



Ricerca di Sistema elettrico

## Sviluppo di lega metallica per additive manufacturing per utilizzo in applicazioni per scambio termico

Daniele Mirabile Gattia, Luciano Pilloni, Giuseppe Corallo

## SVILUPPO DI LEGA METALLICA PER ADDITIVE MANUFACTURING PER UTILIZZO IN APPLICAZIONI PER SCAMBIO TERMICO

Daniele Mirabile Gattia<sup>1</sup>, Luciano Pilloni<sup>1</sup>, Giuseppe Corallo<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ENEA - CR Casaccia - SSPT-PROMAS-MATPRO

<sup>2</sup>ENEA – CR Casaccia – SSPT-STS

Dicembre 2019

### Report Ricerca di Sistema Elettrico

Accordo di Programma Ministero dello Sviluppo Economico - ENEA

Piano Triennale di Realizzazione 2019-2021 - I annualità

Obiettivo: Tecnologie

Progetto: 1.3 Materiali di frontiera per usi energetici

Work package: WP3 - Sviluppo dei materiali per Additive Manufacturing, per la produzione di componenti metallici in sostituzione dei prodotti di fonderia

Linea di attività: LA 3.4 - Processi di produzione di polveri metalliche per AM: ricerca e sviluppo

Responsabile del Progetto: Daniele Mirabile Gattia - ENEA

Responsabile del Work package: Daniele Mirabile Gattia - ENEA

## Indice

SOMMARIO.....	4
1 INTRODUZIONE.....	5
2 DESCRIZIONE DELLE ATTIVITÀ SVOLTE E RISULTATI.....	8
2.1 REALIZZAZIONE LEGA PER APPLICAZIONI NEL CAMPO DELLO SCAMBIO TERMICO .....	8
2.2 UTILIZZO DEL TITANIO O DI LEGHE DI TITANIO IN AMBIENTI ALCALINI. ....	11
2.3 ANALISI DEI SISTEMI FeCrNiMo E FeCrTi .....	16
2.4 ANALISI TERMODINAMICA.....	18
3 CONCLUSIONI.....	23
4 RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI .....	23

## Sommario

Il presente rapporto descrive le attività svolte durante la presente annualità in merito allo sviluppo di una lega metallica con proprietà di scambio termico migliorate in particolare per potenziali utilizzi nella realizzazione di scambiatori di calore soggetti a condizioni di esercizio gravose, mediante additive manufacturing. Lo studio è strettamente collegato all'attività del WP4 LA 4.7-9, nella quale si intende realizzare, mediante tecnologie additive, scambiatori di calore, sia in materiale composito, in lega metallica, per applicazione in sistemi di refrigerazione con macchine ad assorbimento e caldaie murali. Il rapporto descrive inizialmente le leghe metalliche più utilizzate per la realizzazione di scambiatori di calore e ne riporta, in termini generali, le condizioni di esercizio e i vantaggi e gli svantaggi nel loro utilizzo, cercando di evidenziare le condizioni critiche di lavoro. Successivamente è riportato il lavoro sperimentale che, partendo da leghe di tipo ferritico e mediante l'utilizzo di software di simulazione sia del comportamento chimico che del comportamento termodinamico, ha definito una forchetta composizionale di una lega metallica ferrosa che può essere utilizzata per la realizzazione di scambiatori di calore. Il rapporto inoltre definisce anche il processo di preparazione della lega, a valle di un processo di gas atomization, basato su trattamenti meccanici finalizzati alla realizzazione di un composito di tipo ODS, ottenuto mediante la dispersione di opportuni dispersoidi all'interno della matrice del metallo di base, con l'intento di implementarne le caratteristiche meccaniche. Sempre in questo report viene successivamente definita una forchetta composizionale preliminare della lega di tipo ferritico con conducibilità termica migliorata, vengono definiti i possibili dispersoidi che potranno essere utilizzati nella matrice e gli eventuali agenti disperdenti o "process control agent" (PCA) utilizzabili nei processi meccanici di miscelazione. L'attività è alla base dello sviluppo di una lega che verrà ottimizzata nel secondo anno e realizzata nel terzo anno del PT dell'AdP.

## 1 Introduzione

Lo scambio termico all'interno di uno scambiatore di calore avviene nella maggior parte dei casi grazie alla convezione e alla conduzione. Nel caso di temperature elevate l'irraggiamento comincia ad avere un effetto non trascurabile poiché la trasmissione del calore per irraggiamento è proporzionale alla quarta potenza della Temperatura (legge di Stefan Boltzman). Considerando il caso di uno scambiatore con due fluidi, che scorrono separati da una parete, è possibile valutare il flusso di calore trasmesso per convezione utilizzando la seguente equazione:

$$q = h_a \Delta T_a \quad (\text{W/m}^2) \quad [1]$$

dove  $h_a$  è il coefficiente di trasferimento del calore e  $\Delta T_a$  è il salto di temperatura tra il fluido  $a$  e le pareti del setto.

Il flusso di calore trasmesso per conduzione può essere descritto dalla formula:

$$q = \lambda \frac{\Delta T_{ab}}{t} \quad (\text{W/m}^2) \quad [2]$$

dove  $\lambda$  rappresenta la conducibilità termica della parete di spessore  $t$  e  $\Delta T_{ab}$  è il salto di temperatura attraverso la parete. Il contributo della resistenza alla trasmissione del calore sulla superficie  $a$ , sulla superficie  $b$  e quella generata dalla parete è pari a:

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_a} + \frac{t}{\lambda} + \frac{1}{h_b} \quad [3]$$

Il termine  $U$  è chiamato coefficiente globale di scambio termico, mentre  $1/h_a$  e  $1/h_b$  sono le resistenze termiche sulle pareti lato fluido  $a$  e lato fluido  $b$ , rispettivamente. Il flusso di calore dal fluido  $a$  al fluido  $b$  è dato da:

$$q = U \Delta T \quad [4]$$

dove  $\Delta T$  è la differenza di temperatura tra i due fluidi di lavoro. Un fluido in forma gassosa richiede ai fini dello scambio termico un'elevata superficie (utilizzo di alette) poiché il contributo maggiore alla resistenza termica è dato dalla trasmissione del calore sulla parete per convezione. Nel caso di due fluidi in forma liquida, invece, i coefficienti di trasmissione del calore per convezione sono molto più elevati e quindi il contributo alla trasmissione del calore per conduzione può diventare importante. Generalmente per ridurre questa resistenza termica si riduce lo spessore della parete, ma il minimo spessore utilizzabile dipende dalla resistenza meccanica, dalla resistenza alla corrosione e dalla lavorabilità di manufatti con spessori fini. Nel caso in cui la conduzione sia predominante rispetto alla convezione allora si può scrivere che  $q = \lambda/t \Delta T$ . Il flusso di calore totale è pari a  $qA$ , dove  $A$  è la superficie totale disponibile per lo scambio termico. Quanto riportato in precedenza mostra l'importanza della conducibilità termica e dello spessore della parete che diventano quindi parametri fondamentali per la progettazione dello scambiatore di calore.

Lo spessore della parete dello scambiatore è direttamente collegato alle caratteristiche meccaniche del materiale e ai parametri che condizionano la sua lavorabilità, in particolare la duttilità. Come già accennato l'altra caratteristica direttamente collegata al materiale utilizzato, è la sua resistenza a corrosione. Altri importanti parametri di progettazione sono quelli relativi al comportamento meccanico quali: il coefficiente di espansione termica, la resistenza a trazione, carico di snervamento, modulo di Young, durezza, e, nel caso di alte temperatura, comportamento al creep e alla fatica termica.

I parametri riportati sono fondamentali per la scelta del materiale e per la progettazione dello scambiatore che dovrà lavorare in determinate condizioni di temperatura, pressione, flusso e dovrà essere compatibile con i fluidi di lavoro.

La valutazione di questi parametri permette di selezionare un determinato materiale o di valutare la progettazione, mediante un approccio di *alloy design*, di un nuovo materiale idoneo per una specifica applicazione.

Nel seguito si descrivono alcuni dei principali materiali utilizzati per realizzare scambiatori di calore evidenziando però le condizioni di utilizzo.

### **Leghe non ferrose.**

Il rame rappresenta il materiale più idoneo per lo scambio grazie alla sua elevata conducibilità. Le leghe di rame, dopo l'argento ( $420 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ), sono le leghe metalliche con la più alta conducibilità termica, compresa tra  $160$  e  $390 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  [1]. Queste leghe presentano una buona resistenza alla corrosione in diversi ambienti anche ad elevata temperatura, ma si deteriorano rapidamente in ambiente basico e in particolare in presenza di ammoniaca. In ambiente acido hanno una buona resistenza alla corrosione le leghe Cu/Al, favorite dalla formazione di ossido di alluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Dal punto di vista del comportamento meccanico: resistenza allo snervamento  $30\text{-}500 \text{ MPa}$ , modulo di Young  $110\text{-}150 \text{ GPa}$ .

Le leghe di alluminio presentano un'elevata conducibilità termica ( $76\text{-}240 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ). L'alluminio, come il piombo, il rame e lo stagno, tende a contrastare il fenomeno corrosivo con i prodotti di corrosione stessi, in genere con la rapida formazione di ossidi [2]. Dal punto di vista del comportamento meccanico: resistenza a trazione  $58\text{-}550 \text{ MPa}$ , resistenza allo snervamento  $30\text{-}500 \text{ MPa}$ , modulo di Young  $68\text{-}82 \text{ GPa}$ .

Il titanio e le sue leghe in genere non hanno un'elevata conducibilità termica ( $7\text{-}14 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ), ma presentano elevata resistenza alla corrosione. Dal punto di vista del comportamento meccanico: resistenza a trazione  $300\text{-}1600 \text{ MPa}$ , resistenza allo snervamento  $250\text{-}1200 \text{ MPa}$ , modulo di Young  $90\text{-}120 \text{ GPa}$  [3].

### **Leghe ferrose.**

Tra le leghe ferrose utilizzate ci sono sia leghe austenitiche sia ferritiche. Le prime contengono un genere un elevato tenore di Cr ( $>15\%$ ) e Ni (fino al  $20\%$ ), sono facilmente lavorabili presentando un'adeguata duttilità. Tra le austenitiche le più utilizzate sono l'AISI 316 (S31600 / 1.4401 / SUS 316)<sup>a</sup> e il 321 (S32100 / 1.4541 / SUS 321). La composizione in termini di Cr, Ni e C, in %, è rispettivamente pari a  $16.5$ ,  $10.8$  e  $0.02$  e  $17$ ,  $9.5$  e  $0.02$ . L'AISI 316 presenta un contenuto di molibdeno pari a circa il  $2\%$  e presenta un'elevata resistenza ai fenomeni di vaiolatura ("pitting corrosion"). L'AISI 321 invece è una lega stabilizzata mediante titanio che in genere è contenuto per un valore minimo pari a  $5\text{*(C+N)}$ .

