

**Dott. Ulrich E. KLOTZ e Tiziana HEISS**

fem Istituto di ricerca sui metalli preziosi + chimica dei metalli  
Katharinenstrasse 17, D-73525 Schwaebisch Gmuend, Germania

**Il dott. Ulrich E. Klotz** ha ottenuto la laurea in Ingegneria della Metallurgia Fisica (Università di Stoccarda, Germania) ed ha conseguito un PhD in Scienze dei Materiali presso la ETCH di Zurigo, Svizzera. È direttore del dipartimento di metallurgia fisica presso l'Istituto di Ricerca sui Metalli Preziosi e sulla Chimica dei Metalli (fem) presso Schwaebisch Gmuend, Germania.



**B. Sc. Tiziana Heiss** ha conseguito la laurea in Ingegneria dei Materiali con specializzazione nei trattamenti delle superfici (Politecnico di Milano, Italia) e un Master in Materiali e Tecniche Diagnostiche nel Settore dei Beni Culturali (Università di Pisa). Lavora presso il dipartimento di Metallurgia Fisica presso l'Istituto di Ricerca sui metalli Preziosi e sulla Chimica dei (fem) presso Schwaebisch Gmuend, Germania.

*La fusione delle leghe a base di titanio è una procedura complessa e costosa, dovuta all'elevata temperatura di fusione e alla reattività chimica con l'ossigeno a una temperatura  $T > 600^{\circ}\text{C}$ . Di conseguenza, il titanio fuso reagisce facilmente con i componenti di crogioli e stampi durante la fusione. Pertanto, l'intero processo viene svolto in atmosfera di gas inerte o in condizione di vuoto, ad es. nelle macchine di fusione ad arco con crogiolo freddo in atmosfera di argon. Tuttavia, le tecniche convenzionali possono altresì essere utilizzate per la fusione del titanio, ma richiedono alcuni adeguamenti riguardanti il materiale per la microfusione e il crogiolo. In commercio sono disponibili crogioli di due materiali, con proprietà apparentemente indicate per la fusione del titanio. Lo scopo di questo studio è stato valutare l'idoneità dei crogioli ceramici commerciali, selezionati per la microfusione di Ti6Al4V destinata al settore della gioielleria. Sono state utilizzate una macchina commerciale a colata inclinata sotto vuoto e una macchina a colata centrifuga per fondere la lega in lingottiera o in gusci di microfusione con materiale refrattario. È stata effettuata una valutazione sul riempimento della forma del guscio, sulle reazioni del crogiolo e della microfusione tramite indagine microstrutturale, analisi chimica e profili di durezza degli elementi come colati in funzione della temperatura del guscio. La reazione della lega è variata fortemente a seconda del materiale del crogiolo, del rivestimento del crogiolo e della temperatura del guscio ceramico. I risultati ottimali sono stati raggiunti con crogioli in ittrio e in alluminio rivestiti in ittrio. Si rende necessario il miglioramento dei costi dei materiali e dei processi per ottenere una fusione competitiva dei gioielli con leghe di titanio.*

# Investment casting of Ti alloys by induction melting

Dott. Ulrich E. KLOTZ e Tiziana HEISS

fem Istituto di ricerca sui metalli preziosi + chimica dei metalli

Katharinenstrasse 17, D-73525 Schwaebisch Gmuend, Germania

## INTRODUZIONE

Le leghe a base di titanio sono altamente versatili date le loro interessanti proprietà, tra cui l'elevata resistenza alla corrosione, le buone proprietà meccaniche, l'elevata biocompatibilità e la bassa densità. Ti6Al4V è la lega in titanio più ampiamente utilizzata. Essa è caratterizzata da una buona lavorabilità e da eccellenti proprietà meccaniche. Le leghe intermetalliche NiTi con struttura B2 vengono utilizzate in molte applicazioni mediche e si basano su questa lega, in particolare gli stent, data la massima elasticità e delle proprietà di memorizzazione della forma. Gli alluminuri di titanio basati su  $\gamma$ -TiAl richiamano sempre più interesse per le applicazioni nelle turbine a gas. Tuttavia, l'alta reattività delle leghe contenenti titanio ne ostacola la fusibilità. In genere, la fusione ad arco in crogiolo freddo in atmosfera di argon viene utilizzata per le leghe in titanio, in quanto caratterizzata dall'assenza di contaminazione del crogiolo con la fusione [1-3]. Tuttavia, questo processo mostra alcuni tipici svantaggi, tra cui il basso surriscaldamento e la temperatura disomogenea della fusione, dato il crogiolo freddo e, di conseguenza, un limitato riempimento dello stampo.

