



UNIVERSITÀ  
DEGLI STUDI  
DI PADOVA

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

**Dipartimento di Ingegneria Industriale DII**

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali

**Caratterizzazione di intermetallici Al-Ti ottenuti mediante  
macinazione ad alta energia di polveri.**

Relatore: Prof.ssa Katya Brunelli

Correlatore: Ing. Claudio Gennari

Laureando: Alberto Dal Lago ID: 1149599

Anno Accademico 2018/2019



# Riassunto

In questa esperienza viene analizzato il processo dell'alligazione meccanica di polveri pure di alluminio e titanio, macinate per composizioni e tempi differenti. Ogni campione è stato poi sottoposto a trattamento termico a temperature di 500 e 600 °C per 6 e 10 ore. Tramite analisi al microscopio ottico ed elettronico (EDS) si è cercato di individuare le fasi intermetalliche prodotte dalla macinazione e dai successivi trattamenti termici, in particolare l'effetto del tempo di macinazione sugli spessori degli stessi intermetalli e l'eventuale influenza della composizione iniziale delle polveri. Inoltre è stata effettuata un'analisi termodinamica del sistema Ti-Al basandosi su studi più recenti. I risultati ottenuti sono stati confrontati con questa teoria e sono emerse considerazioni interessanti.

# Abstract

In this experience the process of mechanical alloying of pure powders of aluminum and titanium, grinded for different compositions and times is analyzed. Each sample was then subjected to a heat treatment at a temperature of 500 and 600 °C for 6 and 10 hours. Through optical and electronic microscopy (EDS) analysis, researches have been made to identify the intermetallics produced by the grinding and subsequent heat treatments, in particular the effect of the grinding time on the thickness of the intermetallics compound and the influence of the initial composition of the powders. In addition, a thermodynamic analysis of the Al-Ti system, based on more recent studies, was performed,. The results have been compared to this theory and interesting considerations have emerged.



# Indice

Introduzione.....	1
Capitolo 1.....	3
Alligazione meccanica.....	3
1.1 Introduzione.....	3
1.2 Variabili di processo.....	4
1.2.1 Tipo di mulino .....	4
1.2.2 Contenitore di macinazione .....	5
1.2.3 Velocità di macinazione.....	6
1.2.4 Tempo di macinazione.....	6
1.2.5 Mezzo di macinazione .....	6
1.2.5 Rapporto in peso palle-polveri (BPR).....	7
1.2.6 Atmosfera di macinazione .....	8
1.2.7 Agenti di controllo del processo (PCA).....	8
1.2.8 Temperatura di macinazione .....	10
1.3 Meccanismo di alligazione .....	10
1.4 Composti intermetallici .....	13
1.4.1 Intermetallici del sistema TI-Al .....	14
1.4.2 Applicazioni degli alluminuri di titanio .....	17
Capitolo 2.....	19
Descrizione e strumentazione.....	19
2.1 Descrizione della procedura e delle analisi effettuate.....	19
Capitolo 3.....	25
Risultati e discussioni.....	25
3.1 Risultati microscopio ottico ed elettronico.....	25
3.1.1 Risultati dopo alligazione meccanica.....	27
3.1.2 Risultati dopo trattamento termico a 500° per sei ore .....	38
3.1.3 Risultati dopo trattamento termico a 500 °C per 10 ore .....	52
3.1.4 Risultati dopo trattamento termico a 600° per sei ore .....	66

3.1.5 Risultati dopo trattamento termico a 600° per dieci ore.....	83
3.2 Discussione ed elaborazione dei risultati .....	97
3.2.1 Analisi termodinamica del processo .....	99
3.2.1 Influenza dell'alligazione meccanica.....	103
3.2.2 Prove di microdurezza .....	107
3.2.2 Analisi XRD.....	108
Conclusioni .....	111
Riferimenti bibliografici .....	113







# Introduzione

Nel corso degli ultimi anni le ricerche degli ingegneri dei materiali sono state orientate verso il miglioramento delle proprietà e delle prestazioni dei materiali. Sono stati raggiunti progressi nelle proprietà meccaniche, chimiche e fisiche attraverso tecniche assai innovative. Le richieste per materiali sempre più prestazionali hanno portato alla progettazione e sviluppo di materiali "avanzati". È riconosciuto già da alcuni anni che la struttura e la costituzione di materiali avanzati può essere meglio controllata lavorando in condizioni di non-equilibrio. Tra i molti processi di questo tipo, in uso commerciale, vi sono: *rapida solidificazione dallo stato liquido*, *alligazione meccanica*, *trattamento al plasma e deposizione chimica dalla fase vapore*. Il tema centrale di fondo in tutte queste tecniche è la sintesi di materiali in uno stato di non equilibrio attraverso l'ausilio di "energia o tempra". L'energizzazione porta il materiale in uno stato di non-equilibrio (metastabile) attraverso forze dinamiche esterne; ad esempio la fusione, l'evaporazione, l'irradiazione, l'applicazione di una pressione o la conservazione di energia meccanica per deformazione plastica. L'energizzazione solitamente comporta anche un possibile cambio di stato da solido a liquido, o gas. Il materiale è quindi "bloccato" in uno stato configurazionale specifico, che può quindi essere usato come un precursore per ottenere una composizione chimica desiderata e/o la microstruttura attraverso un successivo trattamento termico.

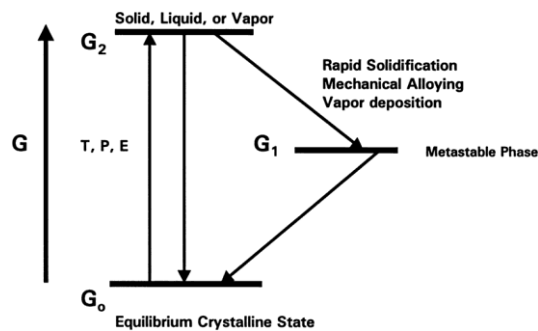


Figura 1: schema per produrre fasi metastabili adottando differenti tecniche.

La capacità delle diverse tecniche di sintetizzare una struttura metastabile può essere misurata stimando la partenza dallo stato di equilibrio, cioè l'energia massima che può essere immagazzinata in eccesso rispetto a quella di equilibrio della struttura stabile. Questo è stato fatto per diversi gruppi di materiali e per differenti tecniche. Ad esempio si è visto che la deposizione da fase vapore e le tecniche di impianto ionico possono avere grandi partenze dall'equilibrio (o tassi di tempra efficaci). L'alligazione meccanica invece consente al materiale di essere sintetizzato molto più lontano dall'equilibrio di una solidificazione rapida, nonostante essa abbia un enorme potenziale nello sviluppo di materiali di non equilibrio.



# Capitolo 1

## Alligazione meccanica

In questo capitolo viene descritta la tecnica metallurgica dell'alligazione meccanica effettuata tramite mulino ad alta energia, in particolare riferita alle polveri di Alluminio e Titanio e delle fasi intermetalliche prodotte.

### 1.1 Introduzione

Per *alligazione meccanica* si intende un processo metallurgico che riguarda la macinazione di polveri di uno o più metalli tramite mulino ad alta energia. Il mulino è dotato di un contenitore e di un set di palle di varie dimensioni collocate in un sistema che impone un moto sia traslatorio che rotatorio. L'energia cinetica delle palle viene trasferita in parte alle polveri per la macinazione, e in parte viene invece dissipata come energia termica. Venne sviluppato per la prima volta da John Benjamin e dal suo team nel 1966 dopo una lunga ricerca per produrre superleghe di Nichel.

Benjamin decise di produrre polveri rispettando rigorosamente alcuni passi:

- Usare un mulino ad alta energia per favorire la deformazione plastica per la saldatura a caldo delle polveri e ridurre così il tempo di macinazione.
- Usare una miscela di elementi e polveri.
- Eliminare l'uso di agenti attivanti e/o reattivi (contaminazione delle polveri).
- Basarsi su una costante connessione tra saldatura e frattura durante la fase di macinazione, per produrre delle polveri con una precisa struttura interna. (stabile)

Dal 1980 in poi, numerose ricerche hanno portato alla sintesi di un varietà di fasi stabili e metastabili tra cui: soluzioni solide sovrassature, fasi intermedie cristalline e semicristalline e leghe amorfe. Inoltre, è stato riconosciuto che la miscela di polveri può essere attivata meccanicamente per indurre reazioni chimiche, cioè reazioni mecano-chimiche a temperatura ambiente o a temperature inferiori normalmente necessarie per produrre metalli puri, nano compositi ecc...

Due termini differenti vengono oggi comunemente usati in letteratura per definire la lavorazione di particelle di polvere in mulini ad alta energia. *L'alligazione meccanica* (MA) descrive il processo quando miscele di polveri (di metalli diversi o leghe / composti) sono macinate insieme. In questo processo è coinvolto il trasferimento di materiale per ottenere una lega omogenea. D'altra parte, la macinazione di polveri di specifiche composizioni (spesso stechiometriche), come metalli puri o intermetallici, in cui non è richiesto il trasferimento del materiale per l'omogeneizzazione, viene definita *macinazione meccanica* (MM).

Il vantaggio di MM rispetto MA è quello di avere delle polveri che sono già una lega a livello microscopico, l'unico passaggio prevede infatti la sola riduzione delle dimensioni delle particelle o altre trasformazioni indotte meccanicamente.

E' evidente il risparmio in tempo nell'utilizzare MM rispetto ad MA, inoltre MM riduce l'ossidazione delle polveri costituenti, in relazione al tempo ridotto di elaborazione.

Alcuni studiosi hanno fatto riferimento a MM per indicare un processo di lavorazione abrasivo che coinvolge principalmente sforzi di taglio e formazione di trucioli (grinding).

In realtà ciò non avviene nella macinazione in quanto sono coinvolti stress triassiali più complessi.

## 1.2 Variabili di processo

L'alligazione meccanica è un processo complesso che interessa l'ottimizzazione di numerose variabili per raggiungere lo scopo finale, ovvero una microstruttura o una fase desiderata. Alcuni di questi parametri che hanno un effetto determinante sulla costituzione finale della polvere sono:

- Tipo di mulino
- Contenitore di macinazione
- Velocità di macinazione
- Tempo di macinazione
- Tipo, dimensione, e distribuzione dimensionale del mezzo macinante
- Rapporto in peso palle-polveri (BPR)
- Atmosfera di macinazione
- Agenti di controllo del processo
- Temperatura di macinazione

Tutte queste variabili di processo non sono completamente indipendenti le une dalle altre. Ad esempio, il tempo di macinazione dipende dal tipo di mulino, dalla dimensione del mezzo macinante, dalla temperatura, dal BPR etc. Non fa parte di questo numeroso elenco la dimensione iniziale delle polveri. Infatti non è un parametro così rilevante, basta che siano inferiori a quelle delle palle. Dopo qualche minuto dall'inizio della macinazione, la dimensione delle polveri raggiunge velocemente i pochi micron.

### 1.2.1 Tipo di mulino

In commercio vi sono numerosi tipi di mulini che differiscono per capacità, velocità di macinazione, efficienza, disposizione dei meccanismi di riscaldamento/raffreddamento. A

seconda del tipo di polvere, di quantità di polvere, e di costituzione finale richiesta, deve essere scelto un opportuno mulino. Il più utilizzato per piccole quantità di polvere è il mulino *SPEX 8000 mixer mill*, il quale verrà descritto successivamente (vedi capitolo 2 –Strumentazione”).

### **1.2.2 Contenitore di macinazione**

Il materiale usato per il contenitore è importante per via della possibilità di contaminazioni in seguito a rotture dovute all’impatto delle palle durante la macinazione. Se il materiale è differente da quello delle polveri, la conseguenza di una contaminazione può variare la composizione della fase solida. D’altra parte, se il materiale è lo stesso delle polveri, il rapporto di proporzioni tra le polveri presenti può essere alterato. Tra i materiali più utilizzati come contenitori di macinazione vi sono: acciai induriti, acciai al cromo induriti, acciai temprati, acciai inossidabili e WC-Co. Per scopi più specifici è possibile trovare materiali come rame, titanio, zirconia stabilizzata (YSZ), zirconia parzialmente stabilizzata più yttria, porcellana dura,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  e Cu-Be. Altro aspetto importante è la forma del contenitore. Per lo *SPEX 8000 mixer mill* vengono adoperati contenitori a fondo piatto o tondo.



Figura 1.1: contenitori di macinazione per *Planetary Ball Mill*.