Le leghe ferritiche in genere presentano un contenuto di Cr tra  $10$  e  $30\%$ . Quelle con bassi tenori di Cr vengono utilizzate per esempio per gli scarichi delle automobili a temperatura non elevata, mentre quelle ad alto tenore di Cr sono usate quando è necessaria un'elevata resistenza all'ossidazione e alla corrosione. In genere presentano una buona saldabilità e un costo non elevato (rispetto a Duplex e austenitiche). Rispetto alle leghe austenitiche presentano invece una ridotta lavorabilità. Questo aspetto potrebbe però diventare secondario nella manifattura additiva.

Tra le leghe ferritiche troviamo l'AISI 409 (S40920 / 1.4512 / SUS 409), con un contenuto di Cr, C e Ti pari a circa  $11$ ,  $0.01$  e  $0.2\%$ , che presenta resistenza alla corrosione e all'ossidazione ed è utilizzato anche per i tubi dei gas esausti delle automobili. La lega AISI 441 (S44100 / 1.4509 / -) è un acciaio inossidabile ferritico stabilizzato mediante Ti e Nb e presenta il  $18\%$  di Cr, lo  $0.01$  di C, lo  $0.2\%$  di Ti e lo  $0.45\%$  di Nb. Alcuni costruttori presentano a catalogo delle leghe che possono essere utilizzate per realizzare scambiatori di calore. E' questo il caso di AK Steel [4]. La lega UNS 244735, con diversi nomi commerciali, quali

---

<sup>a</sup> In parentesi le notazioni UNS – EN - JIS

CHROMESHIELD® 29 Mo SS, 29-4C® etc., rientra tra quelle superferritiche con elevata resistenza a fenomeni di pitting in presenza di cloro e alla corrosione interstiziale (“crevice corrosion”) e presenta un elevato contenuto di Cr (29%) e 0.02% di C, 4% di Mo, 0,15% di Ti e 0.35% di Nb. Viene utilizzata per scambiatori di calore secondari. Diverse compagnie hanno sviluppato e producono alcuni acciai inox dedicati ad applicazioni in temperatura e in ambienti corrosivi, in particolare per applicazione nella realizzazione di scarichi per gas esausti di autoveicoli o scambiatori di calore. Ad esempio l’acciaio inox 18 SR® SS (- / - / - ), ha la seguente composizione: 17% Cr, 0.02% di C, 1.7% di Al, 0.2% di Ti e 0.6% di Si. L’AK Steel 18 Cr-Cb™ SS (- / 1.4509 / - ) presenta invece 17.5% di Cr, 0.02% di C, 0.25% di Ti e 0.55 di Nb, resistente all’ossidazione e a creep. In ultimo la lega AISI 2205, con composizione: 22% di Cr, il 5.5% di Ni, lo 0.02 di C e il 3% di Mo, è un acciaio di tipo Duplex, struttura ferrite e austenite, presenta una ridotta espansione termica e elevata resistenza a “stress corrosion cracking” e “corrosion fatigue” [4].

E’ possibile notare come alcuni elementi chimici si ripetano nelle composizioni dei ferritici. In particolare il Nb è noto per la sua capacità di affinare il grano, migliorando le caratteristiche meccaniche, di aumentare la resistenza alla corrosione intergranulare e di favorire la formazione della ferrite. Anche il Ti ha una funzione analoga in lega. Il Mo viene immesso in lega per migliorare la resistenza a corrosione in assenza di Ni e aumenta la resistenza a creep. Il contenuto di C invece deve essere mantenuto molto basso poiché potrebbe formare carburi i quali a loro volta potrebbero favorire fenomeni corrosivi (corrosione intergranulare). Anche il Cu potrebbe favorire la resistenza a corrosione, ma non è idoneo per l’utilizzo in ambienti quali quelli in cui è presente ammoniaca causa della formazione di complessi del rame. Il Si migliora la resistenza in ambiente acido e all’ossidazione a caldo. Il Mn favorisce la formazione di austenite e la lavorabilità a caldo. L’Al favorisce la formazione di ferrite.

Tra le leghe ferrose quelle che presentano i valori di conducibilità termica più elevata sono la ghisa grigia in getti ( $47-53 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ), che ha una scarsa resistenza meccanica ed è fragile (resistenza a trazione 140-150 MPa, modulo di Young 170-180 GPa, resistenza allo snervamento 140-420 MPa) mentre gli acciai inox presentano in genere i valori più bassi ( $12-24 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) ma migliori caratteristiche meccaniche (resistenza a trazione 480-2200 MPa, modulo di Young 190-210 GPa, resistenza allo snervamento 170-300 MPa). Una ghisa ha un costo dieci volte inferiore rispetto a quello di un acciaio inox.

Sono riportati in letteratura anche diversi lavori che contemplano l’utilizzo di materiali ad elevata conducibilità, in particolare a base carbonio, quale la grafite, per la realizzazione di scambiatori di calore. I problemi relativi all’utilizzo di grafite per scambiatori è legato alle scarse caratteristiche meccaniche, alle difficoltà nella lavorazione e alla realizzazione delle tenute. Alcuni produttori, ad esempio Alfa Laval, hanno realizzato (nome commerciale del prodotto Diabon®), scambiatori a piastre in materiale composito ottenuto disperdendo particelle di grafite, conduttrice di calore, in un fluoro-elastomero, isolante. La conducibilità termica del composito realizzato è pari a 20 W/mK. Lo spessore delle piastre è maggiore rispetto a scambiatori in lega metallica. Questo tipo di scambiatori trovano applicazione in ambienti acidi particolarmente aggressivi (acido solforico, acido cloridrico concentrato, acido fosforico, a caldo), mentre non sono adatti in presenza di acido nitrico e ambiente basico (idrossido di sodio) [5].

Nel caso dell’attività condotta nella presente LA le specifiche di progetto della lega da realizzare sono collegate alle condizioni di esercizio di uno scambiatore di calore che potrebbe trovare applicazione in sistemi di refrigerazione basati su macchine ad assorbimento, in particolare quelle con ciclo acqua/ammoniaca. In questo caso, come verrà descritto nella sezione successiva, le condizioni di lavoro sono particolarmente gravose e richiedono quindi valutazioni che tengano conto degli aspetti riportati sopra: resistenza meccanica, resistenza alla corrosione, lavorabilità. Per quanto riguarda la lavorabilità la lega verrà progettata basandosi sulla possibilità di realizzare lo scambiatore mediante le tecnologie additive. Inoltre l’approccio seguito terrà conto della riduzione dell’utilizzo di risorse attraverso la riduzione di alcuni elementi utilizzati nella realizzazione di leghe ferrose.

## 2 Descrizione delle attività svolte e risultati

### 2.1 Realizzazione lega per applicazioni nel campo dello scambio termico

La lega che si intende progettare troverà applicazione nella realizzazione di scambiatori mediante stampa 3D di metalli. Dovrà quindi anche essere idonea a processi di rapida fusione e solidificazione tipici dei processi a letto di polvere sia laser (“Selective Laser Melting, SLM”) che a fascio di elettroni (“electron beam melting, EBM”) o di quelli a deposizione diretta (“Direct Energy Deposition, DED”). I vantaggi della stampa 3D risiedono nella possibilità di realizzare geometrie difficilmente ottenibili mediante le tecnologie convenzionali, di formatura mediante stampi e getti, permettendo anche di ottimizzare, nel caso di scambiatori di calore, il percorso dei fluidi, aumentando la superficie di scambio e quindi il coefficiente di scambio globale. Inoltre la stampa 3D permette di modificare rapidamente, a seconda delle esigenze legate a determinate specifiche tecnologiche, la geometria dell’oggetto da realizzare. Un altro importante vantaggio risiede nella possibilità di realizzare oggetti in un unico blocco senza necessità di assemblare componenti. Questo rende più semplice la catena produttiva e più rapida la realizzazione dei prodotti con potenziali riduzioni dei consumi energetici e delle risorse. La possibilità di realizzare componenti “near-net shape”, ovvero ottenendo direttamente la geometria di progetto, consente anche un utilizzo ottimale delle risorse e la riduzione o abbattimento delle quantità di sfridi e scarti derivanti dalle lavorazioni tradizionali. Si vuole qui ribadire che la stampa 3D potrà integrare i sistemi produttivi attuali, già altamente ottimizzati, ma non soppiantarli del tutto. Infatti i volumi di stampa delle macchine 3D sono ancora limitati come anche le velocità di stampa. Inoltre il materiale in ingresso alla stampante deve avere determinate caratteristiche morfologiche.

La dimensione delle camere di stampa delle macchine attuali permette di produrre oggetti con volumi pari a decine di migliaia di  $\text{cm}^3$  (ovvero qualche decimo di  $\text{m}^3$ ; ad es.:  $30 \times 30 \times 30 \text{ cm}^3$ ) di ingombro esterno. Questo significa, in maniera qualitativa, che gli scambiatori realizzabili attualmente possono essere scambiatori per applicazioni nel campo della microfluidica, pochi W, con applicazione ad esempio nel campo dell’elettronica, fino a qualche decina di kW (caldaie, macchine ad assorbimento etc.). Bisogna però sottolineare che le potenze in gioco ovviamente dipendono anche dalle condizioni di esercizio (pressione, temperatura, flussi etc.) oltre che dalle dimensioni degli scambiatori. Per scambiatori di dimensioni superiori si ritiene attualmente non possibile l’utilizzo di queste tecnologie per la realizzazione di pezzi unici, ma solo per la realizzazione di componenti altamente efficienti che possono successivamente essere assemblati.

L’attività condotta, come già descritto nella sezione precedente, nasce dalla necessità di progettare una lega che possa trovare applicazione nel campo della manifattura additiva di scambiatori di calore che lavorano in condizioni particolarmente gravose quali quelle generate dalla presenza di ammoniacca.

In passato in ENEA è stato realizzato un prototipo reversibile di macchina ad assorbimento da 18 kW con alimentazione ad acqua calda da adibire al solar cooling and heating. Queste macchine hanno il grande vantaggio di poter utilizzare l’irraggiamento solare come sorgente energetica primaria. Parte integrante delle macchine sono alcuni scambiatori di calore che lavorano in differenti condizioni di temperatura e di concentrazione dell’ammoniaca [6].