La microfusione con la fusione a induzione può essere un metodo alternativo di realizzazione della colata, in particolare per parti piccole e filigrane, tipicamente utilizzate nella gioielleria e nelle applicazioni medicali, ma l'elevata reattività delle leghe in titanio con il crogiolo nello stato liquido rappresenta un limite serio per questo processo. In base alle considerazioni sull'energia libera Gibb relativa alla formazione di molti materiali refrattari, ittrio, torio, calcio e berillio offrono la massima stabilità chimica per le fusioni del titanio [1, 4]. Il torio e il berillio sono meno indicati data la loro radioattività e tossicità. Il calcio subisce la sua forte reazione alcalina con l'umidità. I materiali del crogiolo possono reagire con la fusione in vari modi [4]: sciogliendo il metallo liquido (ad es. alluminio, zirconio, titanio, grafite), con la riduzione tramite il metallo liquido che forma un prodotto di reazione solida o volatile con la fusione (ad es. alluminio, titanio, grafite) o la fusione o evaporazione sotto il punto di fusione del metallo (ad es. quarzo). L'ittrio e il calcio sarebbero sostanze refrattarie adatte alla colata della lega di titanio per la loro stabilità termodinamica ma entrambi subiscono, rispettivamente, la bassa resistenza allo shock termico e la reazione con l'umidità. Per questa ragione, le attività di ricerca si concentrano su crogioli graduati con rivestimenti in calcio o ittrio nel lato di fusione [5-12]. L'alluminio titanato ( $Al_2TiO_5$ ) è interessante come matrice del crogiolo, laddove sia possibile utilizzare un rivestimento in ittrio o zirconio stabile, dato il suo basso modulo di elasticità e la minima conducibilità termica insieme a una bassa dilatazione termica e all'elevata resistenza allo stress termico [13].

Nel presente studio, sono stati selezionati quattro materiali disponibili in commercio per il crogiolo ceramico da testare nelle prove di fusione e colata con Ti6Al4V. I crogioli in grafite sono stati utilizzati come riferimento, in quanto frequentemente utilizzati nella pratica industriale [14]. Lo scopo di questo lavoro è stato valutare le proprietà delle parti fuse con diversi crogioli commerciali, in relazione alle necessità delle applicazioni medicali e del settore della gioielleria.

## 2. ESPERIMENTI

Quattro diversi crogioli in materiale refrattario, raccomandati dai produttori per la colata del titanio, sono stati testati con la fusione di Ti6Al4V (Ti Grado 5). Il tipo A è il crogiolo in quarzo rivestito di zirconio. Il quarzo ha un'elevata resistenza allo stress termico ma mostra anche un'elevata reattività con il titanio. Lo zirconio mostra un'elevata stabilità fisico-chimica a temperature elevate, ma non è inerte in relazione al titanio. Il tipo B è un crogiolo in alluminio titanato rivestito con ittrio (Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>) (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 52,3 wt. %; TiO<sub>2</sub>: 41,2 wt. %; MgO: 6,0 wt. %; altro: 0,5 wt. %) con una porosità aperta del 10-16%. Il crogiolo tipo C è un materiale refrattario prodotto tramite una specifica tecnica di preparazione del guscio. Gli strati rivolti verso la fusione sono in ittrio, mentre gli strati finali sono in alluminio. Il crogiolo di tipo D è stato sottoposto a pressatura isostatica a freddo e sinterizzato dalla polvere di ittrio puro, producendo una certa porosità residua. Per il confronto con i crogioli ceramici, sono stati utilizzati i crogioli in grafite di alta qualità lucidata e lavorata (Tokai Carbon, grado G347S) con un contenuto di ceneri molto basso di 50-100ppm. La stabilità meccanica e chimica a lungo termine di ciascun tipo di crogiolo è stata testata almeno due volte con l'uso ripetuto negli esperimenti di fusione come di seguito descritto.

Sono stati svolti vari esperimenti di fusione con una macchina a colata inclinata sotto vuoto 15kW (Indutherm VTC200VTi) e una macchina a colata centrifuga sotto vuoto 10kW (Topcast TCE10), entrambe dotate di riscaldamento a induzione. È stata creata un'atmosfera di gas inerte nella camera di fusione mediante evacuazione ripetuta per quattro volte a < 10-2mbar e riempimento con argon. La temperatura del metallo durante il riscaldamento è stata monitorata da un pirometro a quoziente bicolore (Maurer QKTRD1085), calibrato con una temperatura di transizione  $\alpha/\beta$  (878°C) e con la temperatura di fusione del titanio puro (1668°C). Le prove di fusione e colata sono state svolte con una dimensione del lotto di 20 - 500g. In base al materiale del crogiolo e alla quantità della lega sono stati applicati livelli diversi di riscaldamento. Utilizzando la stessa potenza di riscaldamento, il metallo si riscaldava più lentamente nei crogioli in grafite a confronto con quelli in ceramica, in quanto la grafite è conduttiva e, pertanto, direttamente riscaldata, schermando in contemporanea il metallo dal campo elettromagnetico. La temperatura di colata è stata di circa 1850°C.

Dopo la colata, gli alberi sono stati sottoposti a sabbiatura e idrosabbiatura. Le sezioni trasversali metallografiche dei pezzi colati sono state preparate utilizzando tecniche metallografiche convenzionali. I micro-profili di durezza Vicker (carico 0,1 kg) dei lingotti sono stati quindi valutati in corrispondenza delle sezioni trasversali per poter identificare una possibile formazione di alpha-case. L'alpha-case è uno strato superficiale arricchito di ossigeno a causa della reazione con lo stampo. Per poter effettuare lo studio, sono state realizzate le sezioni trasversali dell'interfaccia di fusione dei crogioli. L'identificazione dei prodotti di reazione e la loro composizione chimica è stata effettuata tramite microanalisi quantitativa SEM-EDX, utilizzando un microscopio elettronico a scansione Zeiss SUPRA a 15kV e dotato del sistema EDX Oxford Inca. La composizione chimica è stata misurata tramite la spettrometria d'emissione ottica a bagliore di scarica (GDOES).