### ***1.2.3 Velocità di macinazione***

E' facilmente intuibile che maggiore è la velocità di rotazione del mulino, maggiore è l'energia impressa alle particelle dall'impatto con le palle. Ma, a seconda del design del mulino, ci sono alcune limitazioni alla velocità massima che può essere impiegata. Per esempio, in un mulino a sfere convenzionale l'aumento della velocità di rotazione aumenta la velocità con cui le palle si muovono. Al di sopra di una velocità critica, le sfere saranno bloccate sulle pareti interne della giara e non cadranno per esercitare alcuna forza d'urto. Perciò, la velocità massima dovrebbe essere appena al di sotto di questo valore critico in modo che le palle cadano giù per produrre la massima energia di collisione.

Un'altra limitazione alla velocità massima è quella che ad alte velocità (o intensità di macinazione) la temperatura della giara può raggiungere un valore elevato. Può essere vantaggioso in casi in cui è necessario promuovere l'omogeneizzazione della lega o delle polveri. Ma, in alcuni casi, questo aumento di temperatura può essere uno svantaggio perché accelera il processo di trasformazione e provoca la decomposizione di soluzioni solide supersature o altre fasi metastabili formate durante la macinazione. Inoltre, le alte temperature generate possono anche contaminare le polveri. È stato visto che durante la formazione di nanocristalli, la media delle dimensioni dei cristalli aumenta e lo sforzo interno diminuisce ad intensità di macinazione più elevate, questo a causa della maggiore ricristallizzazione dinamica. La temperatura massima raggiunta varia a seconda della tipologia di mulino.

### ***1.2.4 Tempo di macinazione***

Il tempo di macinazione è il parametro più importante. Normalmente il tempo è scelto per raggiungere uno stato stazionario tra la frattura e la saldatura a freddo delle particelle di polvere. I tempi richiesti variano a seconda del tipo di mulino utilizzato, dell'intensità della macinatura, del rapporto tra la palla e la polvere e la temperatura di macinazione. Questi tempi devono essere decisi per ciascuna combinazione dei parametri elencati di sopra e per la tipologia di polvere utilizzata. Altro aspetto da non sottovalutare è che il livello di contaminazione aumenta se la polvere viene macinata per tempi più lunghi del necessario, con formazione di fasi indesiderate. Pertanto, è desiderabile che la polvere sia macinata solo per la durata richiesta e non di più.

### ***1.2.5 Mezzo di macinazione***

Acciaio indurito, acciaio per utensili, acciaio temprato al cromo, acciaio temprato, acciaio inossidabile, WC - Co e acciaio per cuscinetti sono i tipi più comuni di materiali utilizzati per il mezzo macinante. La densità del mezzo di macinazione dovrebbe essere abbastanza alta in modo che le palle creino abbastanza forza d'impatto sulla polvere. Tuttavia, come nel caso

della giara, vi sono altri materiali speciali utilizzati per la macinazione come: rame, titanio, niobio, zirconia ( $ZrO_2$ ), agata, zirconia stabilizzata con ittrio (YSZ), zirconia parzialmente stabilizzata + ittrio, zaffiro, nitruro di silicio e Cu - Be. È sempre preferibile, quando possibile, avere il recipiente di macinazione e il mezzo di macinazione fatto dello stesso materiale della polvere che viene macinata per evitare la contaminazione incrociata. Anche la dimensione delle palle ha un'influenza sull'efficienza di macinazione. In generale, una grande dimensione (e alta densità) del mezzo di macinazione è consigliata poiché il peso maggiore delle sfere trasferirà più energia di impatto alle particelle di polvere. È stato visto anche che la costituzione finale della polvere dipende dalla dimensione del mezzo di macinazione usato.

La maggior parte delle indagini viene generalmente condotta usando solo una dimensione del mezzo macinante, mentre in altre situazioni vengono utilizzate palle di diverse dimensioni. Nelle fasi iniziali della macinazione, la polvere che viene macinata va a rivestire la superficie del mezzo macinante e viene anche saldata a freddo. Questo è vantaggioso dal momento che impedisce un'usura eccessiva del mezzo di macinazione ed evita anche la contaminazione della polvere dovuta all'usura del mezzo. Tuttavia, lo spessore di questo strato deve essere ridotto al minimo per evitare la formazione di un prodotto eterogeneo, inoltre un altro svantaggio di questo rivestimento in polvere è che è difficile da rimuovere, quindi la resa finale è bassa. L'uso combinato di palline di grandi e piccole dimensioni durante la macinazione riduce al minimo la quantità di saldatura a freddo e quantità di polvere rivestita sulla superficie delle sfere.

Sebbene non sia stata fornita alcuna spiegazione specifica per il miglior rendimento sotto queste condizioni, è possibile che le palline di dimensioni diverse producano sforzi di taglio che aiutano a staccare la polvere dalla superficie delle palle.

Di conseguenza, palle delle stesse dimensioni tendono a rotolare lungo una traiettoria ben definita invece di colpire le superfici di estremità in modo casuale. Pertanto sarebbe necessario, quando possibile, usare diverse palle, generalmente una combinazione di palle più piccole e più grandi, per randomizzare il movimento delle stesse.

### **1.2.5 Rapporto in peso palle-polveri (BPR)**

Il rapporto tra il peso delle palle e la polvere (BPR), a volte indicato come rapporto di carica (CR), è una variabile importante nel processo di macinazione. Si possono adoperare BPR che vanno da un valore minimo di 1: 1 a un valore molto alto come 220: 1. In generale, un rapporto di 10: 1 è il più utilizzato per macinare la polvere in un mulino di piccole capacità, come uno *SPEX 8000 mixer mill*, mentre quando la macinatura è condotta in un mulino di grande capacità, viene richiesto un BPR sopra a 50: 1 o 100: 1. Il BPR ha un effetto determinante sul tempo richiesto per raggiungere una particolare fase nella polvere da macinare. Più è alto il BPR, minore è il tempo necessario. Ad un alto BPR, a causa dell'aumento della proporzione in peso delle palle, il numero di collisioni per unità di tempo aumenta, e di conseguenza più energia viene trasferita alle particelle di polvere per formare la lega.

È anche possibile che a causa della maggiore energia si possa generare una quantità di calore sufficiente a cambiare la costituzione della polvere. La fase amorfa formata può persino

cristallizzarsi se l'aumento di temperatura è sostanziale. Come accennato in precedenza, si può facilmente dedurre che condizioni "morbide" (ad es. valori di BPR bassi, basse velocità di rotazione, ecc.) di macinazione producono fasi metastabili, mentre condizioni "estreme", cioè alti BPR e velocità di rotazione tendono a produrre fasi di equilibrio.

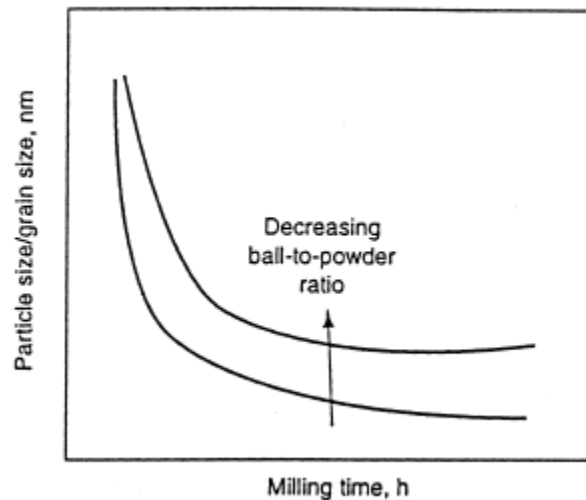


Grafico 1.1: "Dimensione delle particelle - tempo di macinazione" a BPR decrescenti.

### 1.2.6 Atmosfera di macinazione

L'effetto maggiore dell'atmosfera di macinazione è sulla contaminazione della polvere. Pertanto, sarebbe conveniente, quando possibile, macinare le polveri in contenitori contenenti un gas inerte come argon o elio. L'azoto reagisce con le polveri metalliche e di conseguenza non può essere usato per prevenire la contaminazione durante la macinatura, a meno che non si sia interessati alla produzione di nitruri. Stesso ragionamento si può fare con atmosfere di idrogeno, che invece producono idruri. L'argon è l'ambiente più comune per prevenire l'ossidazione e / o contaminazione della polvere.

### 1.2.7 Agenti di controllo del processo (PCA)

Le particelle di polvere si saldano a freddo l'una con l'altra, specialmente se sono duttili, a causa della forte deformazione plastica subita durante la macinazione. Ma un legame stabile tra le particelle di polvere può verificarsi solo quando c'è un equilibrio mantenuto tra saldatura a freddo e frattura delle particelle. Un agente di controllo del processo (PCA) (noto anche come lubrificante o tensioattivo) viene aggiunto alla miscela delle polveri durante la macinazione per ridurre l'effetto della saldatura a freddo. I PCA possono essere solidi, liquidi



o gas. Sono principalmente, ma non necessariamente, composti organici, che agiscono come agenti tensioattivi. Il PCA si adsorbe sulla superficie della polvere delle particelle e riduce al minimo la saldatura a freddo tra le particelle, quindi ne inibisce l'agglomerazione. Gli agenti tensioattivi adsorbiti sulle superfici delle particelle interferiscono con la saldatura a freddo riducendo la tensione superficiale del materiale solido. Poiché l'energia richiesta per il processo fisico di riduzione delle dimensioni,  $E$  è data da:

$$E = \gamma * \Delta S$$

dove  $\gamma$  è l'energia superficiale specifica e  $\Delta S$  è l'aumento della superficie, la riduzione dell'energia superficiale comporta l'utilizzo di tempi di macinazione più brevi. I più importanti PCA includono: l'acido stearico, esano, metanolo ed etanolo. La maggioranza di questi composti si decompone durante la macinazione, interagendo con la polvere, tramite incorporazione, sotto forma di inclusioni e / o dispersioni nelle particelle di polvere. Quindi idrocarburi contenenti idrogeno e carbonio, carboidrati contenenti idrogeno, carbonio e ossigeno, possono introdurre carbonio e / o ossigeno nella polvere, con conseguente formazione di carburi e ossidi uniformemente dispersi nella matrice. Questi non sono necessariamente dannosi per il sistema della lega poiché possono contribuire una migliore dispersione delle particelle, conferendo maggiore resistenza e maggiore durezza. L'idrogeno successivamente viene rilasciato come gas o assorbito nel reticolo metallico durante il riscaldamento o la sinterizzazione. Nonostante il gas idrogeno serve principalmente come tensioattivo e di solito non partecipa al processo di formazione della lega, alcune ricerche hanno invece dimostrato che l'idrogeno funge anche da catalizzatore per la formazione di fasi amorfe, ad esempio in leghe ricche di titanio.

La presenza di aria nel contenitore di macinazione o la macinazione delle polveri a basse temperature riduce al minimo la saldatura delle stesse, probabilmente a causa della maggiore fragilità a così basse temperature. Polveri metalliche (con struttura fcc) macinate in atmosfera di idrogeno formano fasi fragili e non aderenti a loro stesse o al contenitore; probabilmente a causa della formazione di idruri.

La natura e la quantità di PCA utilizzato e il tipo di macinazione della polvere influiscono in maniera determinante sulla dimensione, la forma e la purezza delle particelle. L'uso di una quantità maggiore di PCA riduce la dimensione delle particelle di 2 - 3 ordini di grandezza. La scelta di un PCA per la macinazione dipende dalla natura della polvere e la purezza del prodotto desiderato. La natura e la quantità di PCA usato durante la macinazione determina inoltre la dimensione delle particelle di polvere e la resa finale. Un modo per determinare l'efficacia del PCA è quello di calcolare la resa dopo alligazione meccanica. Se la resa in polvere è elevata, il PCA è effettivo. Se la resa in polvere non è elevata, la quantità di PCA utilizzata non è sufficiente, oppure non è il giusto PCA. E' altresì chiaro quindi che non esiste un PCA universale. La quantità e la tipologia di PCA varia a seconda delle caratteristiche di saldatura a freddo delle particelle di polvere, dalla stabilità chimica e termica del PCA, dalla quantità di polvere e dal mezzo di macinazione usato. Le dimensioni delle particelle di polvere tendono ad aumentare se il peso e la proporzione del PCA rispetto alla polvere è al di sotto di un valore critico, mentre al di sopra di questo il valore la dimensione delle particelle tende a diminuire. Prima di effettuare una macinazione è utile accertarsi delle possibili interazioni tra il metallo e i componenti del PCA, in modo da fare la scelta più opportuna.