Nell’attività condotta in passato da ENEA è stato realizzato uno scambiatore, per l’utilizzo nell’impianto citato, mediante saldobrasatura di piastre di acciaio al carbonio [7]. Il limite generato dalle condizioni di esercizio era legato alla scarsissima resistenza alla corrosione, in acqua-ammoniaca, di elementi quali il Cu e Ni puri. In questo caso quindi non era possibile utilizzare i comuni metodi di saldobrasatura partendo da lamine sottili di questi materiali, ma è stato utilizzato una pasta saldobrasante contenente per la maggior parte Ni e Cr, la Nicrobraz®. Questa pasta per saldobrasatura contiene particelle fini realizzate a partire da un fuso, ottenuto con un forno a induzione, e successivo trattamento di *gas atomization*, con dimensioni comprese tra 45 e 106  $\mu\text{m}$ . Il processo di saldobrasatura di questa pasta richiede temperature nell’intervallo 1150 – 1205 °C [8,9].

Si ritiene quindi opportuno valutare la realizzazione di uno scambiatore analogo mediante un processo di stampa 3D utilizzando una lega ferrosa idonea alle condizioni di esercizio. Lo studio dello scambiatore di calore realizzato mediante tecnologie additive è parte integrante dell'attività del WP4 LA 4-7-4.8-4.9.

Alcuni materiali presentano già una buona resistenza alla corrosione, anche in presenza di ammoniaca, ma questa resistenza dipende fortemente dalle condizioni di temperatura e pressione nelle quali si vengono a trovare. Alcuni acciai inox, quali ad esempio l'AISI 304, 321 e 316, resistono bene in presenza di ammoniaca, ma non gassosa (velocità di corrosione  $> 1,26$  mm/anno), mentre la ghisa resiste abbastanza bene in presenza di soluzioni acquose di ammoniaca, ma non in ammoniaca concentrata, anche a temperatura ambiente, e presentano comunque una scarsa resistenza in ambiente acido (velocità di corrosione  $> 1,26$  mm/anno).

La lega progettata verrà utilizzata in sistemi di stampa 3D per metalli, principalmente del tipo a letto di polvere, sia a fascio laser che di elettroni, e a deposizione diretta. Si ritiene opportuno poter realizzare la lega in primis mediante *gas atomization*. Esistono numerose aziende che producono, previa indicazione di una determinata specifica, polveri con una determinata granulometria mediante questa tecnica. Nella seconda annualità la lega con la composizione definitiva verrà fatta realizzare e successivamente verrà trattata mediante processi meccanici per cercare di ottenere una polvere ancora utilizzabile nei sistemi di stampa su indicati. Il trattamento meccanico è necessario per poter inserire all'interno della matrice metallica un dispersoide opportuno, di dimensione nanometrica, generando una lega del tipo ODS (Oxide dispersion strengthened) al fine di incrementarne notevolmente le caratteristiche meccaniche.

Esiste una vasta letteratura sugli ODS e la descrizione dettagliata di questo tipologie di leghe esula dallo scopo di questo rapporto tecnico. In generale, l'utilizzo di dispersoidi all'interno di matrici metalliche risale ai primi anni del ventesimo secolo con i lavori sperimentali effettuati su filamenti di tungsteno con torio utilizzati per realizzare tubi per la generazione di raggi X, e già allora era noto l'incremento della resistenza a creep di leghe metalliche con inerti all'interno [10]. Successivi tentativi furono quelli di disperdere ossido di alluminio ( $Al_2O_3$ ) in forma di particelle allungate in una matrice di alluminio e fu osservato come l'aumento della concentrazione di dispersoide e il diminuire della distanza tra le particelle portava ad un aumento delle caratteristiche meccaniche. Inoltre è stato dimostrato, mediante l'osservazione di campi di deformazione elastica, l'accoppiamento meccanico del dispersoide nella matrice metallica che a sua volta permette al dispersoide di agire come una barriera al movimento delle dislocazioni [11, 12].

Più di recente gli acciai ODS, sono stati studiati in particolare per applicazioni in ambito nucleare, lì dove un'elevata resistenza meccanica, in presenza di elevati flussi neutronici e in temperatura, deve essere assicurata. E' riportato come queste leghe possano avere un'elevata resistenza in condizioni di creep e in condizioni di ossidazione/corrosione ad alta temperatura. Per questo motivo potrebbero essere utilizzate per aumentare la temperatura massima di lavoro delle strutture, quale il blanket, nei reattori a fusione [13,14]. Il meccanismo di rinforzo degli acciai ODS è legato principalmente alla presenza delle nanoparticelle di ossidi che bloccano le dislocazioni, implementandone le caratteristiche alle alte temperature, e, nel caso di materiale irraggiato, aumentano la probabilità di ricombinazione dei difetti puntuali indotti dall'irraggiamento neutronico [15]. Al fine di stabilizzare la dimensione delle particelle di ossidi vengono aggiunti alcuni elementi che legano con l'ossido di partenza per formare ossidi complessi. Ad esempio, nel caso di acciai ferritici con aggiunta di  $Y_2O_3$ , nella composizione vengono aggiunti Ti e Al. La formazione di complessi quali  $Y_4Al_2O_9$  è stata dimostrata [16].

Nel seguito verranno messi in evidenza due aspetti principali delle leghe ODS: a) tipologia e quantità di dispersoidi, b) realizzazione dell'ODS.

Per quanto riguarda il primo aspetto, il concetto alla base degli ODS considera un incremento delle proprietà meccaniche a seguito dell'inserimento di un ossido nella matrice metallica. Tra gli ossidi utilizzati si possono menzionare, per le leghe ferrose, principalmente ossidi di alluminio ( $Al_2O_3$ ), di silicio ( $SiO_2$ ), ittrio ( $Y_2O_3$ ), di niobio ( $Nb_2O_5$ ), di titanio ( $TiO_2$ ) nelle due forme, rutilo e anatasio. La dimensione delle particelle, generalmente di forma sferica, è compresa tra i 5 e i 50 nm. La quantità di dispersoide che viene aggiunto in genere non supera l'1%.

Per quanto riguarda i metodi di preparazione di leghe ODS è possibile citare: a) miscelazione mediante sistemi di miscelazione (blender) o ball milling, al fine di ottenere la decorazione delle particelle di lega metallica con i dispersoidi. In questo caso le particelle della lega che forma la matrice devono avere una dimensione di pochi micron; b) decorazione mediante impregnazione delle particelle con un sale precursore del metallo che verrà successivamente ossidato per ottenere un ossido; c) esposizione delle particelle a un'atmosfera ossidante a elevata temperatura. Il dispersoide di forma a seguito della diffusione dell'ossigeno nella matrice e dalla successiva reazione con l'elemento che ha più affinità con l'ossigeno stesso; d) processo di riduzione selettiva. In questo processo diversi ossidi vengono miscelati e il processo viene calibrato al fine di ridurre gli ossidi lasciando in questa forma solo il dispersoide; e) processo di alligazione meccanica mediante co-macinazione della matrice con il dispersoide in forma molto fine, in genere nanometrica.

La formatura di un lingotto di acciaio ODS avviene nel seguente modo:

- riempimento di un contenitore di acciaio sottile con le polveri ottenute da ball milling;
- messa sotto vuoto del contenitore riempito e successiva saldatura del condotto di ingresso del contenitore;
- pressatura isostatica a caldo (HIP-Hot Isostatic presing) del manufatto;
- successiva estrusione o di laminazione a caldo del manufatto;
- asportazione meccanica del materiale del contenitore.

In genere a questi trattamenti segue un processo termico ad alta temperatura. Al fine di controllare la microstruttura e ottimizzare le proprietà meccaniche della lega, questi processi vengono modificati opportunamente [17].

Come già riportato, al fine della realizzazione della lega ferrosa, per l'utilizzo nell'additive manufacturing di scambiatori di calore, si intende, dopo aver stabilito la composizione, far realizzare la lega mediante *gas atomization* e successivamente trattarla meccanicamente, mediante *ball milling*, per generare una lega ODS. Questo processo trasferisce un'elevata energia alle particelle che causa anche fenomeni di agglomerazione che devono essere evitati, in particolare se si vogliono utilizzare le particelle in sistemi di stampa 3D. Nel caso delle leghe di tipo ferritico questo fenomeno è meno evidente. Però nel seguito vengono descritte alcune sostanze, chiamate in genere "process control agent, PCA", che possono essere aggiunte ai processi di macinazione al fine di evitare l'agglomerazione delle particelle. I PCA vengono utilizzati per evitare i fenomeni di cold welding che avvengono durante la macinazione e possono essere in forma liquida, gassosa o solida. Generalmente queste sostanze vengono aggiunte alla miscela da macinare in quantità non superiori al 5% in peso. Tra i PCA più utilizzati ci sono alcuni alcoli quali metanolo ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) ed etanolo ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ), esani ( $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ), l'acido stearico ( $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$ ), acido ossalico ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ ), acido borico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ), acido oleico ( $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$ ), glicole polietilenico ( $\text{C}_{2n}\text{H}_{4n+2}\text{O}_{n+1}$ ), il benzene ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ), toluene ( $\text{C}_7\text{H}_8$ ), alcuni surfattanti e altri. Questi composti, avendo una bassa temperatura di fusione e di ebollizione, possono, durante la macinazione, reagire con la particelle e formare dei composti (carburi e ossidi).

Il PCA può modificare, a seconda della quantità e del tipo, la dimensione e la forma delle particelle. In genere è possibile ottenere una riduzione della dimensione delle particelle con l'aumentare della quantità di PCA [18,19]. Alcuni lavori riportano l'uso di acido stearico per la preparazione di acciai di tipo ferritico ODS, con  $\text{Y}_2\text{O}_3$  come dispersoide. Diverse strategie di preparazione sono state utilizzate tra le quali quella di aggiungere il PCA dopo alcune ore di macinazione delle particelle, al fine di limitarne la contaminazione [20].

Si ritiene comunque preferibile evitare, dove possibile, l'utilizzo di sostanze quali i PCA nei processi di macinazione poiché queste causano una contaminazione delle particelle che possono creare difetti all'interno del componente realizzato mediante tecnologie additive. Un aspetto molto interessante è quello di valutare l'effetto della presenza di contaminanti in particelle per stampa 3D utilizzate in processi additivi differenti. Nel caso del processo di stampa EBM, che avviene in vuoto, potrebbe facilitare la rimozione di

composti volatili dalle particelle durante la stampa stessa. La presenza di composti contenenti carbonio sulla superficie delle particelle potrebbe causare sul componente fenomeni di corrosione intergranulare nel caso in cui, durante la fase di fusione e rapido raffreddamento, dei processi di stampa a letto di polvere e a deposizione diretta, si generassero carburi a bordo grano.

Il processo di macinazione verrà effettuato mediante un mulino SPEX 8000 in giare in acciaio temprato. Questo tipo di mulino permette un trattamento ad alta energia e consente tempi ridotti di trattamento. In Figura 1 è riportata l'immagine dello SPEX 8000 e delle giare che verranno utilizzate.