In una prima fase, sono state svolte le prove di fusione con lingottiera per analizzare le contaminazioni causate dal crogiolo. I successivi esperimenti di fusione nei gusci di ceramica sono stati svolti utilizzando i crogioli in grafite e quei crogioli ceramici (di tipo C e D) che hanno ottenuto risultati migliori nelle prove con la lingottiera. Gli stampi dei gusci ceramici per i pezzi di gioielleria sono stati preparati utilizzando la tecnica convenzionale della cera persa (Figura 1). In una prima fase, i pezzi di cera sono stati rivestiti con uno strato principale di alluminio-magnesio (J. Morita Europe GmbH, Titavest CB) per ridurre al minimo la reattività della fusione. Dopo l'essiccazione, questa procedura di rivestimento è stata ripetuta varie volte per poter dare forma a un guscio meccanicamente stabile. Il materiale di rivestimento Titavest CB è quindi pensato per il rivestimento nel settore dentale da parte del produttore. I gusci stabili di grandi dimensioni non possono essere preparati con questo materiale. Di conseguenza, l'albero rivestito di cera è stato inserito in un cilindro, che è stato riempito con un materiale per rivestimento con legante fosfatico per il settore dentale (Shera, Titan-Easy) e attivato in base alle raccomandazioni del produttore. La temperatura del cilindro per la fusione variava tra 22°C, 200°C e 400°C. Le condizioni di fusione erano identiche alle condizioni ottimizzate, identificate per la fusione della lingottiera, e ciascuna colata ha richiesto circa 140g di lingottiera. Per poter valutare il riempimento della forma e le reazioni della microfusione per diverse condizioni di fusione, l'albero conteneva parti in cera di dimensioni e pesi diversi: due strutture a griglia per valutare il riempimento della forma, quattro anelli leggeri e due anelli più pesanti, che avrebbero dovuto mostrare reazioni di microfusione più alte data la prolungata esposizione al calore. I pezzi dei gioielli fusi sono stati macinati e lucidati utilizzando tecniche convenzionali del settore della gioielleria.



Albero in cera



Rivestimento principale in ittrio



Spruzzato con alluminio in sabbia ed essiccato



Albero come colato con residui da microfusione



Albero dopo la sabbiatura



Anello di gioielleria finito

Figura 1 – Fasi del processo di preparazione del guscio e colata dalla struttura in cera al gioiello finito

### 3. RISULTATI E DISCUSSIONE

#### 3.1. Reazioni del crogiolo

I quattro materiali del crogiolo hanno reagito in maniera molto differente con la lega durante la fusione e la colata. La Tabella I contiene un riepilogo della contaminazione della fusione a confronto con il materiale iniziale e lo standard ASTM.

I profili di durezza misurati sui campioni metallografici sono mostrati nella Tabella II e Tabella III.

Crogiolo	Stampo	HV1	Ti	Al	V	O	N	Si	Zr	Y	C
A	Cu	1317	Bal.	-	-	3,00	1,30	5-12	0,57	-	0,80
B	Cu	405	Bal.	6,04	3,99	0,30	0,05	0,03	0,01	0,19	0,01
C	Cu	343	Bal.	5,80	3,75	0,21	0,04	0,02	0,01	0,29	0,01
Grafite	Cu	371	Bal.	5,85	3,79	0,08	0,01	0,01	0,01	0,01	1,61
C	Shell,	200°C	Bal.	Bal.	5,86	3,78	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
D	Shell,	400°C	Bal.	Bal.	5,84	4,06	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
		400°C									
Grafite	Shell,	380	Bal.	Bal.	5,61	3,91	0,01	0,01	0,01	0,01	01,30
		400°C									
Materiale iniziale	-	312	Bal.	Bal.	6,01	4,26	0,05	-	-	-	0,01
ASTM B367-09	-	-	Bal.	Bal.	5,50	3,50	-	-	-	0,00	0,1
					-	-				5	
					6,75	4,50					

Tabella I. Prove di fusione con Ti6Al4V (eccetto per crogiolo A, in cui è stato utilizzato il titanio grado 2). Durezza Vickers HV 1 (valore massivo) e l'analisi chimica in percentuale di massa (GDOES) a confronto con lo standard ASTM B367-09 e il materiale iniziale.

Il **crogiolo A** (quarzo rivestito di zirconio) ha fortemente reagito con la fusione non appena essa è stata completata. Tale reazione è stata indicata da un improvviso aumento della temperatura di fusione. Le misurazioni EDX hanno indicato la formazione di ossido di titanio e di silicati di titanio. Il rivestimento originario in zirconio è stato completamente sciolto. A seguito di questa reazione, la durezza è aumentata di oltre 1300 HV 1 e il lingotto è diventato molto fragile. Sono stati riscontrati contenuti molto alti di ossigeno e silicene nel campione fuso (Tabella I). A causa della reazione e dell'elevata durezza, il crogiolo A non è assolutamente idoneo per la fusione del titanio.