### 1.2.8 Temperatura di macinazione

La temperatura di macinazione è un altro parametro importante che influisce sulla costituzione della polvere macinata. Poiché i processi di diffusione coinvolti nella formazione delle fasi di una lega sono indipendenti dal fatto che la fase sia una soluzione solida, intermetallica, nanostrutturata o fase amorfa, è previsto che la temperatura avrà un effetto significativo in qualsiasi sistema di lega. La formazione di fasi amorfe durante MA comporta la formazione di coppie di micro-diffusione dei costituenti della polvere seguite da una reazione di amorfizzazione allo stato solido. Quindi, la macinatura a temperature più alte dovrebbe migliorare la cinetica di formazione dell'amorfo. La costituzione di una fase amorfa da parte di MM (mechanical milling) avviene invece con un meccanismo diverso da MA. L'aumento di energia libera della fase cristallina dovuta all' introduzione di difetti come disordine chimico o aumento dell'area a bordo di grano sono considerati responsabili della formazione dell'amorfo durante MM. Quindi, le temperature di macinazione più basse dovrebbero favorire l'amorfo.

## 1.3 Meccanismo di alligazione

Durante la macinatura ad alta energia le particelle di polvere vengono ripetutamente appiattite, saldate a freddo, fratturate e risaldate nuovamente. Ogni volta che due sfere d'acciaio si scontrano, una certa quantità di polvere rimane intrappolata tra di esse. In genere, circa 1000 particelle, con un peso aggregato di circa 0,2 mg, vengono intrappolate durante ogni collisione. La forza di impatto deforma plasticamente le particelle portandole ad indurimento e frattura. Le nuove superfici create consentono alle particelle di saldarsi insieme e questo porta ad un aumento delle dimensioni delle stesse.

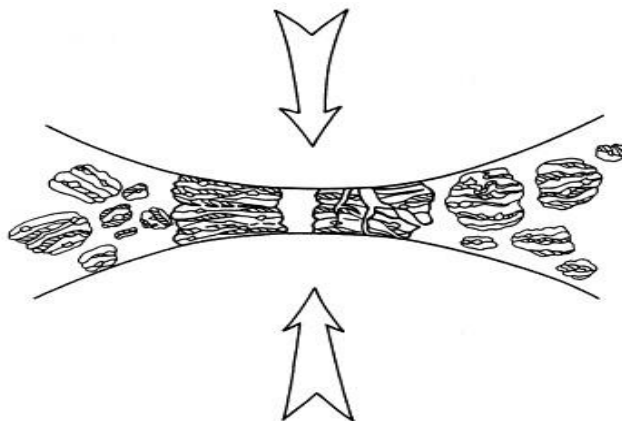


Figura 1.2: meccanismo di macinazione delle polveri tramite collisione delle palle.

Poiché nelle prime fasi di macinatura, le particelle sono morbide (se si sta usando una combinazione di materiali duttili-duttili o duttili-fragili), la loro tendenza a saldare insieme e formare grandi particelle è alta. Si sviluppa una vasta gamma di dimensioni di particelle, alcune addirittura tre volte più grandi di quelle di partenza. Le particelle formate fino a questo punto hanno una caratteristica struttura a strati composta da varie combinazioni delle fasi costituenti. Con la continua deformazione, le particelle si induriscono e in seguito ad un meccanismo di rottura a fatica e / o rottura fragile continuano a ridursi di dimensioni, in assenza di forze agglomeranti. In questa fase, la tendenza alla frattura predomina sulla saldatura a freddo. A causa del continuo impatto delle sfere, la struttura delle particelle viene costantemente modificata, ma la dimensione continua a essere la stessa. Tuttavia, va ricordato che l'efficienza della riduzione delle dimensioni delle particelle è molto bassa, circa dello 0,1% in un mulino a palle convenzionale. L'efficienza può essere un po' più alta nei processi di macinatura a sfere ad alta energia, ma è ancora inferiore all'1%. L'energia rimanente viene dissipata principalmente sotto forma di calore, ma una piccola quantità entra in gioco anche nella deformazione elastica e plastica delle particelle. Dopo aver lavorato per un certo periodo di tempo, si raggiunge uno stato di equilibrio stazionario, cioè una fase in cui la velocità di saldatura, che tende ad aumentare la dimensione media delle particelle, e il tasso di frantumazione, che tende a diminuire la dimensione media delle particelle composite, sono uguali. Le particelle più piccole sono in grado di resistere alla deformazione senza frantumarsi e tendono ad essere saldate in pezzi più grandi. In questa fase ogni particella contiene sostanzialmente tutto il materiale iniziale, nelle proporzioni in cui sono stati miscelati insieme.

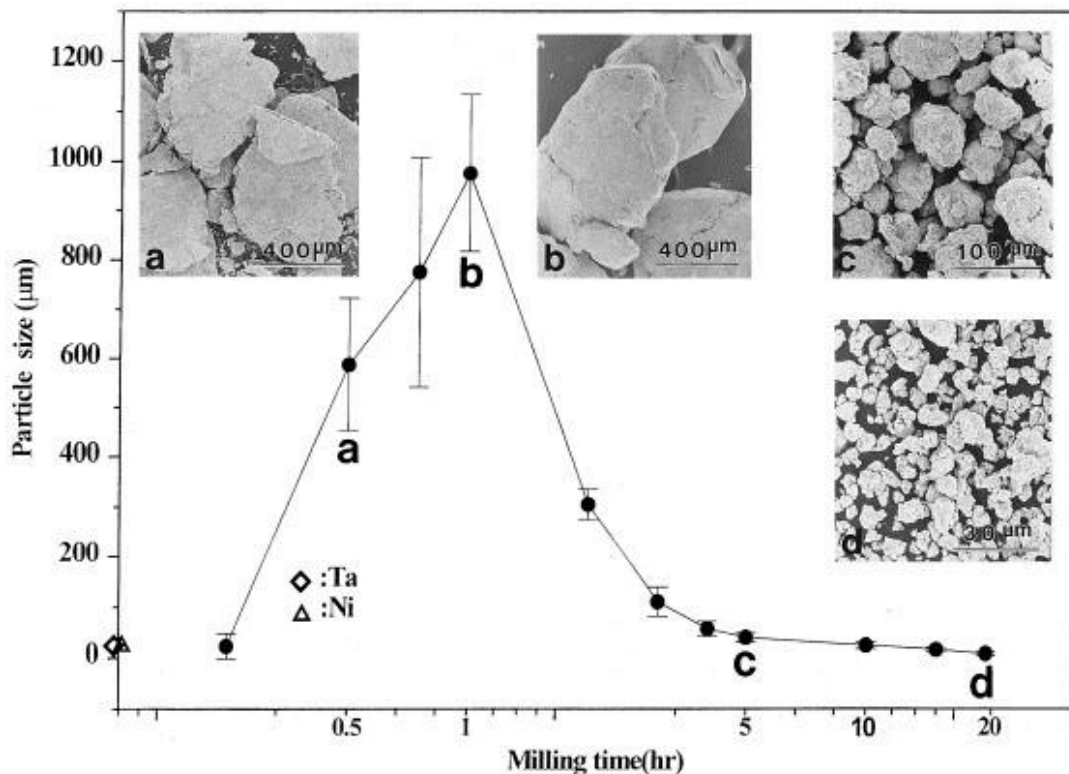


figura 1.3: dimensione delle particelle in funzione del tempo di macinazione durante MA.

Da quanto precedentemente detto è chiaro che durante l'alligazione meccanica viene introdotta una forte deformazione nelle particelle. Questo si manifesta con la presenza di una varietà di difetti cristallini come dislocazioni, vacanze, difetti di impilamento e aumento del numero di bordi di grano. La presenza di questi difetti migliora la diffusività degli elementi del soluto nella matrice. Inoltre, le caratteristiche microstrutturali reimpostate diminuiscono le distanze di diffusione.

Durante la macinazione avviene anche un leggero aumento della temperatura che aiuta ulteriormente il comportamento diffusivo e, di conseguenza, avviene una vera lega tra gli elementi costitutivi. Questa operazione ha luogo generalmente a temperatura ambiente, ma a volte può essere necessario portare le particelle di polvere macinata ad una temperatura elevata per favorire la formazione della lega. Ciò è vero quando si desidera la formazione di intermetallici. I tempi specifici richiesti per sviluppare una data struttura in un qualsiasi sistema sarebbero funzione della dimensione iniziale delle particelle e delle caratteristiche iniziali, dell'attrezzatura specifica utilizzata per condurre l'operazione di MA e il funzionamento parametri dell'apparecchiatura. Ma, nella maggior parte dei casi, la velocità di rinnovamento della struttura interna (dimensione delle particelle, dimensioni dei cristalli, spaziatura lamellare, ecc.) è approssimativamente logaritmico con il tempo di elaborazione e quindi la dimensione iniziale delle particelle è relativamente poco importante.

## 1.4 Composti intermetallici

Tra le tipologie principali di leghe metalliche, oltre a cristalli puri o soluzioni solide, vi sono i composti intermetallici.

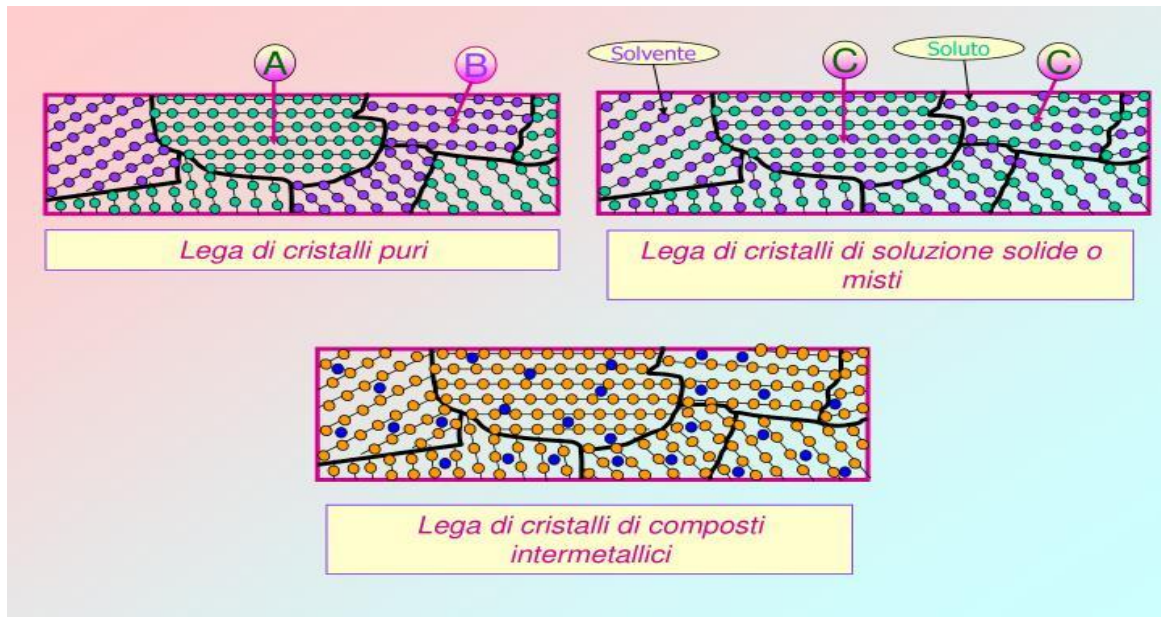


Figura 1.4: tipologia di struttura delle leghe.

Gli intermetallici sono composti da una struttura cristallina formata dall'unione di due o più metalli che occupano, in modo periodicamente regolare, i punti di un reticolo. Sono caratterizzati da un reticolo cristallino diverso da quello dei metalli costituenti ed esistono allo stato solido in un'unica fase che, a sua volta, può formare soluzioni solide con i metalli costituenti. Nella struttura cristallina possono essere presenti vacanze, sostituzioni e inserimenti interstiziali cosicché la loro composizione non è del tutto definita ma può variare in un certo intervallo. La formula con la quale sono rappresentati rappresenta quindi il rapporto numerico medio in cui si trovano gli atomi dei metalli all'interno del reticolo cristallino. L'intervallo di composizione di esistenza degli intermetallici deriva, oltre che dalla variabilità della composizione, anche dalla formazione di soluzioni solide con i metalli costituenti: può capitare che in un diagramma di stato non esista la fase relativa all'intermetallico puro, e quindi relativa ad una determinata composizione, ma solo soluzioni solide di esso. Sono quindi composti chimici che non rispettano le classiche regole della valenza e nemmeno la legge delle proporzioni multiple di Dalton. Pertanto vengono anche definiti *composti elettronici* o *composti non daltonici*. Tali composti vengono ottenuti per solidificazione di fusioni metalliche. Ad esempio, solidificando una soluzione in fase liquida di rame e stagno è possibile ottenere i seguenti composti intermetallici:  $\text{Cu}_5\text{Sn}$ ,  $\text{Cu}_{31}\text{Sn}_8$  e  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ ; risulta evidente che rame e stagno non si legano seguendo semplici rapporti di combinazione multipli e nemmeno seguendo le regole della valenza chimica. La formazione di composti intermetallici è invece governata da una legge statistica elaborata dal metallurgo britannico William Hume-Rothery e in suo onore definita **regola di Hume-Rothery**:

"considerando zerovalenti gli elementi dell'ottavo gruppo, il rapporto tra la somma degli elettroni di valenza dei singoli componenti di un composto intermetallico e la somma degli atomi che lo formano assume caratteristici valori costanti a ciascuno dei quali corrisponde una fase".