**Figura 1: apparato e giare per la macinazione delle polveri (SPEX 8000)**

In questo tipo di mulini i parametri che possono essere variati sono: tempo di macinazione, rapporto peso sfere/peso polvere, dimensione delle sfere, ambiente di macinazione.

## *2.2 Utilizzo del Titanio o di Leghe di Titanio in ambienti alcalini.*

La resistenza alla corrosione in ambiente acquoso viene in generale valutata da studi elettrochimici. I diagrammi di Pourbaix [21] Tensione-pH, schematizzano il comportamento elettrochimico del materiale. Nelle figure seguenti (da Figura 2 a Figura 5) sono riportati i diagramma di Pourbaix relativo al Titanio, secondo il codice HSC\_5 [22].

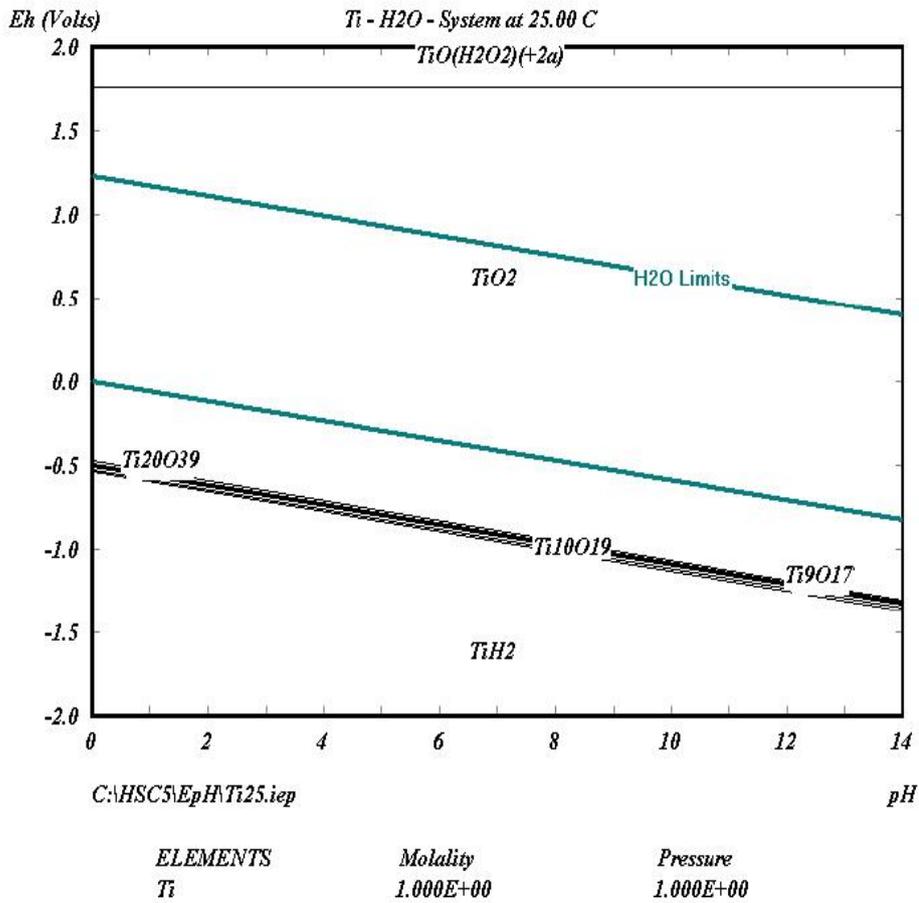


Figura 2 Diagramma di Pourbaix del Titanio in soluzione acquosa a 25°C e a pressione atmosferica

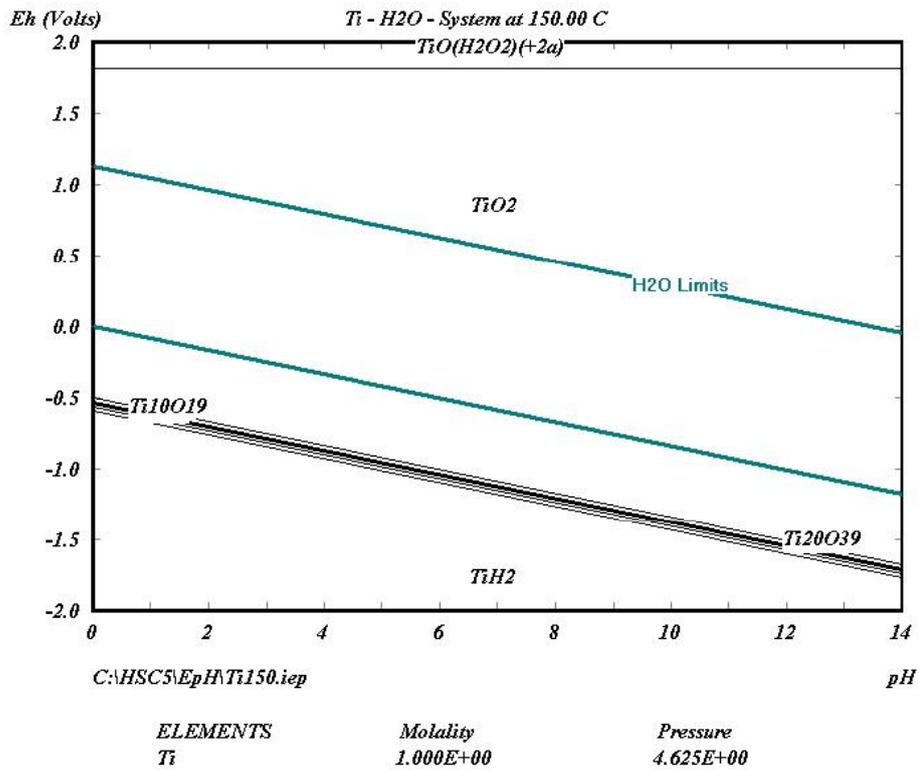


Figura 3 Diagramma di Pourbaix del Titanio in soluzione acquosa a 150°C e a pressione pari alla tensione di vapore dell'acqua alla stessa temperatura

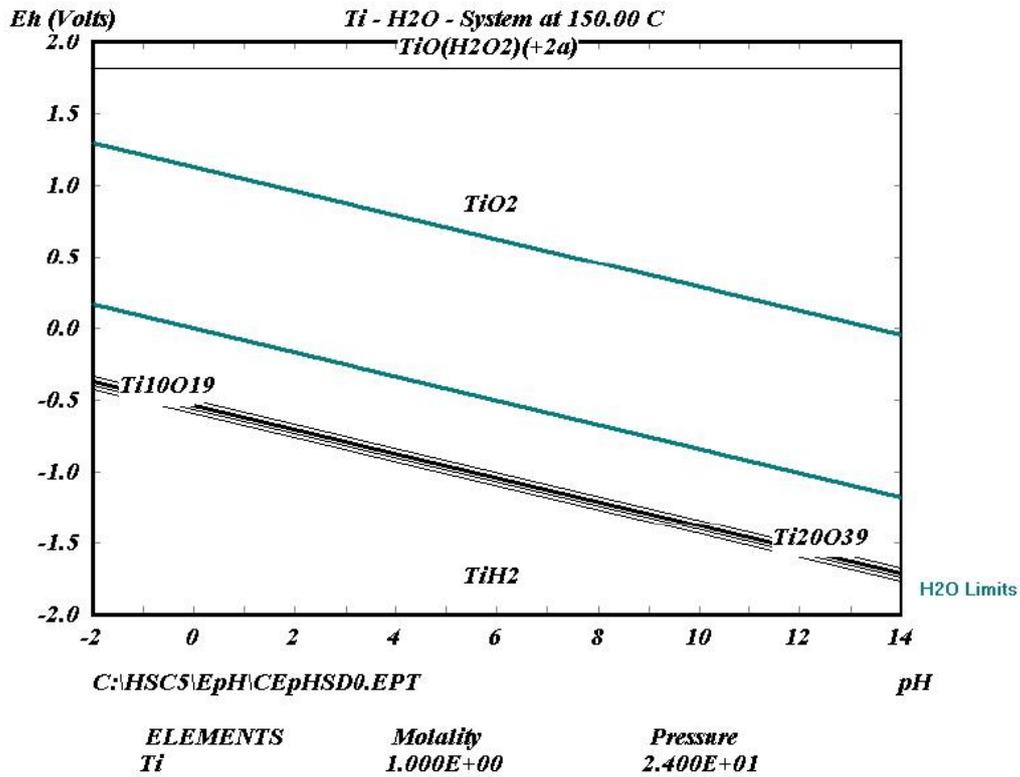


Figura 4 Diagramma di Pourbaix del Titanio in soluzione acquosa a 150°C e a pressione pari 24 bar

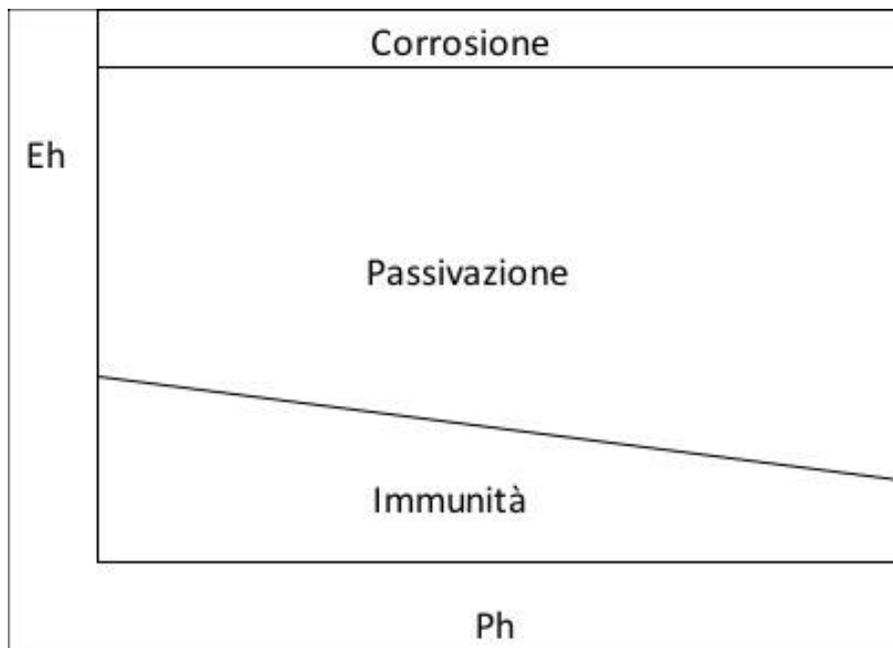


Figura 5 Schema del Diagramma di Pourbaix del Titanio in soluzione acquosa

I diagrammi prevedono una passività del Titanio molto estesa. Inoltre, tenendo conto che i potenziali necessari ad avere fenomeni di corrosione, specialmente in zona basica (pH>7), sono estremamente elevati, si potrebbe affermare che il Titanio è il materiale che possiede il più elevato grado di stabilità in acqua. La fase stabile nella zona detta di "Immunità" è caratterizzata dalla presenza di Idruro di Titanio.