Il **crogiolo B** (alluminio titanato rivestito di ittrio) ha mostrato una reazione notevolmente inferiore; tuttavia, il rivestimento di ittrio del crogiolo è stato completamente disciolto dopo un unico utilizzo del crogiolo. Il crogiolo mostra la tendenza a formare crepe, limitando quindi il numero di colate ripetibili, anche dopo il secondo rivestimento con ittrio. La durezza del materiale "come colato" è di circa 400 HV 1, quindi con un notevole potenziamento rispetto al materiale iniziale (Tabella I). La composizione mostra maggiori livelli di alluminio, a confronto con i campioni fusi nei crogioli C e D, e livelli elevati di ossigeno e ittrio derivanti dal rivestimento di ittrio sciolto. Il contenuto di ossigeno è all'incirca raddoppiato a confronto con il materiale iniziale e supera i limiti in base agli standard ASTM. In conclusione, per le leghe ricche di titanio, i crogioli in alluminio titanato non sono risultati idonei nonostante i rivestimenti in ittrio. Essi potrebbero essere indicati per le leghe con contenuto inferiore di titanio.

Il **crogiolo C** è stato costruito effettuando un processo di preparazione del guscio ceramico e mostra un'elevata porosità (Figura 2a, b). Il rivestimento in ittrio di questo crogiolo, mostrato come strato più chiaro nella Figura 2c, è molto più spesso a confronto con i rivestimenti dei crogioli A e B. Analogamente a tutti gli altri crogioli, anche nel tipo C sono state rilevate crepe profonde, impedendone quindi il ri-utilizzo. Il materiale fuso penetra i pori nello strato di ittrio e il materiale massivo del crogiolo fino a una profondità di 2 mm. Durante la solidificazione e il raffreddamento, tale penetrazione può comportare una delaminazione dello strato di ittrio, facendo sì che tali crogioli possano essere generalmente utilizzati per una sola fusione. La durezza superficiale ottenuta dalla colata della lingottiera è stata di 350-400 HV 0,1 (Tabella II). L'analisi chimica (Tabella I) mostra un leggero aumento dei livelli di ossigeno, azoto e ittrio, a confronto con i materiali iniziali, pur rimanendo ancora sotto i limiti ASTM.

Tabella II: Crogioli ceramici: durezza Vickers HV 0,1 in funzione della distanza dalla superficie.

Distanza dalla superficie	Crogiolo C/Lingottiera	Crogiolo C/Guscio 22°C	Crogiolo C/Guscio 200°C	Crogiolo C/Guscio 400°C
10µm	386	437	551	535
50µm	370	410	415	470
100µm	370	389	356	390
200µm	356	375	356	370
400µm	343	373	355	350

Tabella III:

Crogioli in grafite: durezza Vickers HV 0,1 in funzione della distanza dalla superficie.

Distanza dalla superficie	Grafite/Lingottiera	Grafite/Guscio 22°C	Grafite/Guscio 400°C
10µm	389	420-580	400-490
50µm	398	378-550	430-556
100µm	412	453	465
200µm	395	441	379
400µm	402	373	364