Computazionalmente, dato un composto, si sommano gli elettroni di valenza di ogni atomo che lo compone e si mette a rapporto questo valore con il numero di atomi che ci sono nella formula del composto.

### 1.4.1 Intermetallici del sistema Ti-Al

Negli ultimi anni, i successi che si sono avuti negli studi sul controllo dell'ordine delle strutture cristalline e sulla possibilità di apportare indurimenti in leghe con relativi aumenti delle proprietà meccaniche, fanno ritenere che alcune classi di materiali, quali gli alluminuri di nichel, acciaio e titanio possano avere degli ottimi sviluppi in campi con applicazioni ad alta temperatura. Questi materiali hanno bassa densità, un alto punto di fusione, buona resistenza alle alte temperature e contengono un sufficiente quantitativo di Al da formare allumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) che offre un rivestimento compatto e protettivo. Queste leghe innovative del titanio sono basate sulle fasi intermetalliche  $\text{TiAl}$  ( $\gamma$ ) e  $\text{Ti}_3\text{Al}$  ( $\alpha_2$ ) e  $\text{Al}_3\text{Ti}$ . Tali leghe intermetalliche fanno dunque riferimento a precise zone del diagramma bifasico Ti-Al (figura 1.4)

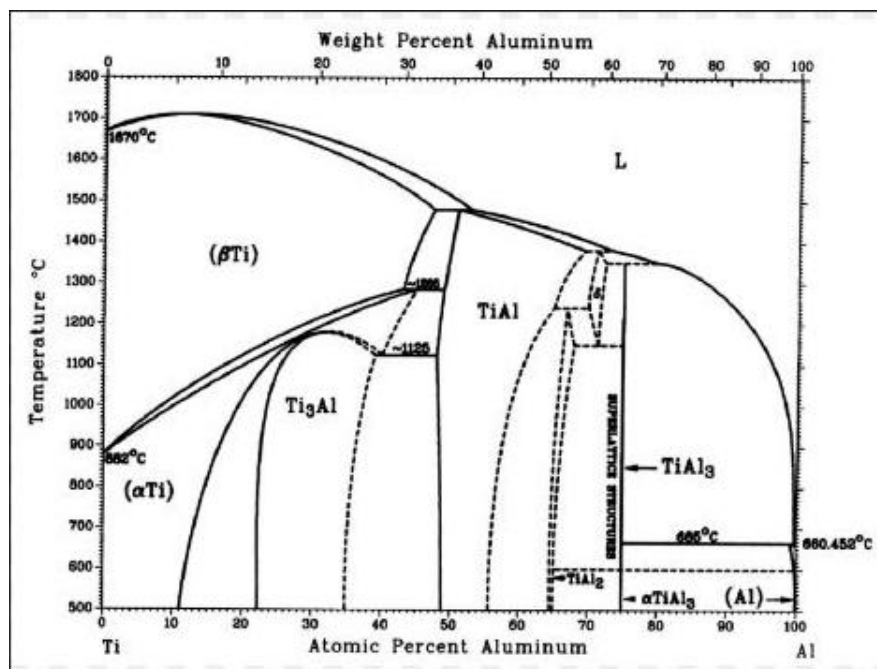


Figura 1.4: diagramma fase del sistema Ti-Al (% peso in alto e % atomica in basso).

<b>PROPRIETA'</b>	<b>Ti<sub>3</sub>Al – Base (Leghe Alpha- 2)</b>	<b>TiAl – Base (Leghe Gamma)</b>
<b>Densità (g/cm<sup>3</sup>)</b>	4.1 – 4.7	3.7 – 3.9
<b>Modulo RT (GPa)</b>	120 – 145	160 - 176
<b>Carico di snervamento (MPa)</b>	700 – 990	400 - 630
<b>Resistenza tensile (MPa)</b>	800 – 1140	450 - 700
<b>Limite a creep (°C)</b>	750	1000
<b>Ossidazione (°C)</b>	650	900 - 1000
<b>Duttilità (%) a RT</b>	2 – 7	01-mar
<b>Duttilità (%) a HT</b>	10 – 20	10 – 90
<b>Struttura</b>	DO 19	L 1

Tabella 1.1 - Principali proprietà di leghe basate sulle fasi Ti<sub>3</sub>Al e TiAl.

Le leghe del Ti basate sulle fasi TiAl e Ti<sub>3</sub>Al possono essere in generale classificate come leghe monofasiche ( $\gamma$ ) o bifasiche ( $\alpha_2 + \gamma$ ) in relazione alle composizioni. L'attività di ricerca si sta di recente concentrando sulle leghe bifasiche, in cui sono presenti sia TiAl sia Ti<sub>3</sub>Al, avendo queste mostrato migliori proprietà meccaniche rispetto alle leghe basate sulla sola fase  $\gamma$ .

Originariamente le leghe  $\gamma$ -TiAl presentavano applicabilità ristretta a causa dei bassi valori, a temperatura ambiente, di resistenza a frattura e duttilità. Studi recenti hanno mostrato come si possano raggiungere significativi miglioramenti di tali proprietà attraverso modificazioni chimiche, principalmente tramite l'aggiunta d'elementi  $\gamma$ -stabilizzanti, tramite appropriati metodi di processo e trattamenti termici. E' così possibile, ad esempio, promuovere la formazione di una struttura "fully lamellar" a scapito di una equiassica, con un incremento nelle proprietà meccaniche ed in particolare nella resistenza a frattura, a creep e nel comportamento a fatica. Un trattamento termico che promuove una struttura di questo tipo è accompagnato da una crescita delle dimensioni del grano con conseguente riduzione di duttilità. Recenti ricerche hanno mostrato come si possa incrementare la resistenza a frattura, tramite la formazione di microstruttura lamellare, senza una conseguente riduzione di duttilità, mediante l'aggiunta di boruri di titanio del tipo TiB<sub>2</sub> o di boro nel fuso. Ulteriori osservazioni hanno indicato come l'aggiunta di TiB<sub>2</sub> abbia altri effetti benefici: riduzione delle dimensioni delle colonie di grani delle fasi  $\alpha_2$  e  $\gamma$ , localizzate lungo i bordi di grano, e delle dimensioni del grano, aumento della resistenza ad alta temperatura e a creep. L'introduzione di fase ceramica dispersa nella matrice può influenzare la deformazione in condizioni di creep in diversi modi. Un primo beneficio si ottiene dall'indurimento della matrice dovuto alla presenza di particelle rigide di rinforzo; a questo si aggiunge la presenza di particelle che risiedono a bordo grano o in vicinanza dello stesso ostacolandone lo scorrimento. Gli alluminuri di titanio possono essere prodotti direttamente da alligazione meccanica, ma richiedono un trattamento termico specifico a seconda della dimensione delle particelle o dei grani. Per temperature più elevate è necessario un minor tempo di trattamento, il quale può aumentare nel caso in cui vi sia una differenza sempre più significativa tra il rapporto in peso delle polveri iniziali e la stechiometria della fase finale che si vuole produrre. Ad esempio, partire da una composizione iniziale delle polveri di 50% di Al per produrre l'alluminuro Al-Ti richiederà un minore tempo di trattamento termico che partire invece da una % di Al del 34%.



### ***1.4.2 Applicazioni degli alluminuri di titanio***

Gli alluminuri di titanio basati su  $Ti_3Al$  e  $TiAl$  sono considerati ottimi candidati per diventare tra i più importanti materiali per applicazioni strutturali in campo aeronautico, creazione di componenti motoristici, e per gli impieghi ad alta temperatura in genere. Questo in virtù d'alcune importanti proprietà quali: bassa densità, buona resistenza meccanica ad elevata temperatura, alta resistenza all'ossidazione, basso assorbimento d'idrogeno ed eccellente resistenza al creep. Le tradizionali leghe a base di titanio sono utilizzabili a temperature non superiori ai  $600^{\circ}C$ , sia per decadimento delle proprietà meccaniche, in particolare resistenza a creep, sia per fenomeni ossidativi.

Le maggiori applicazioni trovano luogo nell'industria aeronautica. Le leghe a base di nichel comunemente utilizzate per le pale delle turbine di motori aeronautici soddisfano le esigenze meccaniche e termiche, ma sono caratterizzate da una densità relativamente elevata. Il peso inferiore delle pale ne faciliterà la rotazione più veloce, aumentando l'efficienza e riducendo consumi di carburante ed emissioni, in modo tale che i miglioramenti per l'industria rappresentino anche dei progressi per l'ambiente.



# Capitolo 2

## Descrizione e strumentazione

Le tecniche di caratterizzazione adottate in questo studio sono state cinque: microscopia ottica, microscopia elettronica, analisi EDS (tramite SEM) per la quantificazione degli elementi negli strati di intermetallico. Analisi XRD e analisi di microdurezza. L'alligazione meccanica delle polveri invece è stata effettuata tramite mulino SPEX 8000 mixer mill.

### 2.1 Descrizione della procedura e delle analisi effettuate

Lo svolgimento pratico di questo esperimento ha interessato numerose indagini e di conseguenza l'ausilio di diverse tecniche. La prova è stata suddivisa in quattro parti, partendo da un'alligazione meccanica con mulino ad alta energia di polveri pure di alluminio e titanio.

E' stato deciso di macinare le polveri con mulino SPEX 8000 Mixer Mill e a composizioni differenti:



Immagine 2.1: mulino SPEX 8000 mixer mill.

Tabella 2.1: descrizione dei campioni analizzati: rapporto in peso palle-polveri (BPR) =10.

CAMPIONE	% Al	% Ti	TIPOLOGIA DI PALLE	MASSA PALLE (g)	T macina (h)	MASSA Al (g)	MASSA Ti (g)
A	64	36	3 palle grandi	84,6	3	5,41	3,05
B	64	36	""	""	1,5	5,41	3,05
C	50	50	""	""	3	4,23	4,23
D	36	64	""	""	3	3,05	5,41
E	50	50	""	""	4,5	4,23	4,23
F	36	64	""	""	4,5	3,05	5,41
G	50	50	""	""	10	4,23	4,23
H	36	64	""	""	10	3,05	5,41

La macinazione è stata effettuata a temperatura ambiente senza ausilio di un agente di controllo di processo

(PCA) e in atmosfera naturale (aria). Il mezzo macinante è costituito da sfere di acciaio di uguale dimensione e peso (vedi tabella 2.1), scelte opportunamente al fine di avere uno spazio all'interno del contenitore, considerando anche il volume occupato dalle polveri, sufficiente al movimento delle stesse. Il contenitore è costituito anch'esso da acciaio molto duro e resistente alle sollecitazioni impresse dalle palle. E' stata eseguita una sola prova a 1,5 h, in quanto, già da un primo esame al microscopio, si è visto che il tempo non era sufficiente ad alligare le polveri. Per tempi di macinazione più elevati invece, si è deciso di non utilizzare il campione con 64% di Al in quanto la saldatura con le palle risultava eccessiva, compromettendo l'efficienza di macinazione.



Immagine 2.2 e 2.3: contenitore di macinazione prima e dopo alligazione meccanica di 3h: da notare come l'alluminio si salda sulle sfere di acciaio.