Questo fatto implica che, sebbene il Titanio sia immune nelle condizioni riportate dal diagramma, la formazione di Idruri di Titanio infragilisce notevolmente il materiale. Comunque, in zona basica i potenziali di formazione degli Idruri di Titanio sono molto elevati in valore assoluto, cioè in acqua, la possibilità che si formino idruri di Titanio è estremamente ridotta.

Le considerazioni sopra esposte sono valide anche nelle altre condizioni riportate nelle altre due figure, anche se con limiti leggermente diversi.

Diversamente da quanto viene calcolato dal codice HSC\_5, il diagramma di Pourbaix teorico, riportato dal manuale di Pourbaix [23] è un po' diverso:

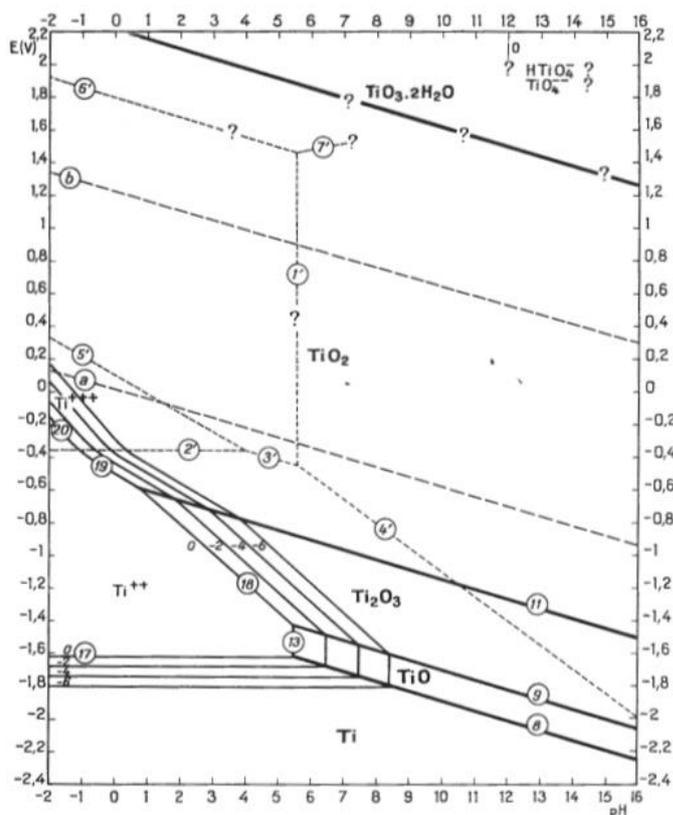
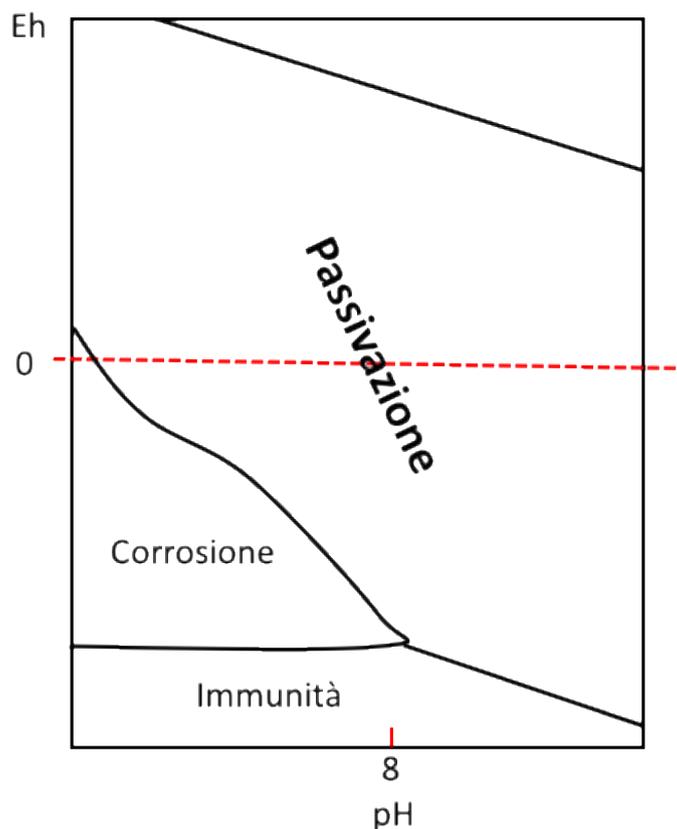


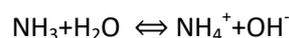
Figura 6 Diagramma di Pourbaix teorico del Titanio in acqua a 25°C [23]



**Figura 7 Schema del Diagramma di Pourbaix teorico del Titanio in acqua a 25°C**

Secondo il diagramma di Figura 7, esiste una zona di corrosione all'interno della zona di stabilità dell'acqua e che può estendersi fino a pH circa uguale a 8. In ogni caso, nella zona basica la parte passivata è estremamente estesa.

Nel caso di una miscela di acqua e ammoniaca si ha:



Questo significa che la soluzione acqua + ammoniaca ha carattere basico. Il livello di basicità dipende dalla percentuale di ammoniaca in acqua.

Da questo punto di vista, il Titanio è l'elemento fortemente resistente in acqua + ammoniaca, almeno a 25°C, essendo subito passivato da uno strato di  $\text{TiO}_2$ .

All'aumentare della temperatura potrebbero presentarsi fenomeni di corrosione (formazione di scaglie) legata fondamentalmente alla formazione di Idruri di Titanio, come appunto viene descritto dai diagrammi ottenuti con il codice HCS\_5. La letteratura, a riguardo, è abbastanza scarsa.

E' possibile però definire i seguenti aspetti [24]:

- il titanio non è attaccato da atmosfere contenenti  $\text{NH}_3$ , ma può essere corrosivo a temperature elevate. Il film protettivo di ossido è efficace in  $\text{NH}_3$  fino ad almeno 300 °C; a temperature più elevate, l' $\text{NH}_3$  si decompone in azoto e idrogeno che possono causare infragilimento da idrogeno del titanio;
- il titanio in una miscela di vapore e  $\text{NH}_3$  a 221 °C ha un rateo di corrosione di 11.2 mm/anno. Questo alto tasso di corrosione è associato in genere alla formazione di idruri;
- il titanio mostra un'eccellente resistenza alla corrosione fino al 70% di  $\text{NH}_4\text{OH}$  fino al punto di ebollizione.
- nella soluzione di  $\text{NH}_4\text{OH}$  al 28% a temperatura ambiente, la velocità è di 0,0025 mm/anno.

Pubblicazioni più recenti sulla corrosione di lega Ti 2Al 2.5Zr in acqua+ammoniaca pari 0.1 moli di NH<sub>3</sub>, corrispondente a pH 11 a 360°C e a 18.5 MPa (circa 185 Atm) mostrano i seguenti risultati:

- la corrosione in acqua + ammoniaca nelle condizioni sopra citate induce una corrosione accelerata e un *pick-up* di idrogeno. L'aumento della corrosione è dovuto alla crescita di uno spessore eccessivo di ossido che si frattura per *mismatch* termico, esponendo la superficie fresca della lega ad ulteriore ossidazione;
- nonostante i bassi ratei di corrosione in ambiente alcalino, effetti legati all'infragilimento di idrogeno possono avvenire sopra i 77 °C per pH≥11 [25].

E' possibile quindi riassumere quanto detto: il titanio, in ambiente fortemente alcalino ha una elevata resistenza alla corrosione, in quanto facilmente passivabile. Se il pH è estremamente levato (≥11) e per temperature elevate, si assiste ad una crescita notevole dell'ossido il quale, per motivi legati sia alla sollecitazione meccanica sia al *mismatch* termico tra Titanio e Ossido, può fratturare ed esporre la superficie metallica fresca.

Nel caso specifico dell'ammoniaca in acqua, a causa della decomposizione dell'ammoniaca stessa, all'aumentare della temperatura si comincia a formare idrogeno che porta alla formazione di Idruri di Titanio e conseguentemente al suo infragilimento.

Altri materiali, come lo Zirconio ed il Tantalio, presentano un comportamento analogo ma con una maggiore sensibilità all'infragilimento da idrogeno.

### 2.3 Analisi dei sistemi FeCrNiMo e FeCrTi

Nel caso delle attività in oggetto, relativamente alla progettazione di una nuova lega per scambiatori di calore, non si vuole utilizzare il Titanio o una qualche lega di Titanio, ma si vuole rinforzare una lega ferritica Fe-Cr con un elemento che possibilmente renda molto più stabile l'ossido di Cromo a temperature, pressione e alcalinità caratteristici degli scambiatori di calore che si basano sul sistema acqua + ammoniaca. Nell'eventualità che tale ossido non formi scaglie alle temperature di interesse, non dovrebbe presentarsi il problema dell'infragilimento di Idrogeno, che scongiurerebbe l'uso del Titanio in ambienti alcalini estremi e ad alta temperatura.

I diagrammi di Pourbaix del sistema Fe-Cr-Ti per varie temperature sono riportati nelle immagini da Figura 8 a Figura 9. In questo caso si tratta di sostituire il Nichel negli acciai comunemente utilizzati per questo tipo di scambiatori (tipo AISI 304 o 316).

Una breve analisi dei costi può essere ottenuta confrontando i costi degli elementi puri che possono essere trovati in [26]. In questo caso cilindri della stessa dimensione di Ti, Cr e Ni con purezze del 99.95% costano:

Ti 99.5%	(7 g)	29.90€
Ni 99.5%	(14g)	38.90€
Cr 99.5%	(11g)	38.90€

Quindi l'11% di Nichel in kg di acciaio ha un costo teorico di 305€, mentre il 4% di Ti su un kg di acciaio ha un costo di 170€.

Chiaramente, nella fabbricazione di acciai, si utilizzano delle ferroleghe e non gli elementi ad alta purezza, ma questo confronto rende conto di una possibile riduzione dei costi relativamente alle materie prime.

Si vedrà in seguito che la massima concentrazione di Titanio in lega che si vuole utilizzare è dell'ordine del 4%.

Qui di seguito riportiamo i diagrammi di Pourbaix relativamente al sistema Fe-Cr-Ti nelle varie condizioni di temperatura.