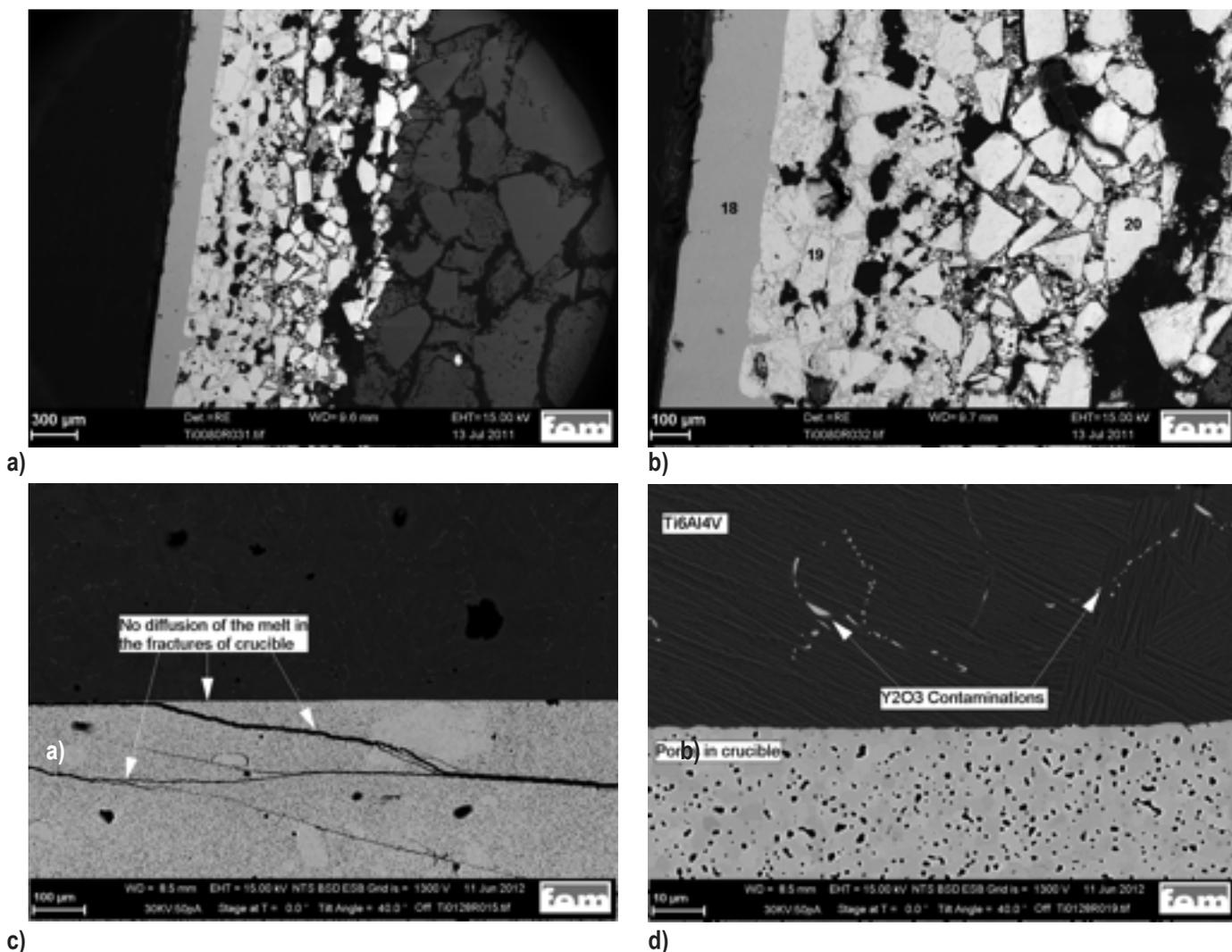


Figura 2: Reazione dei crogioli in ceramica C e D con Ti6Al4V fuso.

**Il crogiolo D** era un crogiolo con ittrio massimo senza ulteriore rivestimento. È stato unicamente utilizzato per la colata nel guscio. A causa della minore resistenza allo stress termico, è stato necessario riscaldare lentamente il crogiolo. Nonostante il lento riscaldamento e il materiale poroso del crogiolo, durante la fusione si sono formate crepe considerevoli (Figura 2c). Di conseguenza, il crogiolo di questa forma geometrica poteva essere utilizzato una volta o due volte soltanto. È stato rilevato che le crepe non risultano riempite con il materiale fuso. Inoltre, la parte inferiore del crogiolo non ha una zona di diffusione, a differenza degli altri materiali refrattari; esiste pertanto una netta divisione tra la ceramica e il materiale fuso. La durezza del materiale massivo della colata di Ti6Al4V era pari a 350-400 HV 0,1. L'analisi chimica (Tabella I) mostra un leggero aumento di ossigeno, sebbene tale valore sia comunque inferiore al limite dello standard ASTM. Durante la fusione, il metallo liquido inumidisce il crogiolo, sciogliendo ed erodendo piccole quantità di ittrio, che vengono quindi rinvenute come particelle inter-dendritiche di ittrio nei pezzi colati (Figura 2d e Figura 3c). Le

particelle erose di ittrio causano un aumento del contenuto di ittrio, maggiore rispetto al crogiolo C, dato il più lento riscaldamento e, di conseguenza, risultando in tempi d'erosione più lunghi. L'uso dei crogioli di ittrio per la colata di TiAl viene descritto in [12]. La presenza delle particelle di ittrio è attribuita all'effetto combinato dello scioglimento chimico di ittrio nel TiAl fuso e all'erosione fisica del crogiolo, tramite la miscelazione elettromagnetica del materiale fuso. Entrambi gli effetti sono correlati all'aumento della temperatura del materiale fuso e ad un livello inferiore con un maggiore tempo di fusione. È stato trovato un compromesso per il necessario surriscaldamento del materiale fuso, così da ottenere un sufficiente riempimento della forma, e per la velocità e durata della fusione, al fine di evitare la formazione di crepe nel crogiolo di ittrio sensibile allo stress termico.