Lo step successivo ha visto una prima indagine metallografica dei campioni alligati tramite osservazione al microscopio ottico e microscopio elettronico (SEM). Una lega è caratterizzata, oltre che dalle fasi di cui è costituita, anche dal loro stato di suddivisione e dalla loro forma. Poiché le proprietà fisiche e meccaniche dei metalli sono connesse con la loro struttura, risulta chiara l'importanza dello studio della struttura reale delle leghe. Tale struttura non coincide, spesso, con quella indicata dai diagrammi di stato (condizione di equilibrio) che dicono poco o nulla dello stato di suddivisione delle singole fasi, elemento che maggiormente influenza le caratteristiche meccaniche delle leghe. È evidente quindi l'importanza degli esami metallografici per indagare sulla struttura dei materiali metallici. Tali metodi di indagine possono essere condotti a vari livelli d'ingrandimento che vanno da quello macroscopico, eseguito ad occhio nudo o a debole ingrandimento, al microscopio ottico fino a quello elettronico che ha un potere risolutivo notevolmente più elevato. L'analisi con il microscopio ottico viene effettuata per osservare qualitativamente il bordo di grano e l'eventuale presenza di precipitati su porzioni di materiale. Per risaltare i difetti e i grani del metallo si esegue un trattamento di lucidatura che consiste in successive passate alla mola con dischi ricoperti di materiale abrasivo con granulometria sempre più fine, in modo tale da ottenere una lucidatura a specchio. Il passaggio successivo è un attacco metallografico con lo scopo di evidenziare maggiormente il bordo grano. Nel nostro caso è stata utilizzata la soluzione Kroll, mentre le immagini sono state effettuate acquisite tramite microscopio ottico Leica DMR, camera Leica DC100 e software Leica QWin.



Immagine 2.4: microscopio ottico Leica DMR, camera Leica DC100.

Le immagini al SEM e le analisi EDS di questa ricerca sono state effettuate invece con un Cambridge Stereoscan 440 SEM, equipaggiato con microsonda Philips PV 800 EDS.

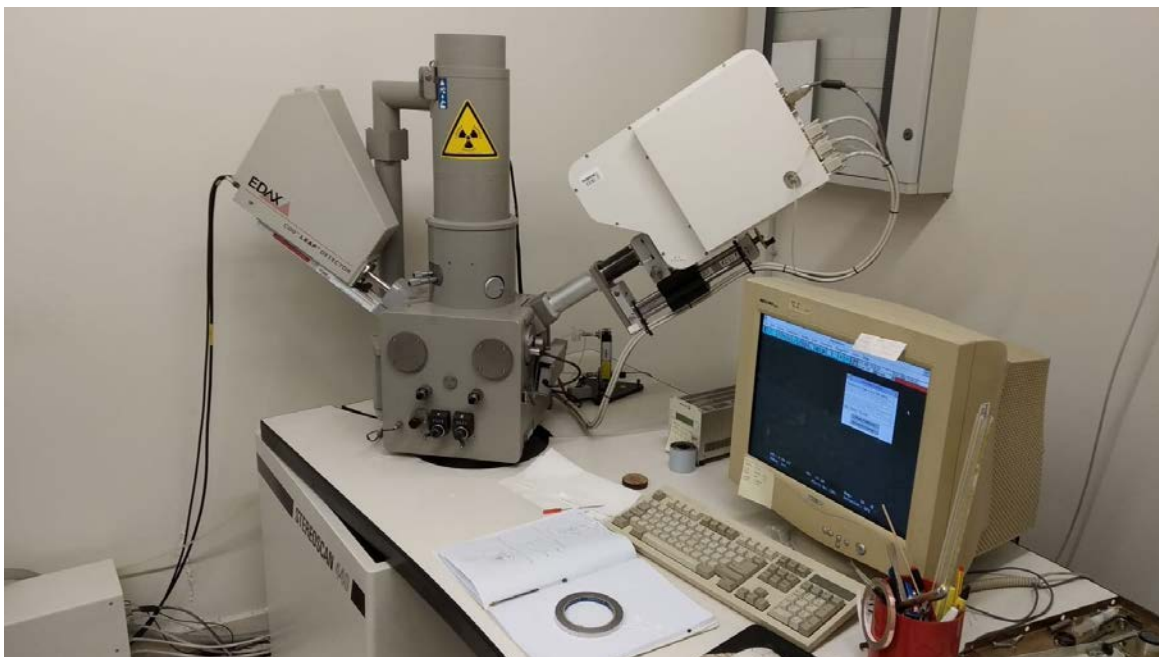


Immagine 2.5: Cambridge Stereoscan 440 SEM.

Per verificare la presenza di intermetallici in prossimità delle particelle di titanio è stata adottata un'indagine di microdurezza tramite durometro Leitz Wetzlar. La durezza verificata è stata rappresentata in **scala Vickers**, che permette di testare materiali anche molto duri. Il penetratore è costituito da una piramide a base quadrata con un'apertura di  $136^\circ$ . Come per la scala Brinell, il valore di durezza si ricava come rapporto tra la forza esercitata e la superficie dell'impronta.

Concentrandosi sulla scala Vickers, usata in questa ricerca, se si indica il carico il kg, la durezza del materiale è data da:

$$HV = \frac{F}{A} \approx 1.8544 * \left(\frac{F}{d^2}\right)$$

con F in kg e d in millimetri.



Immagine 2.6: durometro Leitz Wetzlar.

Come descritto in precedenza l'esperienza è stata suddivisa in quattro parti, ognuna delle quali distinta dalle altre per il trattamento termico utilizzato. Ogni prova è stata eseguita partendo dai campioni precedentemente alligati e utilizzando un riscaldamento con una rampa di 15 gradi al minuto, mantenimento per le ore stabilite e rapido raffreddamento. Qui di seguito è rappresentato uno schema semplificato della procedura utilizzata:

PROVA	GAS INERTE	TEMPERATURA (°C)	TEMPO (h)
1	argon	500	6
2	argon	500	10
3	argon	600	6
4	argon	600	10

Tabella 2.2: schema trattamenti termici.

Per ogni prova è stata condotta un'analisi metallografica tramite microscopio ottico ed elettronico dei campioni precedentemente descritti, compresa l'analisi EDS per un'indagine di tipo qualitativo e quantitativo sugli intermetallici formati.





# Capitolo 3

## Risultati e discussioni

### 3.1 Risultati microscopio ottico ed elettronico

Le polveri esaminate sono costituite da una composizione pura di Al e Ti. Un primo esame è stato quello di verificare lo stato di ossidazione delle polveri e la dimensione delle particelle tramite microscopio ottico:

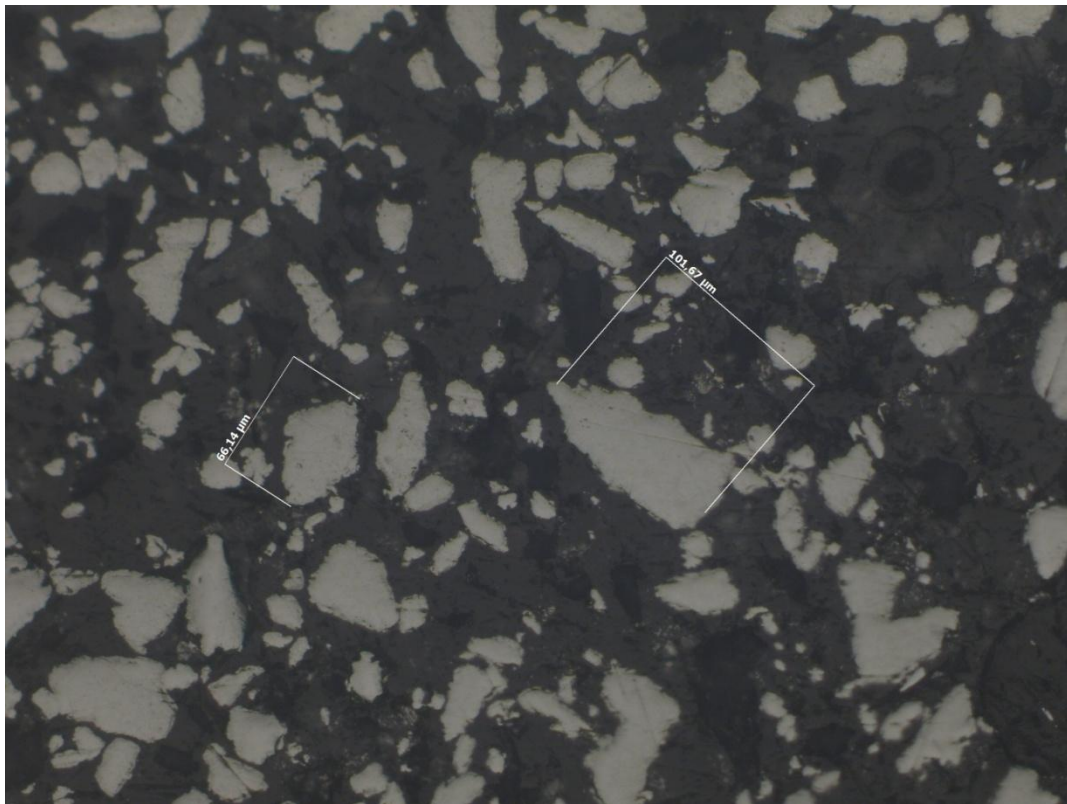


Immagine 3.1: polveri di Titanio puro (dimensione max 102 μm), ingrandimento 200x.

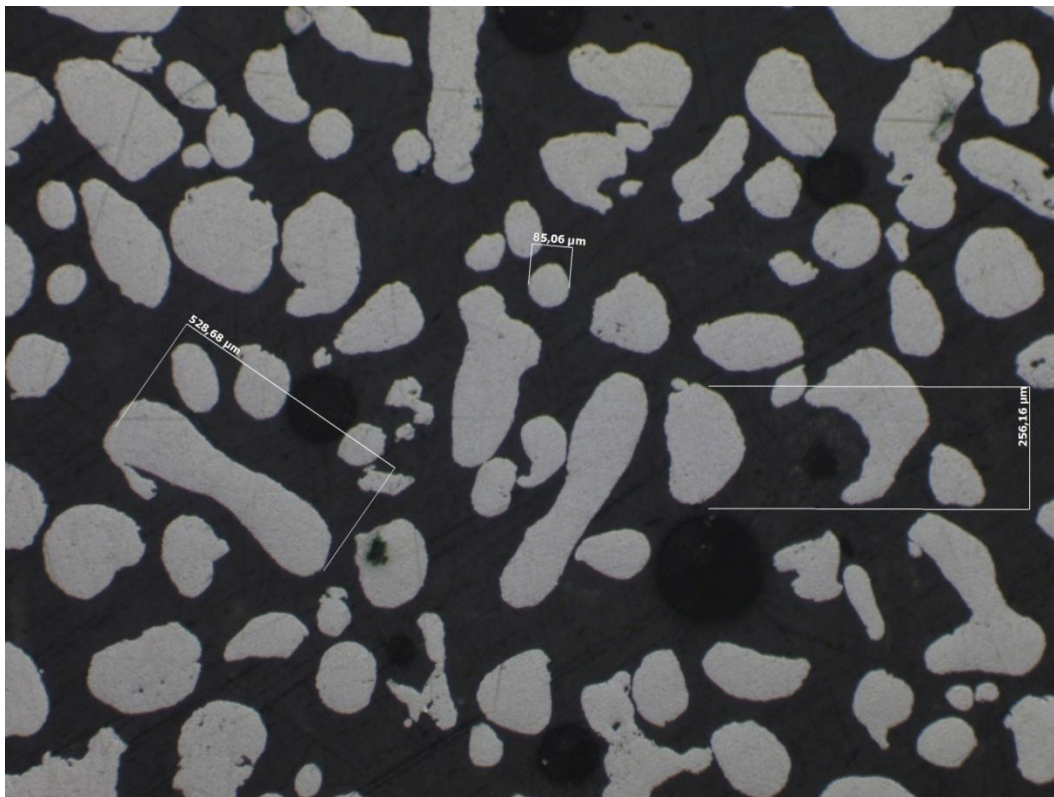


Immagine 3.2: polveri di Alluminio puro (dimensione max 529  $\mu\text{m}$ ), ingrandimento 50x.

Le polveri sono state inglobate in un campione di resina a freddo e lucidate gradualmente tramite carte abrasive a granulometria sempre più fine. Le immagini evidenziano una dimensione massima delle particelle che va dai 102 micron per il titanio e 529 micron per l'alluminio, inoltre si nota come la forma e le dimensioni siano completamente irregolari. Non è stato riscontrato nessuno stato di ossidazione.