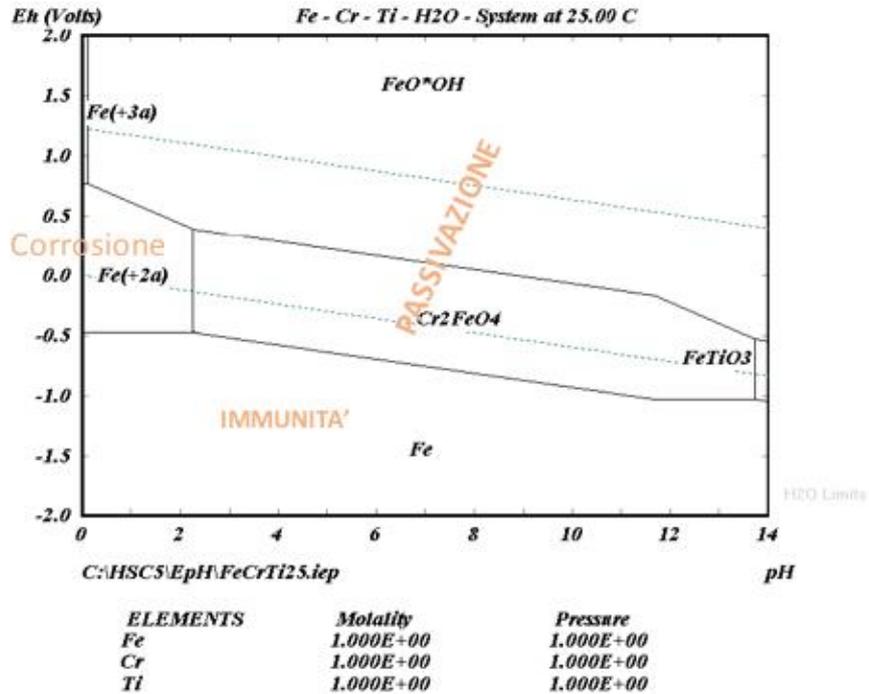


Figura 8 Diagramma di Pourbaix del sistema FeCrTi a 25°C- 1bar in soluzione acquosa

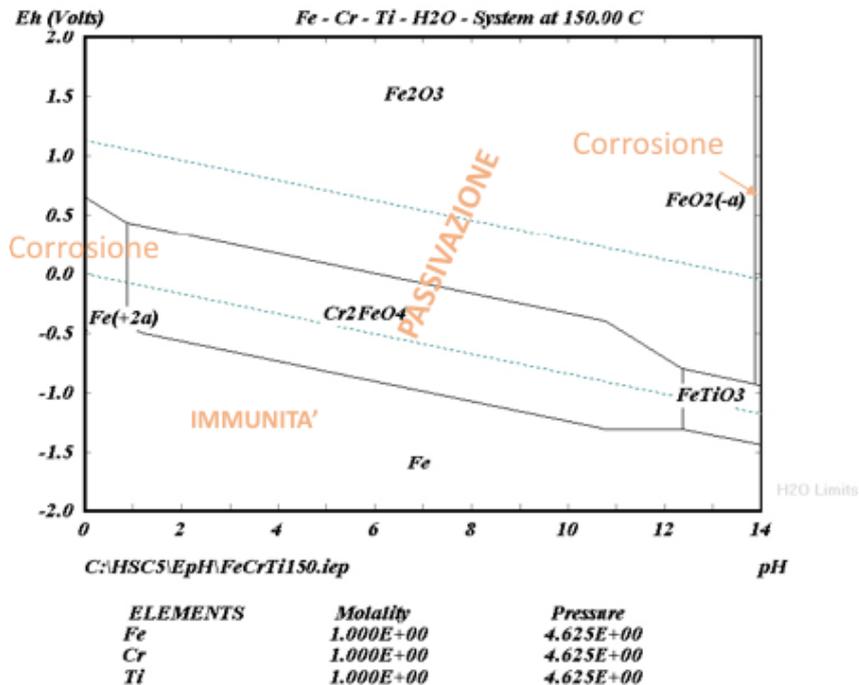


Figura 9 Diagramma di Pourbaix del sistema FeCrTi a 150°C - 4.62 bar in soluzione acquosa

Lo stesso diagramma calcolato a 150°C e 24 bar non mostra cambiamenti significativi.

A 200°C si assiste all'aumento della zona corrosiva a partire da circa pH=13.

In Figura 10 viene mostrato il diagramma di Pourbaix relativo alla famiglia FeCrNiMo (AISI 316)

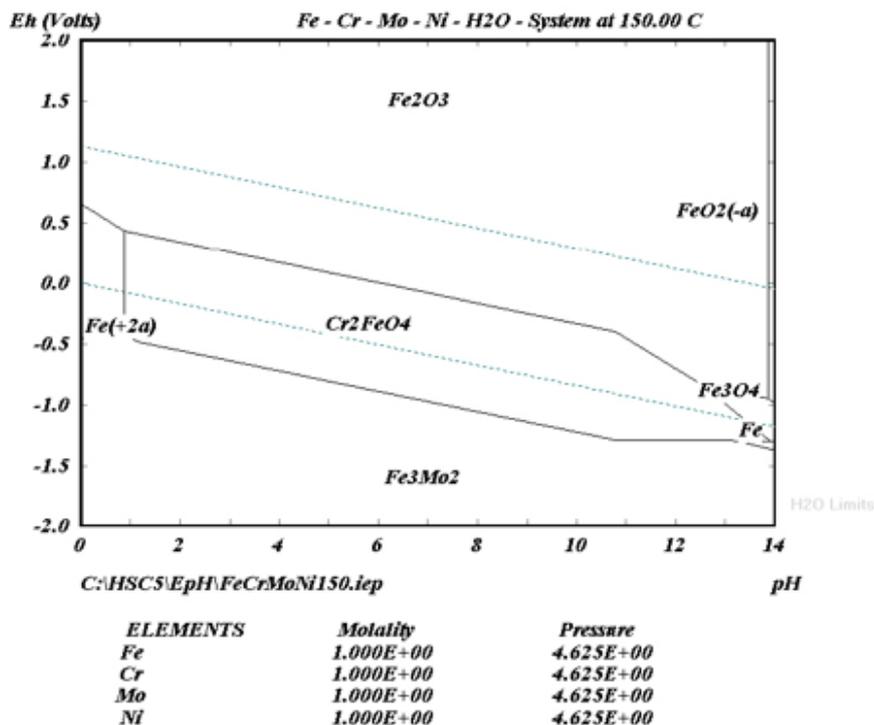


Figura 10 Diagramma di Pourbaix del sistema FeCrNiMo a 150°C - 4.62 bar in soluzione acquosa, nel quale si passa dalla Cromite ( $Cr_2FeO_4$ ) al dominio della magnetite ( $Fe_3O_4$ )

La comparazione tra i due diagrammi mostra che, nella zona tra  $pH > 1$  a  $pH < 11$ , il comportamento è pressoché uguale. All'aumentare del pH però, la sostituzione del Ni con il Ti modifica il comportamento a corrosione nella parte più alcalina, sostituendo la Magnetite ( $Fe_3O_4$ ) con l'Ilmenite ( $FeTiO_3$ ). Al fine di valutare se si ottiene un aumento della resistenza alla corrosione per elevati valori di pH, si possono determinare i parametri di crescita di questo ossido rispetto alla Magnetite.

## 2.4 Analisi termodinamica

In questo paragrafo è riportata l'analisi termodinamica di un acciaio del tipo Fe-Cr-Ti.

In questa analisi sono stati utilizzati i codici di calcolo Thermo-Calc® con database TCFE7.

Si vuole progettare un acciaio ferritico inossidabile ( $Cr > 12\%$ ) al Titanio. Questo materiale, sotto forma di polvere può essere trattato con processi mecano-chimici (*mechanical alloying*) al fine di produrre polveri ODS.

Tali polveri dovranno poi essere utilizzate in un sistema di Additive Manufacturing per la fabbricazione dello scambiatore di calore. Al fine della progettazione sono stati considerati i seguenti aspetti:

- adeguata resistenza alla corrosione nell'ambiente acqua + ammoniaca caratteristico dei sistemi per scambio termico;
- elevata resistenza meccanica in modo tale da ridurre lo spessore delle pareti dello scambiatore di calore;
- conducibilità termica superiore a quella dell'AISI 316 in modo da aumentare l'efficienza dello scambio termico.

Il contenuto standard di Cromo un acciaio del tipo AISI 316 è dell'ordine del 18%.

In Figura 11 riportiamo il diagramma pseudo-binario relativamente a un sistema Fe 12Cr xTi (Thermo-Calc-TCFe7).

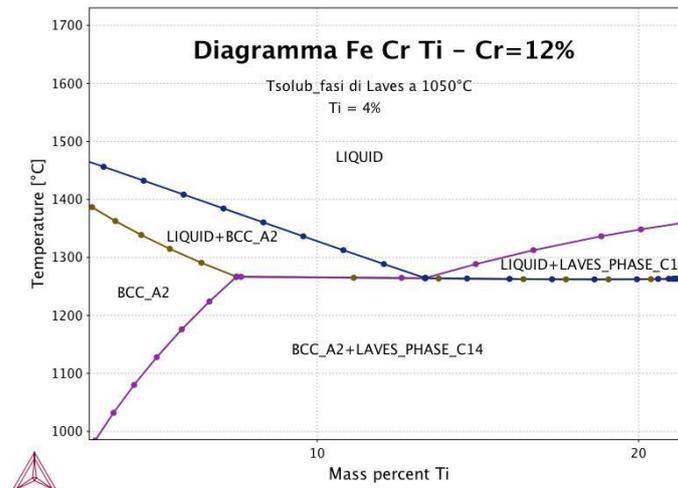


Figura 11 Diagramma pseudo-binario del sistema Fe 12 Cr xTi

Da questo diagramma si evince che:

- la lega è sempre completamente ferritica;
- all'aumentare del contenuto di Titanio in lega si assiste alla formazione di fasi di Laves, fino al raggiungimento della zona completamente eutettica Ferrite+Laves.

Tenendo conto che le fasi di Laves ( $Fe_2Ti$ ) sono delle fasi intermetalliche fragili che induriscono il materiale, è importante che la temperatura di messa in soluzione di queste fasi non sia particolarmente elevata. Nel caso degli acciai della famiglia degli AISI 316 la temperatura di solubilizzazione è circa 1050°C. Per questo valore di temperatura, le fasi maggiori ( $M_{23}C_6$ ) sono tutte messe in soluzione. Questa temperatura verrà scelta come temperatura di messa in soluzione delle fasi di Laves. Pertanto, la concentrazione massima di Titanio in lega dovrà essere intorno al 4%

In Figura 12 il diagramma di stato pseudo-binario del sistema Fe 4Ti xCr ce mostra in che misura il tenore di Cromo influenzi la formazione di fasi di Laves (Thermocalc-TCFe7).