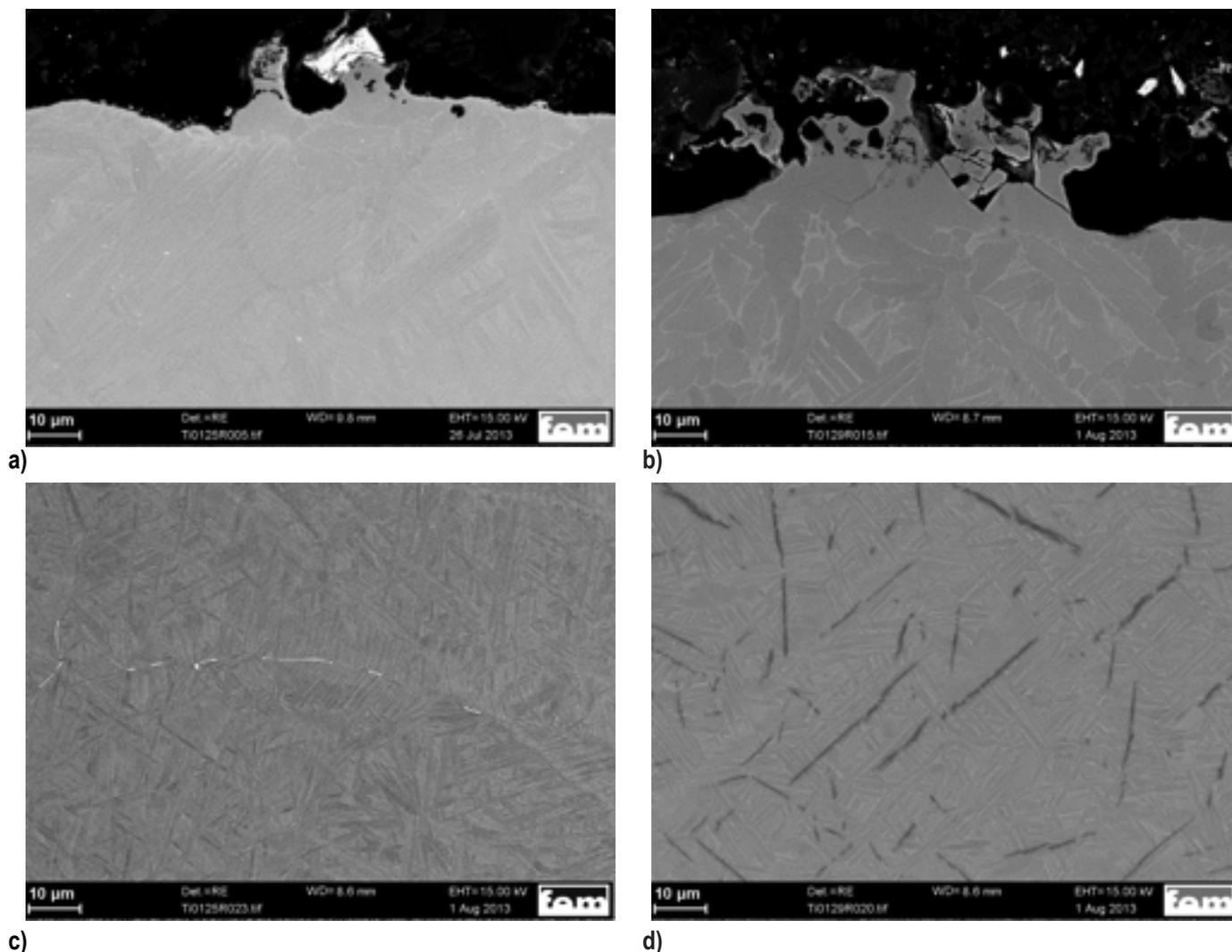


Figura 3: Microstruttura delle colate nel guscio Ti6Al4V del crogiolo ceramico C (a, c) e del crogiolo in grafite (b, d).

I crogioli in grafite sono fortemente reattivi con il titanio per formare il carburo di titanio, ma possono essere usati ripetutamente senza che si formino crepe. La durezza della superficie varia considerevolmente tra 400 HV 1 e 600 HV 1 data la presenza delle particelle in carburo di titanio (Tabella III). La durezza del materiale massivo varia tra 370-450HV1. Il maggior contenuto di carbonio nella colata della lingottiera ne spiega la maggiore durezza a confronto con la colata nel guscio. La durezza dipende particolarmente dalla quantità di carburo di titanio, che può raggiungere 20vol.%. La quantità di carburo di titanio dipende particolarmente dal tempo di fusione e dalla temperatura di colata, nonché dal rapporto tra la massa della lega e la superficie del crogiolo. Le quantità inferiori di colata in genere hanno prodotto una maggiore contaminazione del carburo di titanio del materiale fuso con la conseguente inferiore capacità di riempimento della forma e con una maggiore durezza. Data la forte contaminazione del carburo, i crogioli in grafite non sono alternative idonee ai crogioli ceramici. Tuttavia, essi vengono attualmente utilizzati nella pratica industriale.

L'indagine metallografica e tramite SEM/EDX dell'interfaccia materiale fuso-crogiolo ha mostrato che, anche con l'utilizzo di materiali duri con elevata refrattarietà ( $ZrO_2$ ) e inerzia chimica ( $Y_2O_3$ ), i crogioli rivestiti continuavano a causare molti problemi pratici. Ad esempio, l'integrità del rivestimento poteva risultare danneggiata dallo stress termico. In tal caso, il materiale fuso ha penetrato le crepe, andando a reagire con il materiale massivo. Tuttavia, il crogiolo D ( $Y_2O_3$  puro) non è stato inumidito dalla fusione e non si è verificata la penetrazione delle crepe. Per tutti i tipi di crogioli, la reazione con il materiale fuso è più intensa sul fondo a confronto con la parete, in quanto il tempo di contatto totale fino alla completa fusione del metallo è più lungo.

### 3.3. FUSIONE IN GUSCIO PER PEZZI DI GIOIELLERIA

Le fasi della procedura di fusione in guscio vengono illustrate nella Figura 1. Per questi esperimenti di fusione sono stati utilizzati i crogioli C e D, mentre i crogioli in grafite sono stati tenuti come riferimento. La qualità della fusione è stata valutata in base al riempimento raggiungibile della forma, alla qualità della superficie e alla durezza. Per questo motivo, l'albero conteneva numerosi anelli di diverse misure e pesi e una griglia filigrana.