E' stato deciso di macinare le polveri per 3h con mulino SPEX 8000 Mixer Mill e a composizioni e tempi di macinazione differenti:

- CAMPIONE A:     % Al = 64% ; % Ti = 36%   (percentuale in massa)
- CAMPIONE B:     % Al = 64% ; % Ti = 36%   (percentuale in massa)
- CAMPIONE C:     % Al = 50% ; % Ti = 50%   (percentuale in massa)
- CAMPIONE D:     % Al = 36% ; % Ti = 64%   (percentuale in massa)
- CAMPIONE E:     % Al = 50% ; % Ti = 50%   (percentuale in massa)
- CAMPIONE F:     % Al = 36% ; % Ti = 64%   (percentuale in massa)
- CAMPIONE G:     % Al = 50% ; % Ti = 50%   (percentuale in massa)
- CAMPIONE H: :   % Al = 36% ; % Ti = 64%   (percentuale in massa)

CAMPIONE	% Al	% Ti	TIPOLOGIA DI PALLE	MASSA PALLE (g)	T macina (h)	MASSA Al (g)	MASSA Ti (g)
A	64	36	3 palle grandi	84,6	3	5,41	3,05
B	64	36	""	""	1,5	5,41	3,05
C	50	50	""	""	3	4,23	4,23
D	36	64	""	""	3	3,05	5,41
E	50	50	""	""	4,5	4,23	4,23
F	36	64	""	""	4,5	3,05	5,41
G	50	50	""	""	10	4,23	4,23
H	36	64	""	""	10	3,05	5,41

Tabella 3.1: descrizione specifica dei campioni analizzati.

La macinazione è stata effettuata a temperatura ambiente senza ausilio di un agente di controllo di processo (PCA) e in atmosfera naturale (aria). Il mezzo macinante è costituito da sfere di acciaio di uguale dimensione (vedi tabella 3.1), scelte opportunamente al fine di avere uno spazio all'interno del contenitore, considerando anche il volume occupato dalle polveri, sufficiente al movimento delle stesse. Il contenitore è costituito anch'esso da acciaio molto duro e resistente alle sollecitazioni impresse dalle palle.

### ***3.1.1 Risultati dopo alligazione meccanica***

#### CAMPIONE A (64% Al)

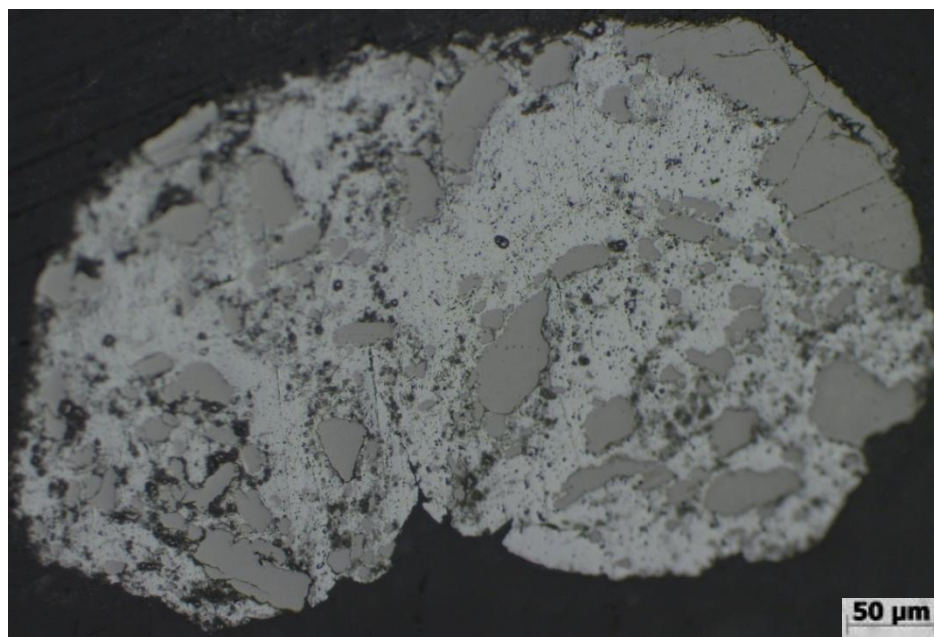


Immagine 3.3: campione A al microscopio ottico (100x).



Immagine 3.4: campione A al microscopio ottico dopo attacco Kroll (500x).

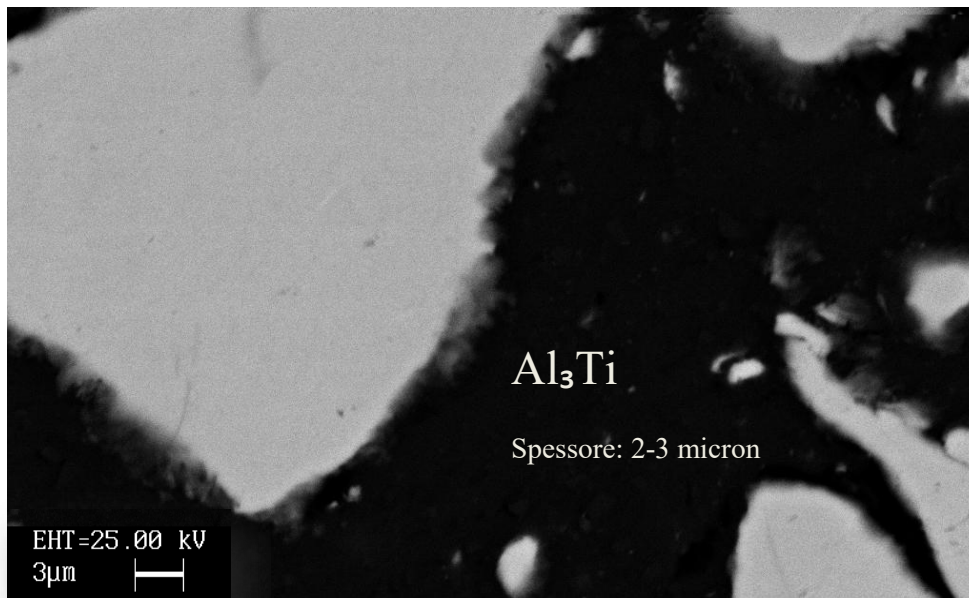


Immagine 3.5: intermetallico campione A. Analisi quantitativa: 77,58 % Al 22,42 % Ti.

### CAMPIONE B (64% Al)

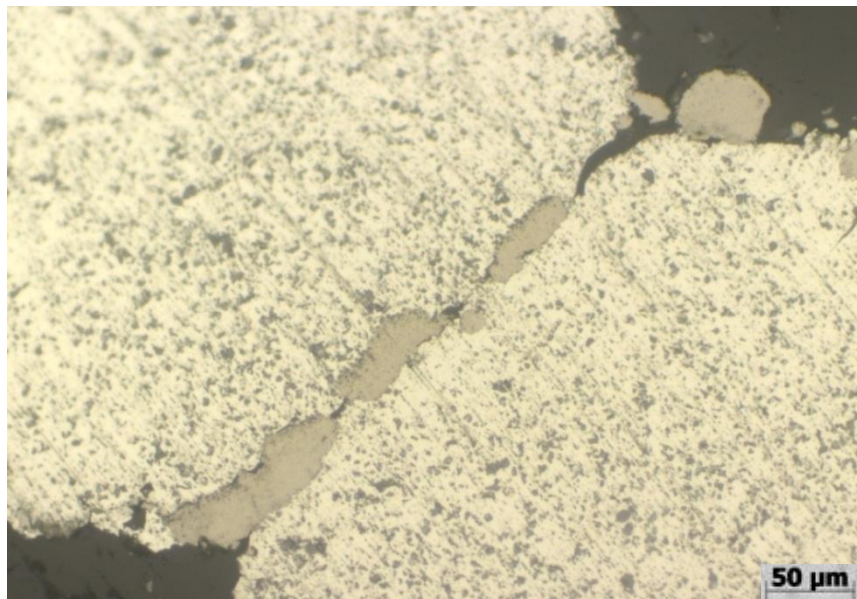


Immagine 3.6: campione B al microscopio ottico dopo attacco Kroll (200x).

Da analisi SEM non risulta nessun intermetallico evidente. Si denota una scarsa alligazione.

### CAMPIONE C (50% Al)

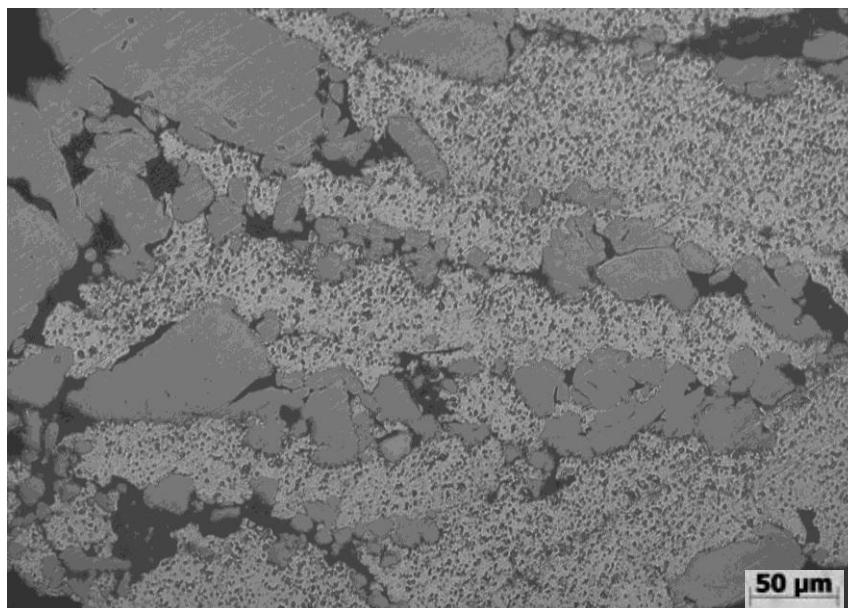


Immagine 3.7: campione C al microscopio ottico (200x).

Da analisi SEM non risulta nessun intermetallico evidente.

## CAMPIONE D (36% Al)

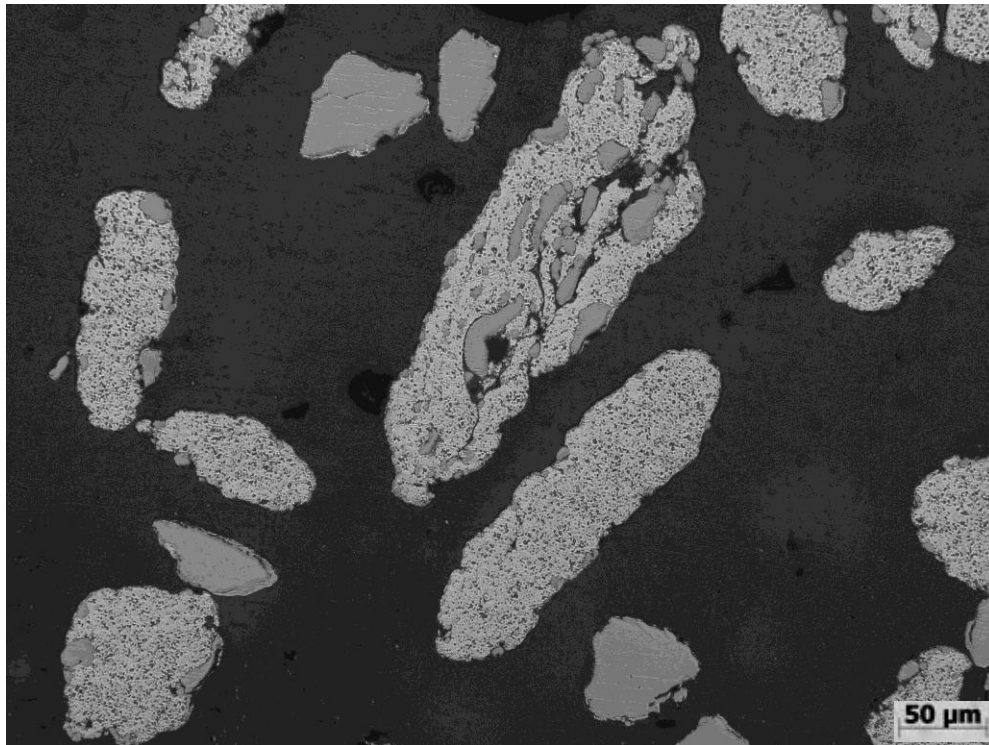


Immagine 3.8: campione D al microscopio ottico (100x).