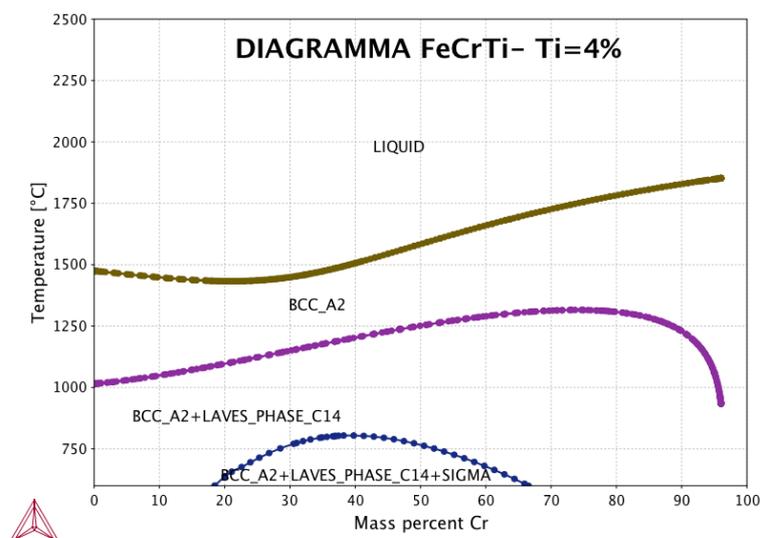


Figura 12 Diagramma pseudo-binario del sistema Fe 4Ti xCr

Dal diagramma, si può osservare che il tenore di Cromo deve essere dell'ordine del 15-16% max, al fine di avere una temperatura di solubilizzazione delle fasi di Laves intorno ai 1050°C.

Di seguito viene riportata un'analisi dettagliata del comportamento termodinamico (Design of Experiments). A tal fine sono stati effettuati una serie di calcoli utilizzando Thermocal-TCFe7 nell'intorno del 14% di Cr e del 4% di Ti.

I risultati sono riportati nella Tabella 1.

**Tabella 1 Grandezze caratteristiche in funzione della composizione chimica**

Composizione (wt%)				Grandezze caratteristiche			
Fe	Cr	Ti	Si	Tsol_Laves(°C)	Fm_Laves a 600°C	T_LIQUIDUS (°C)	Tsol_sigma
82.5	14	3	0.5	1032	0.095	1379	539
82	14	3.5	0.5	1070	0.112	1370	540
81.5	14	4	0.5	1110	0.128	1350	550
81	14	4.5	0.5	1150	0.147	1340	550
82.95	14	3	0.05	990	0.094	1390	x
82.45	14	3.5	0.05	1032	0.112	1370	x
81.95	14	4	0.05	1071	0.129	1351	x
81.45	14	4.5	0.05	1113	0.145	1339	x
79.95	17	3	0.05	1011	0.095	1380	530
79.45	17	3.5	0.05	1050	0.113	1370	540
78.95	17	4	0.05	1092	0.13	1351	550
78.45	17	4.5	0.05	1121	0.147	1330	560
81.25	15	3.7	0.05	1060	0.119	1360	x
84.25	12	3.7	0.05	1040	0.118	1373	x

Dai calcoli effettuati, la lega quaternaria sviluppa soltanto fasi di Laves del tipo Fe<sub>2</sub>Ti e fase sigma a temperature molto più basse. Nella tabella sono riportate:

- Temperatura di messa in soluzione delle fasi di Laves (Tsol\_Laves(°C));
- Frazione molare delle fasi di Laves a 600°C (Fm\_Laves);
- Temperatura di inizio fusione (T\_Liquidus)
- Temperatura di messa in soluzione della fase sigma (Tsol\_sigma).

Dall'analisi dei calcoli, appare evidente che:

- il Silicio e il Cromo aumentano la temperatura di solubilizzazione delle fasi di Laves. Quest'effetto è più evidente in presenza di Silicio;
- all'aumentare del Ti aumenta notevolmente la precipitazione delle fasi di Laves;
- la composizione con temperatura di solubilizzazione delle fasi di Laves intorno ai 1050°C è quella evidenziata in giallo nella tabella, tenendo anche conto che il contenuto di altre impurezze ineliminabili (cioè Carbonio, Azoto, Ossigeno, Fosforo e Zolfo), sottraggono Titanio dalla soluzione solida fin dalle più alte temperature.

Nella Tabella 2 sono riportati i calcoli relativi ad una specifica di fabbricazione nella quale sono specificati i valori massimi delle impurezze di cui sopra.

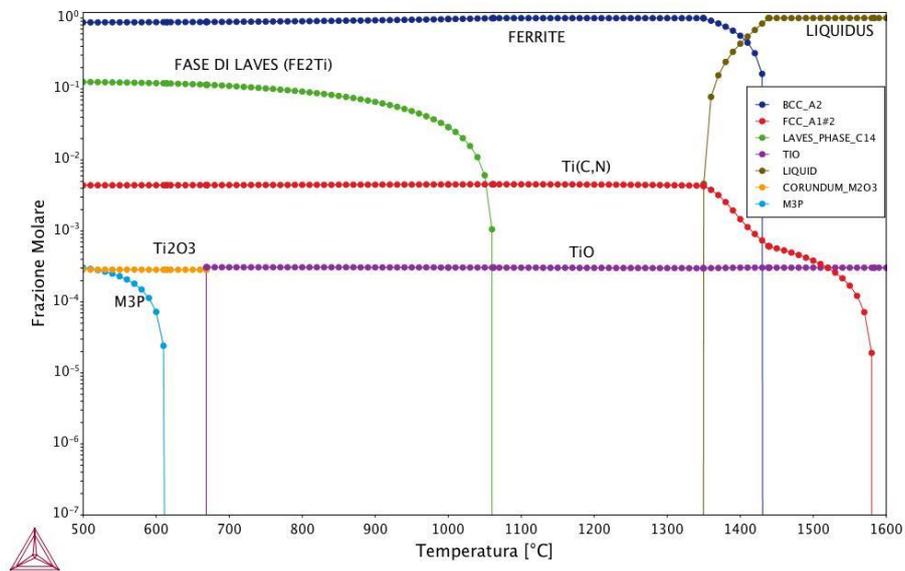
**Tabella 2 Specifiche chimiche di fabbricazione delle polveri metalliche nel caso di massima concentrazione di Titanio (4%)**

SPECIFICHE. (wt%) Si<0.05; C<0.05; O<50ppm; N<50ppm; P<60ppm; S<50ppm									
Cr_max	Ti_max	Fe	Tsol_Laves(°C)	Fm_Laves/600°C	T_LIQUIDUS (°C)	Ti(C,N)_fraz	M3P_sol	M3P_Fraz_600	TiO
14.5	4.2	bal.	1070	0.132	1350	0.0047	610	9.00E-05	3.00E-04
Cr_min	Ti_min								
13.5	3.7	bal.	1031		1370	0.0044	600	4.50E-05	3.10E-04
Cr_des	Ti_des								
14	4	bal.	1060	0.123	1350	0.0047	611	7.20E-05	3.10E-04

I valori di N, C O, P e S a livelli così bassi sono normalmente raggiungibili in colate VIM ("Vacuum Induction melting").

In Figura 13 viene riportato il grafico relativo ai campi di esistenza delle fasi per la composizione desiderata.

2020.04.03.22.11.35  
TCFE7: Fe, Cr, Ti, Si, C, N, O, P  
Pressure [Pa] = 100000.0, System size [mol] = 1.0, Mass percent Cr = 14.0, Mass percent Ti = 4.0, Mass percent Si = 0.05, Mass percent C = 0.04, Mass percent N = 0.005, Mass percent O = 0.005, Mass percent P = 0.005



**Figura 13 Stepped Calculation Graph (Thermocalc) relativo alla composizione desiderata**

Come si vede, le impurezze (C, N, O e P) sviluppano una serie di fasi (Precipitati e/o inclusioni) che sono già presenti nella fase liquida, in particolare i carbo-nitruri di Titanio (Ti(C,N)) e l'ossido di Titanio (TiO). La fase sigma non è mai presente e, a bassa temperatura, il fosforo precipita sotto forma di  $M_3P$ . La temperatura calcolata di messa in soluzione delle fasi di Laves è di 1060°C.

Tenendo conto che il processo di Additive Manufacturing è un processo nel quale il raffreddamento dopo ogni fusione puntuale è molto veloce, si dovrebbe assistere ad un sotto-raffreddamento della lega per cui, step-by-step, l'ammontare delle fasi intermetalliche dovrebbe essere enormemente più basso di quello mostrato all'equilibrio termodinamico.

In ogni caso, un eccesso di fase intermetalliche potrebbe infragilire eccessivamente la lega.

Pertanto, verranno investigate 3 tipi di polvere FeCrTi con 3 diverse concentrazioni di Ti: 4%, 2.5% e 1%.

Qui di seguito riportiamo l'analisi delle fasi in funzione della temperatura per una concentrazione di Ti al 2.5% (Figura 14) e all'1% (Figura 15), con lo scopo di ridurre eventualmente l'ammontare delle fasi di Laves nel prodotto finito.