Durante le prove di fusione, il surriscaldamento del materiale fuso variava tra 60K e 350K per una temperatura del guscio pari a 400°C. In nessuno di questi casi, è stato raggiunto il riempimento completo della griglia, a causa della forte reazione con il guscio. Alcune parti si sono perfino distaccate dall'albero durante la muffolatura; ciò è probabilmente dovuto a una fragilizzazione dell'orifizio di entrata ad anello a causa delle reazioni del guscio. Il rischio di formazione di crepe è aumentato con l'innalzamento della temperatura del materiale fuso. Per poter ridurre le reazioni del guscio, la temperatura di quest'ultimo è stata ridotta, rispettivamente, a 200°C e 22°C. Ne è conseguito un considerevole miglioramento della qualità della superficie degli anelli. In ogni caso, la superficie degli anelli era molto ruvida data i residui del guscio potentemente incollati alla superficie. Con la temperatura del guscio pari a 200°C, il riempimento della forma non ha subito deterioramenti. Tuttavia, alla temperatura del guscio di 22°C, non è stato più possibile ottenere il completo riempimento della forma. Per i parametri identici di colata, la colata centrifuga ha prodotto un riempimento della forma considerevolmente migliore a confronto con la colata inclinata. Il migliore compromesso per il riempimento della forma e le reazioni del guscio è stato raggiunto per la colata centrifuga con una temperatura del guscio pari a 200°C. Tuttavia, è necessario ricordare che la macchina di colata inclinata utilizzata nel progetto era un modello prototipo. In base all'esperienza di questo progetto, al successivo modello in produzione sono stati apportati adeguamenti di alcune caratteristiche così da ottenere un migliore riempimento della forma, ad es. il vuoto pre-colata e un tempo inferiore di applicazione della sovrappressione a seguito della colata.

I profili di durezza (Tabella II e Tabella III) indicavano un indurimento superficiale in uno strato spesso 50-100µm. Tra 22°C e 200°C, la temperatura del guscio era correlata alla durezza della superficie. Di conseguenza, per i gusci a temperatura ambiente, l'indurimento della superficie è risultato alquanto esiguo, mentre un significativo indurimento della superficie è stato riscontrato a temperature ambiente maggiori o uguali a 200°C. Con i crogioli in grafite, la durezza del materiale massivo era generalmente superiore a confronto con i crogioli in ceramica, data la formazione del carburo di titanio. L'elevata durezza superficiale e gli inserimenti di rivestimenti rigidi hanno reso difficile la finitura del gioiello.

La microstruttura delle colate di Ti6Al4V è stata oggetto di indagine sulla superficie e sul centro degli anelli per i crogioli ceramici e in grafite (Figura 3). Nel caso del crogiolo ceramico, è stata identificata la tipica struttura Widmannstätten del titanio  $\alpha+\beta$ . Sulla superficie  $\alpha$ , il titanio è risultato stabilizzato dato l'elevato contenuto di ossigeno. Tuttavia, non è stato rinvenuto uno strato continuo di  $\alpha$ -case. In tutta la sezione trasversale, i legami precedenti di grano cristallino  $\beta$  sono parzialmente decorati con particelle di ittrio (aree chiare nella Figura 3). Le contaminazioni sono state rilevate nel materiale massivo nonché sulla superficie del campione. La quantità di ittrio è aumentata con l'innalzamento della temperatura del materiale fuso e con l'allungamento del tempo di fusione. Nel caso del crogiolo in grafite, è stata rilevata una reazione più forte e uno strato più spesso di  $\alpha$ -case. I precipitati di carburo di titanio di tipo ad anello sono stati rinvenuti in tutta la sezione dell'anello. I livelli di durezza e impurità delle colate di Ti6Al4V sono riportati in Tabella I. In entrambi i crogioli ceramici, i livelli di durezza e i contenuti di ossigeno erano comparabili alla colata della lingottiera; non si è pertanto verificata un'ulteriore considerevole contaminazione della fusione dal guscio.

L'effetto dei diversi rivestimenti del guscio è stato oggetto di indagine da parte di diversi autori con risultati differenti. Mentre in [15] i gusci in alluminio hanno mostrato il più significativo indurimento superficiale e i gusci in zirconio hanno mostrato un indurimento di livello inferiore, in [16] è stato osservato il contrario. I gusci in calcio hanno mostrato il più basso indurimento superficiale in entrambe le opere, sebbene i rispettivi valori di indurimento superficiale di 215 HV e 330 HV divergessero significativamente in [16] e [15]. Per entrambi i gruppi è stata utilizzata la fusione ad arco; di conseguenza, le reazioni del crogiolo possono essere escluse come origine di tale differenza. Questi paper non contengono informazioni sulla temperatura del guscio. Tuttavia, i nostri risultati hanno mostrato che la temperatura del guscio ha avuto un effetto significativo sull'indurimento risultante. Lo strato superficiale indurito di 200-400µm osservato in [15, 16] è alquanto spesso a confronto con i risultati di 50-100µm ottenuti in questa sede. Tuttavia, la durezza del materiale massivo è leggermente superiore nei nostri campioni fusi in crogioli ceramici. Infine, la reazione con i materiali dei crogioli riduce l'attività del titanio fuso, il quale reagisce quindi a livelli inferiori con il guscio. Le prove di fusione simili ai nostri esperimenti, ma con quantità molto più ridotte di lega (18g, circa un ottavo del presente studio) sono riportate in [7]. Tra il resto, gli autori hanno altresì utilizzato il rivestimento Titavest per preparare cilindri di piccole dimensioni e hanno segnalato un profilo di durezza alquanto simile, come nel presente lavoro. L'ulteriore rivestimento di ittrio delle strutture in cera, prima della microfusione, ha ridotto la durezza superficiale di circa il 50% (250-300 HV).