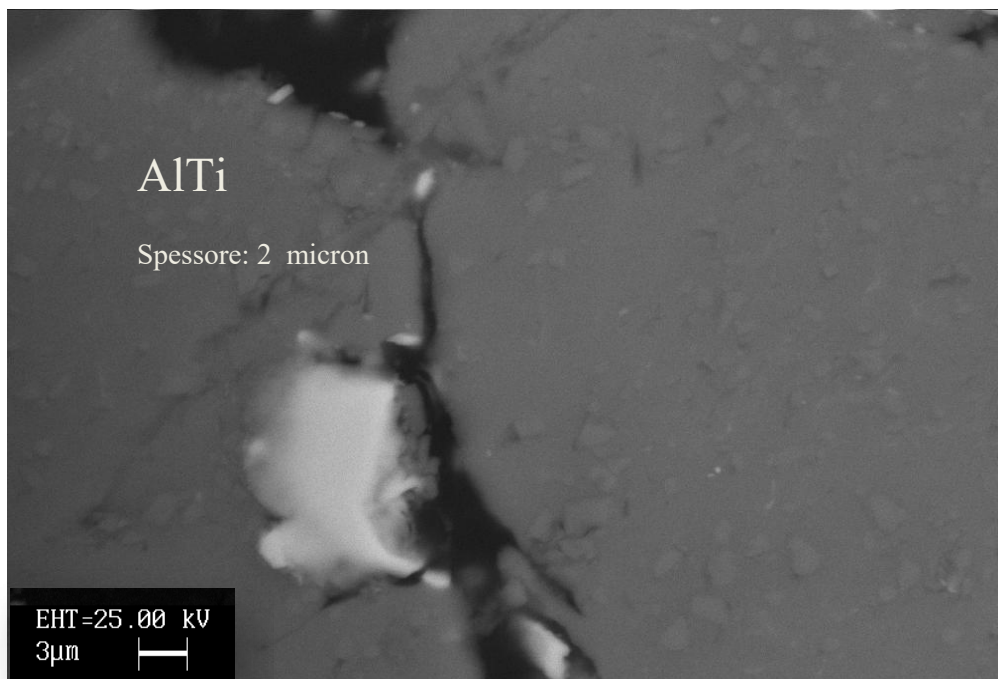


Immagine 3.9: intermetallico campione D. Analisi quantitativa: 56,20 % Al 43,80 % Ti

## CAMPIONE E (50% Al)

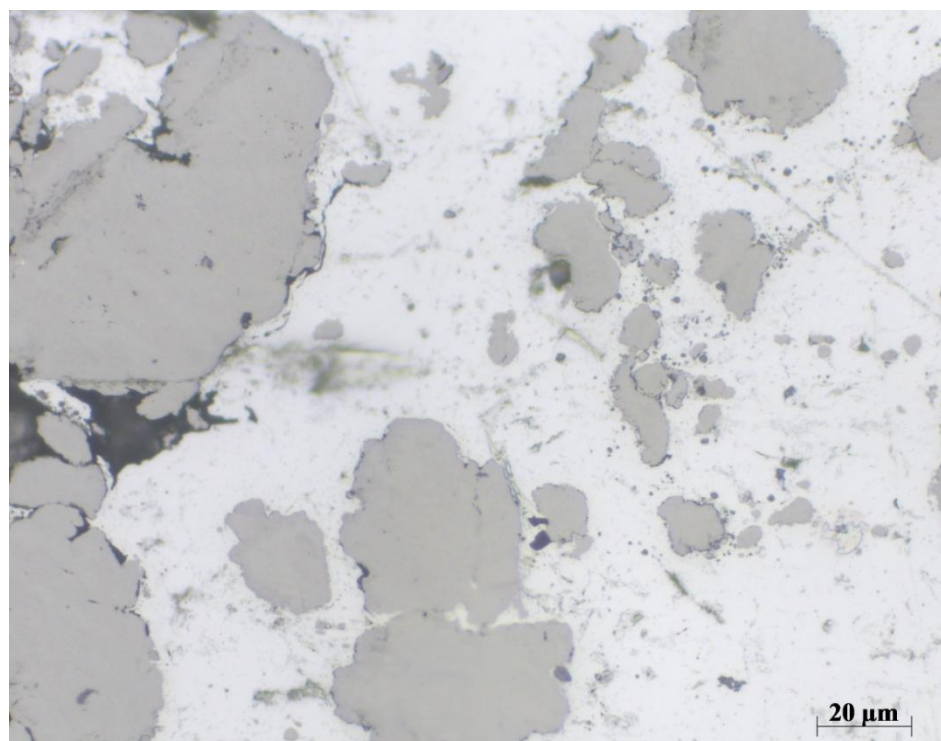


Immagine 3.10: campione E al microscopio ottico (500x).

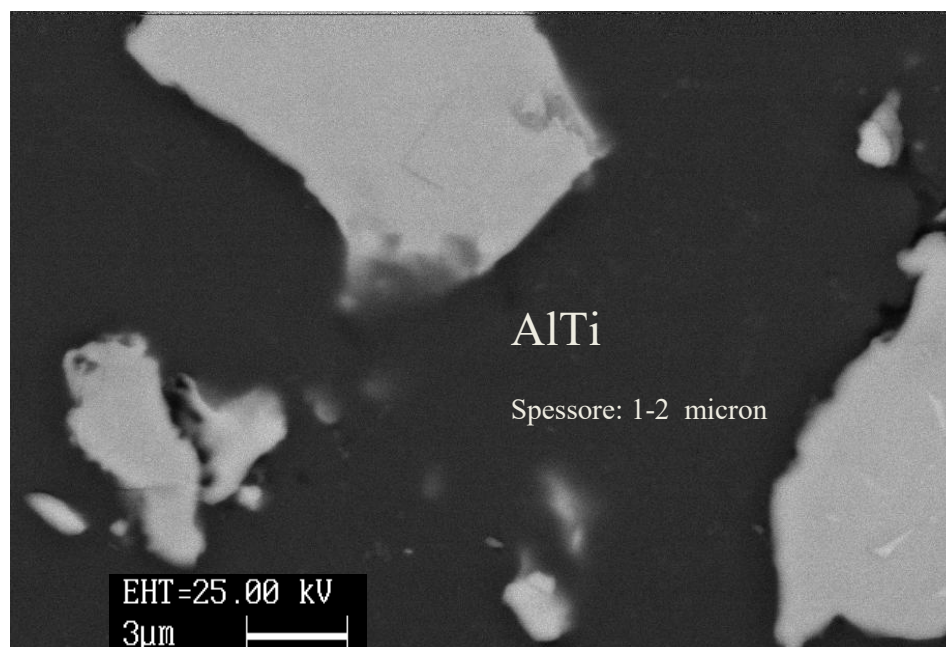


Immagine 3.11: intermetallico campione E. Analisi quantitativa: 42 % Al 58 % Ti.

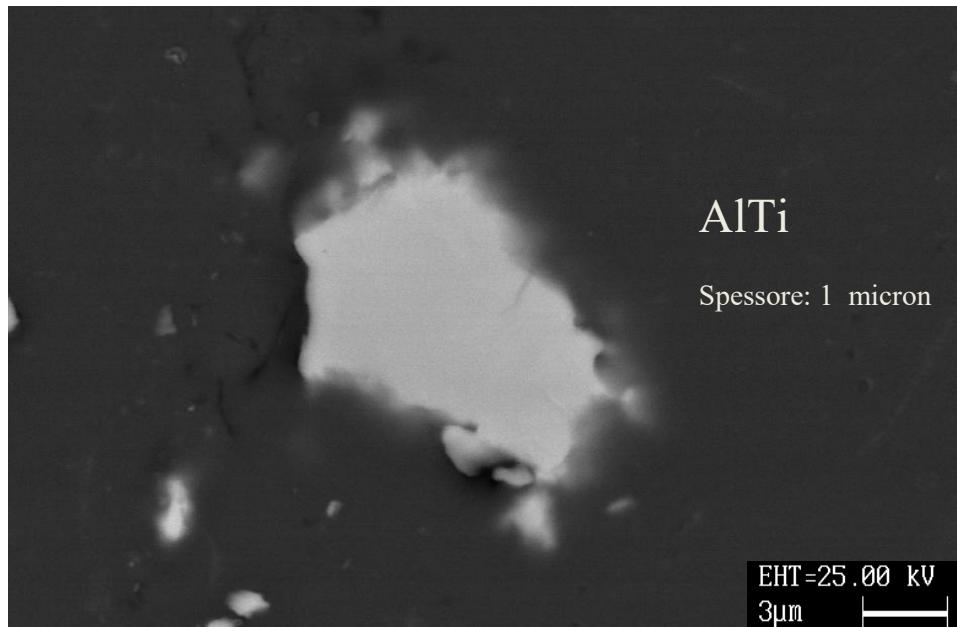


Immagine 3.12: intermetallico campione E. Analisi quantitativa: 50 % Al 50 % Ti.

### CAMPIONE F (36% Al)

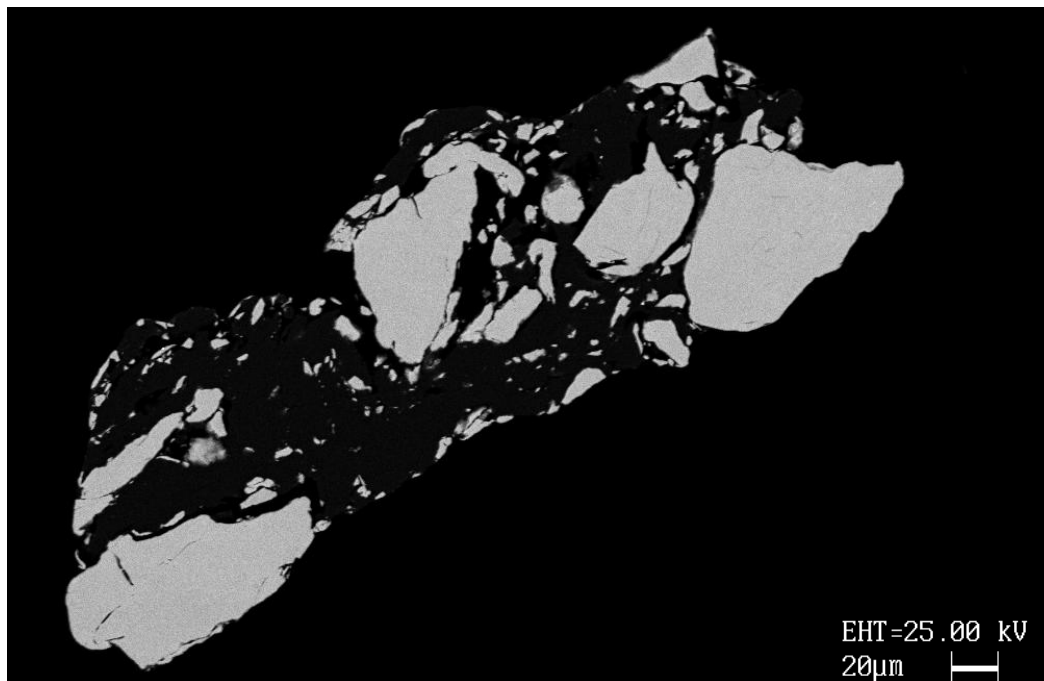


Immagine 3.13: intermetallico campione F al SEM.



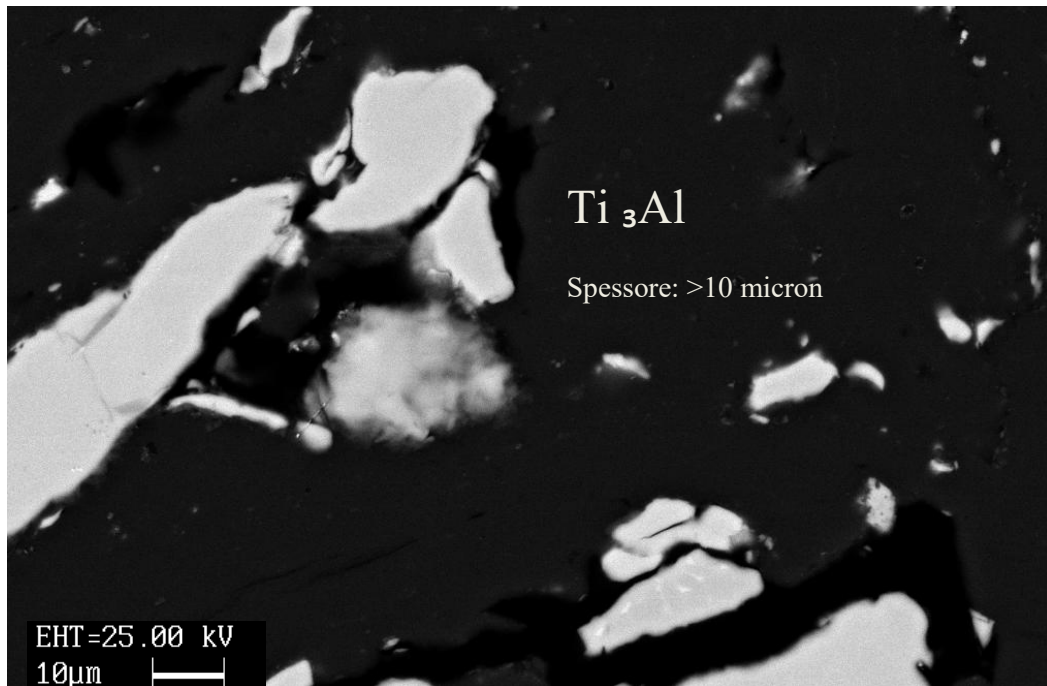


Immagine 3.14: intermetallico campione F. Analisi quantitativa: 23 % Al 77 % Ti.

