione solida nel cromo ne aumentano la temperatura di transizione ad eccezione di ferro, cobalto, renio e rutenio. A questo proposito sono di particolare interesse i risultati relativi all'abbassamento della temperatura di transizione provocato dall'aggiunta di limitati quantitativi di renio.

Tale effetto sembra possa essere mantenuto anche per leghe di cromo ricche di ferro per le quali il miglioramento delle caratteristiche tensili e della resistenza allo scorrimento viscoso può essere ottenuto anche attraverso l'indurimento per precipitazione.

Particolarmente efficaci sono le aggiunte di tantalio e silicio che portano alla precipitazione, a seguito di un adeguato trattamento termico, di minutissimi cristalli di Ta_5Si_3.

Sono state studiate varie leghe a base cromo e si è così stabilito che a temperatura elevata è possibile ottenere caratteristiche di resistenza al creep sensibilmente superiori a quelle delle migliori leghe a base nichel o cobalto.

Disgraziatamente la temperatura di transizione duttilo-fragile è eccessivamente elevata, 600 ÷ 700°. Tali caratteristica limita l'impiego di queste leghe a quelle applicazioni che non richiedono particolari caratteristiche di tenacità.

* * *

Da quanto ho potuto prospettare in una relazione necessariamente riassuntiva e largamente parziale spero sia emerso che lo studio delle leghe resistenti alle sollecitazioni meccaniche a temperatura elevata richiede un poderoso impegno di ricerca ed una vasta disponibilità di mezzi tecnici.

Debbo però ricordare che il problema è particolarmente arduo in quanto

deve essere considerato anche il comportamento della lega nei riguardi della resistenza alla fatica sia termica che meccanica.

Questa resistenza è infatti condizionata sia dal ciclo di impiego che dai fenomeni di corrosione chimica che gravemente influiscono sui fenomeni di rottura a fatica.

Si tratta di problemi per alcuni versi non sempre ben conosciuti ai quali dovrebbe essere dedicata una ben approfondita disamina.

E' un vasto campo di studio che viene proposto per la metallurgia del futuro.