### 4. RIEPILOGO E PROSPETTIVE

La maggioranza dei pezzi di gioielleria in titanio viene realizzata tramite lavorazione meccanica, mentre la fusione viene principalmente utilizzata per le parti dentate o per parti tecniche più grandi. I processi di fusione, sebbene dedicati a elementi complessi e filigrani, non sono stati mai utilizzati finora, a causa del difficile e costoso processo di realizzazione. L'adattamento dell'ormai consolidata tecnica di fusione ad arco e i processi di fusione presso le industrie dentali è difficile, perché la struttura a filigrana del gioiello richiede un certo surriscaldamento del materiale fuso, difficile da raggiungere con la fusione ad arco. Il

riscaldamento a induzione nei crogioli ceramici è pertanto una potenziale alternativa. Le prove di colata con crogioli disponibili in commercio e materiali di microfusione hanno mostrato la fattibilità della colata a microfusione dei gioielli in Ti6Al4V con i seguenti risultati:

- Sono necessari crogioli di alta qualità in ittrio o in ittrio/alluminio per ottenere una sufficiente qualità della superficie e una ragionevole durezza della fusione.
- L'alpha-case durante la fusione in guscio aveva uno spessore di circa 100µm con valori superficiali attorno a 550-600 HV 0,1. La finitura di tali gioielli è pertanto dispendiosa a livello economico e di tempo.
- I livelli d'impurità delle colate di Ti6Al4V sono rimasti vicini ai limiti superiori dei rispettivi standard ASTM.
- L'uso dei rivestimenti di ittrio per i crogioli e i gusci ha prodotto residui di ittrio nelle colate di titanio; tale aspetto potrebbe essere tollerabile per la gioielleria ma non per fusioni nel settore tecnico o medico.

Sarà necessario un ulteriore lavoro per migliorare i materiali del crogiolo e del guscio e il processo di fusione del titanio.

Attualmente, i costi del processo sono troppo alti per la produzione competitiva di gioielli in titanio.

## RINGRAZIAMENTI

Gli autori ringraziano per il supporto finanziario il Ministero per l'Economia e la Tecnologia della Repubblica Tedesca (num. progetto ZIM KF 2342801) e per l'assegnazione della macchina a colata inclinata VTC200VTi da parte di Indutherm Giesstechnologie GmbH. Un ringraziamento speciale al dott. Jörg Fischer-Bühner di Indutherm e ai membri dello staff di fem per il loro continuo supporto al progetto.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] D. Ott, METALL, 1990. 44(4), 366-369.
- [2] D. Ott, METALL, 1995. 49(6), 425-429.
- [3] G. Broihanne and J. Bannister, JOM, 2000. 52(5), 21-23.
- [4] H. Fryé, M. Yasrebit and D. H. Sturgis: 'Basic ceramic considerations for the lost wax processing of high melting alloys', The Santa Fe Symposium on Jewelry Manufacturing technology. 2000. Albuquerque, USA: Met-Chem Research, 101-116.
- [5] F. Gomes, J. Barbosa and C. S. Ribeiro: 'Evaluation of functionally graded ceramic crucible for induction melting of TiAl based alloys', 6th International Materials Symposium, Materials 2011. 2013. Guimaraes, 769-774.
- [6] J. Barbosa, C. Silva Ribeiro and C. Monteiro, Materials Science Forum, 2003. 426-432, 1933-1938.
- [7] F. Smeacetto, M. Salvo and M. Ferraris, SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY, 2007. 201, 9541-9548.
- [8] J. P. Kuang, R. A. Harding and J. Campbell, MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY, 2000. 16(9), 1007-1016.
- [9] A. Karwinski, J. Stachanczyk and K. Zapalska-Nowak, FOUNDRY TRADE JOURNAL, 1995. 169(12), 566-570.
- [10] J. J. Barbosa and C. Silva Ribeiro, INTERNATIONAL JOURNAL OF CAST METALS RESEARCH, 2000. 12(5), 293-301.
- [11] J. Aguilar, A. Schievenbusch and O. Kätzlitz, Intermetallics, 2011. 19(6), 757-761.
- [12] C. Renjie, G. Ming, Z. Hu and G. Shengkai, Journal of Materials Processing Technology, 2010. 210, 1190-1196.
- [13] I. Barrios de Areanas, in Sintering of Ceramics - New Emerging Techniques, A. Lakshmanan, Editor. 2012, InTech: Rijeka, Croatia. p. 501-526.
- [14] J. Frenzel, K. Neuking and G. Eggeler, Mat.-wiss. u. Werkstofftech., 2004. 35(5), 352-358.
- [15] S. Y. Sung, B. J. Choi, B. S. Han, H. J. Oh and Y. J. Kim, Journal of Materials Science and Technology, 2008. 24(1), 70-74.
- [16] M. G. Kim, S. K. Kim and Y. J. Kim, MATERIALS TRANSACTIONS, 2002. 43(4), 745-750.