2020.04.06.22.22.01  
 Pressure [Pa] = 100000.0, System size [mol] = 1.0, Mass percent Cr = 14.0, Mass percent Ti = 2.5, Mass percent Si = 0.05, Mass percent C = 0.04, Mass percent N = 0.005, Mass percent O = 0.005, Mass percent P = 0.005

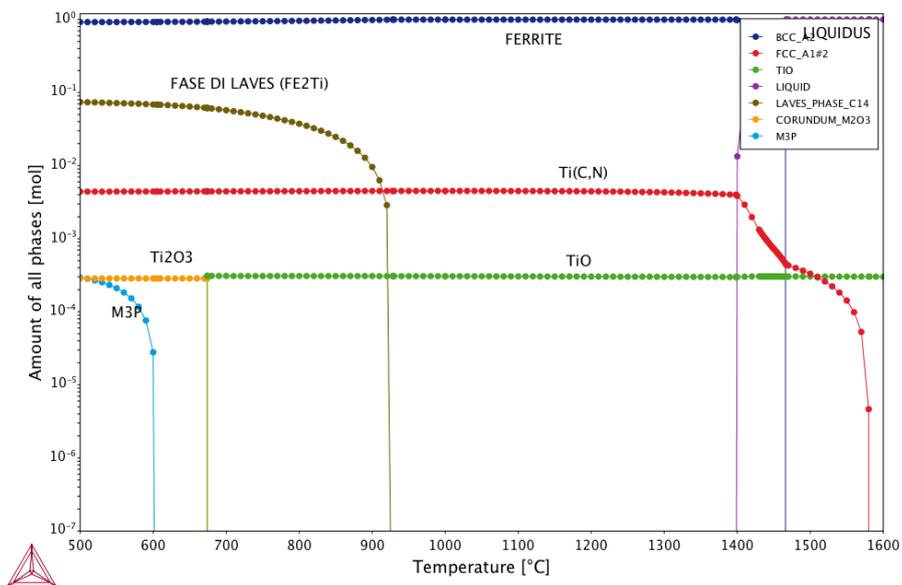


Figura 14 Stepped Calculation Graph (Thermocalc) relativo alla composizione con Ti = 2.5%

2020.04.04.09.20.37  
 Pressure [Pa] = 100000.0, System size [mol] = 1.0, Mass percent Cr = 14.0, Mass percent Ti = 1.0, Mass percent Si = 0.05, Mass percent C = 0.04, Mass percent N = 0.005, Mass percent O = 0.005, Mass percent P = 0.005

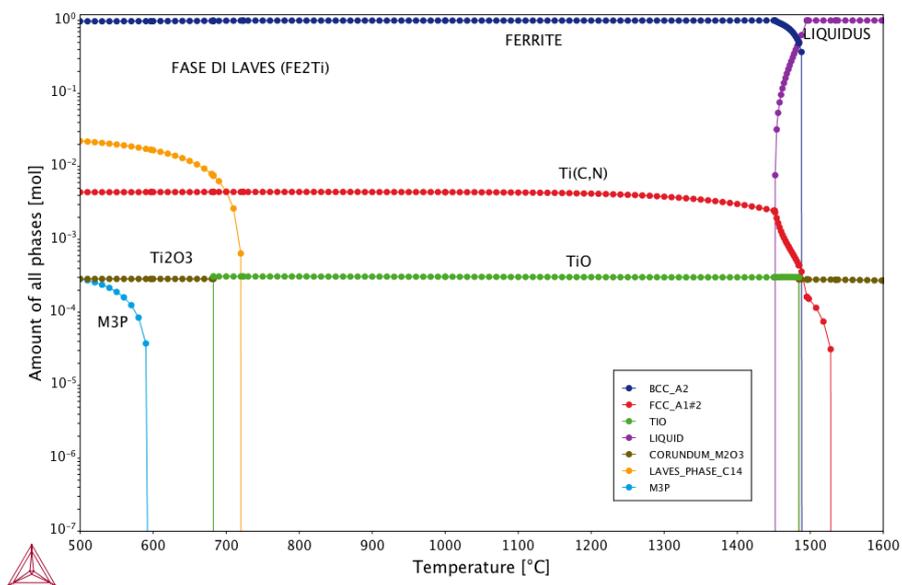


Figura 15 Stepped Calculation Graph (Thermocalc) relativo alla composizione con Ti = 1%

Con Ti= 2.5%, la temperatura di solubilizzazione è circa 925°C, mentre con Ti=1% e circa 720°C.

Naturalmente, poiché lo scopo è quello di testare la resistenza a corrosione in ambiente acqua + ammoniaca, si cercherà di raggiungere il miglior compromesso tra caratteristiche meccaniche e resistenza alla corrosione.

Per quanto riguarda l'altro parametro importante, La conducibilità termica, in genere gli acciai ferritici o ferritico-martensitici, ad esclusione dei martensitici del tipo 17-4PH ( Precipitation Hardened, che hanno un contenuto non trascurabile di Austenite residua), hanno una conducibilità termica molto più elevata della famiglia degli austenitici. Gli acciai della famiglia AISI 4000 (Ferritici, ferritico-martensitici) hanno una conducibilità termica a temperatura ambiente quasi doppia rispetto alla famiglia degli AISI 300. Infatti per

la serie AISI4000 questa è pari a 40-52 W/mK mentre per l'AISI 304 e 316 è rispettivamente pari a 16.2 e 16.3 W/mK, come risulta nel database MatWeb [27] che mostra come gli acciai della famiglia AISI 4000 (Ferritici, ferritico-martensitici) abbiano una conducibilità termica quasi doppia rispetto alla famiglia degli AISI 300.

### 3 Conclusioni

L'attività ha previsto la definizione di una forchetta composizionale relativa ad una lega ferrosa di tipo ferritico per applicazioni nei processi di additive manufacturing per la realizzazione di scambiatori di calore. La lega è stata concepita per un utilizzo con fluidi particolarmente gravosi dal punto di vista della corrosione in ambiente basico quale l'ammoniaca. Inoltre si è presa in considerazione una lega ferritica che in genere presenta una conducibilità termica superiore rispetto alle leghe austenitiche. Lo studio ha previsto la determinazione delle zone di corrosione delle leghe di Titanio con la realizzazione dei diagrammi di Poubaix. Il titanio non presenta fenomeni di corrosione a pH elevati, ma presenta il problema della formazione di idruri che ne possono causare l'infragilimento. Le condizioni di lavoro previste all'interno degli scambiatori di calore, in base alle condizioni di utilizzo, non permettono lo sviluppo di idrogeno dall'ammoniaca. Quindi nel caso dell'utilizzo del titanio il problema dell'infragilimento dovrebbe rimanere secondario. L'analisi ha quindi considerato un confronto in termini di corrosione delle leghe ferrose del tipo FeCrNiMo (AISI 316) e FeCrTi. Anche in questo caso è stata verificata la presenza di una zona di passività, nelle condizioni di utilizzo, che permette a questi tipi di leghe di resistere alla corrosione in ambiente alcalino. Rispetto alla lega tipo AISI 316 è stato ridotto drasticamente il contenuto di nichel con conseguente riduzione dei costi e l'introduzione di una percentuale di Ti fino al 4%. L'analisi termodinamica ha permesso di verificare che con percentuali inferiori al 4% di Ti è ridotto il numero di fasi di Laves presenti che potrebbero portare a una bassa resistenza meccanica e alla corrosione della lega. Sono stati inoltre determinati mediante software di modellazione termodinamica i campi di esistenza delle fasi presenti. L'attività ha permesso quindi di definire la forchetta composizionale della lega che verrà realizzata e processata per la preparazione di ODS mediante trattamenti meccanici nel secondo e terzo anno di attività del presente progetto.

### 4 Riferimenti bibliografici

- [1] M. F. Ashby, *Materials Selection in Mechanical Design*, Butterworth-Heinemann, 2016
- [2] *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*, editato da P. Marcus, 3a edizione, CRC Press, 2011.
- [3] *Material property data for engineering materials*, Mike Ashby, Cambridge University, Engineering Department and Granta Design 4th edition, January, 2016
- [4] AK Steel Corporation - AK Stainless Steel Comparator (pdf) - [www.aksteel.com](http://www.aksteel.com)
- [5] M. W. H. Gillham, A New Composite Material for Plate Heat Exchangers, *Materials & Design* Vol. 9 n. 4 (1988) 192-194
- [6] Report RdS/2011/PR\_3.4/1 G.Corallo, A. Franchi, "Realizzazione di un prototipo reversibile di macchina ad assorbimento da 18 kW con alimentazione ad acqua calda da adibire al solar cooling and heating e prove sperimentali preliminari", 22/09/2011
- [7] G. Celata; G. Corallo, "A New Plate Heat Exchanger for Water-Ammonia Absorption Machines ", *International Symposium on Compact Heat Exchangers*, Grenoble, august 18 – 23, 2002
- [8] M. Weinstein, L. Lee, L. Johnson, A. Battenbough, A. M. Osmanda, *Properties of Selected Nickel and Iron Based Brazing Filler Metals*, WALLCOLMONOY, Technical Paper, April 2015
- [9] G. Stratford, A. Battenbough, L. Lee, M. Weinstein, *Comparing High-Temperature Nickel Brazing Filler Metals*, *Proceedings 37th International Brazing and Soldering Symposium*, 2010
- [10] W.D. Coolidge, Ductile tungsten, *Trans Am Inst Elec Eng*, 29 (1910) 961–965
- [11] R. Irmann, Sintered Aluminum with High Strength at Elevated Temperatures, *Metallurgia*, 46 (1952) 125
- [12] R. S. Goodrich, G. S. Ansell, Transmission Electron Microscopy of Three Recrystallized Al-AI203 SAP-Type Alloys, *Transactions of the Metallurgical Society of AIME*, 230 (1964) 1372-1377

- 
- [13] T. Kaito, T. Narita, S. Ukai, Y. Matsuda, High temperature oxidation behavior of ODS steels, *Journal of Nuclear Materials*, 329-333 (2004) 1388-1392
- [14] Hosemanna, H. T. Thau, A. L. Johnson, S.A.Maloy, N.Li, Corrosion of ODS steels in lead–bismuth eutectic, *Journal of Nuclear Materials*, 373 (2008) 246-253
- [15] S. Ukai, M. Fujiwara, Perspective of ODS alloys application in nuclear environments, *J Nucl Mater* 307-311 (2002) 749-757
- [16] L. L. Hsiung, M. J. Fluss, A. Kimura, Structure of oxide nanoparticles in Fe–16Cr MA/ODS ferritic steel, *Materials Letters* 64 (2010) 1782–1785
- [17] Benjamin, J.S. Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying, *Metallurgical Transactions*, 1, (1970) 2943–2951
- [18] M.O. Lai, L. Lu, *Mechanical alloying*. Boston, MA: Kluwer Academic Publishers, 1998
- [19] Y. F. Zhang, L. Lu, S.M. Yap, Prediction of the amount of PCA for mechanical milling, *Journal of Materials Processing Technology*, 89–90 (1999) 260-265
- [20] Z. Yao, W. Xiong, J. Qu, S. Lin, Role of A2 and A50 process on the oxide dispersion strengthened ferritic alloy fabricated by mechanical alloying, *Materials and Design* 32 (2011) 2821–2826
- [21] M.Pourbaix “Atlas of Electrochemical equilibria in aqueous solutions” NACE Ed. (1977)
- [22] HSC-Chemistry (Versione 5) by Chemistry Software, Suite #829, 1321 Upland Drive, Houston, TX 77043, USA .
- [23] M.Pourbaix “Atlas of Electrochemical equilibria in aqueous solutions” NACE Ed. (1977)
- [24] ASM Handbook, VOL 13C- “Corrosion: Environments and Industries” ASM International Ed. (2006), pag.733-734
- [25] -TIMET – “Corrosion resistance of Titanium”- Titanium Metal Corporation, 1999 Broadway, Suite 4300 Denver, Colorado 80202 USA (Brochure)
- [26] [www.Novaelments.it](http://www.Novaelments.it)
- [27] [www.matweb.com](http://www.matweb.com)