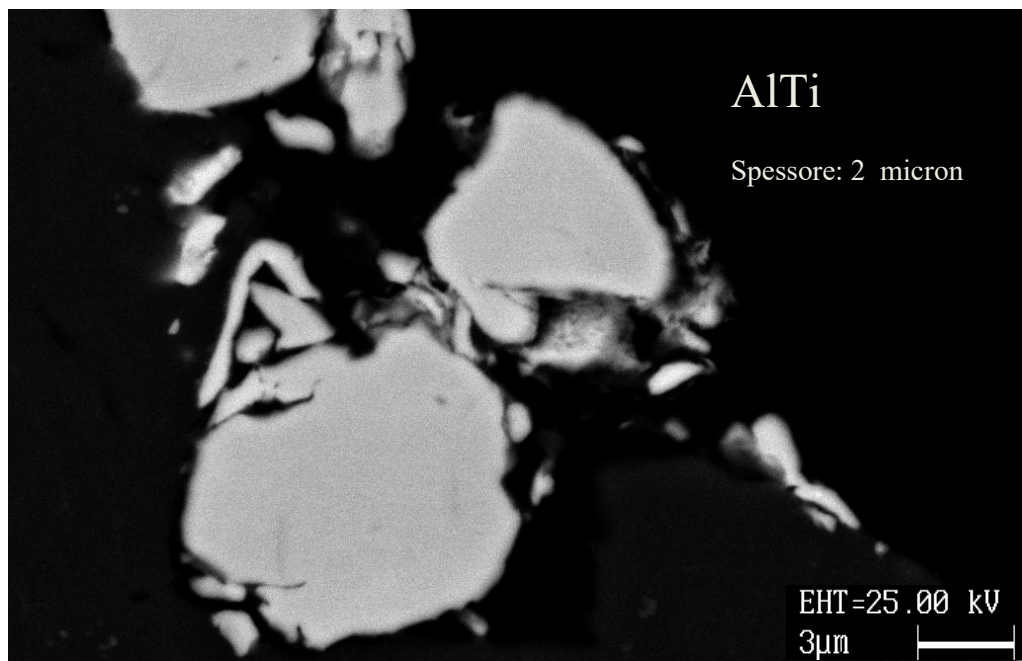


Immagine 3.15: intermetallico campione F. Analisi quantitativa: 45 % Al 55 % Ti.

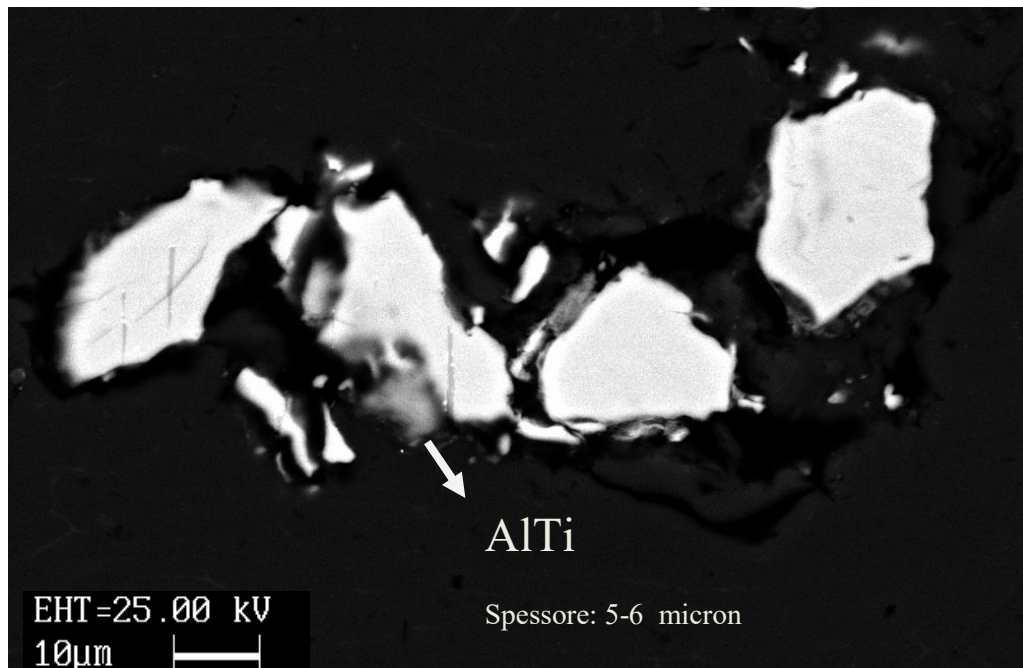


Immagine 3.16: intermetallico campione F. Analisi quantitativa: 50 % Al 50 % Ti.

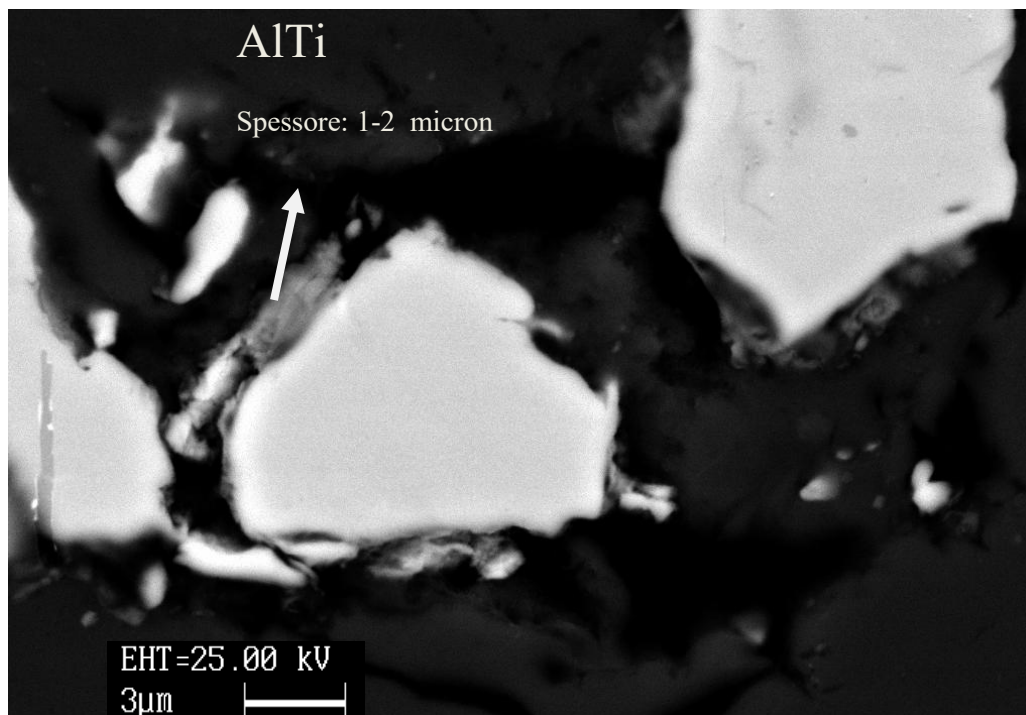


Immagine 3.17: intermetallico campione F. Analisi quantitativa: 48,36 % Al 51,64 % Ti

## CAMPIONE G (50% Al)

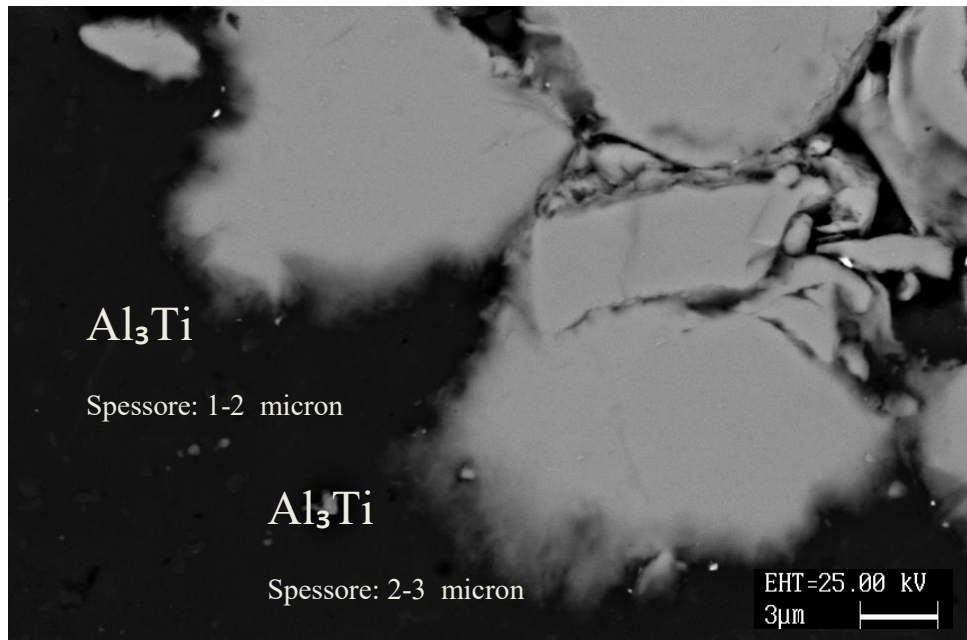


Immagine 3.18: intermetallico campione G. Analisi quantitativa: 1) 80,94 % Al 19,06 Ti.  
2) 75 % Al 25% Ti.

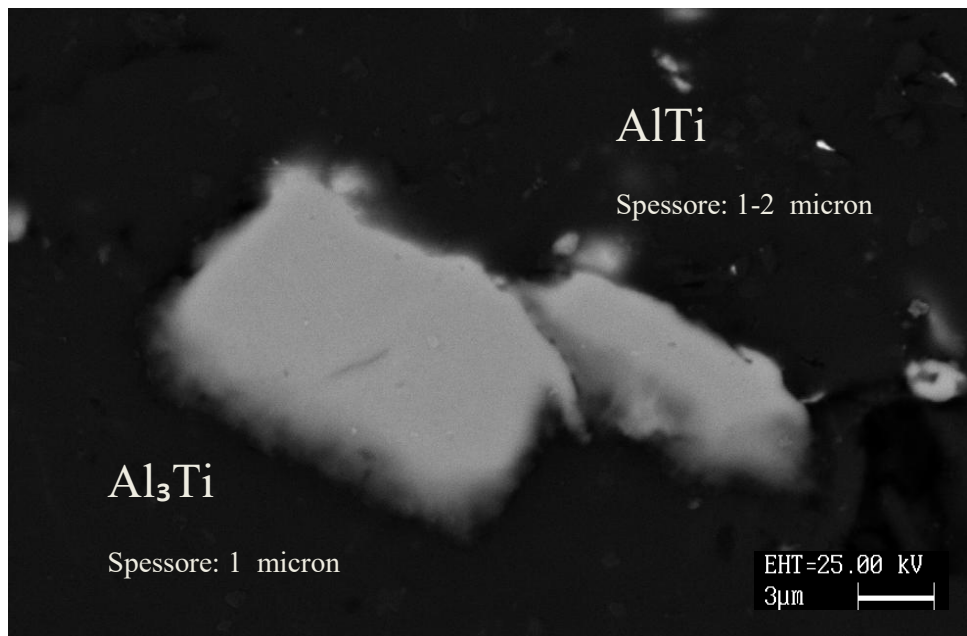


Immagine 3.19: intermetallico campione G. Analisi quantitativa: 1) 75,85 % Al 24,15 % Ti.  
2) 55,28 % Al 44,72 % Ti.

## CAMPIONE H (36% Al)

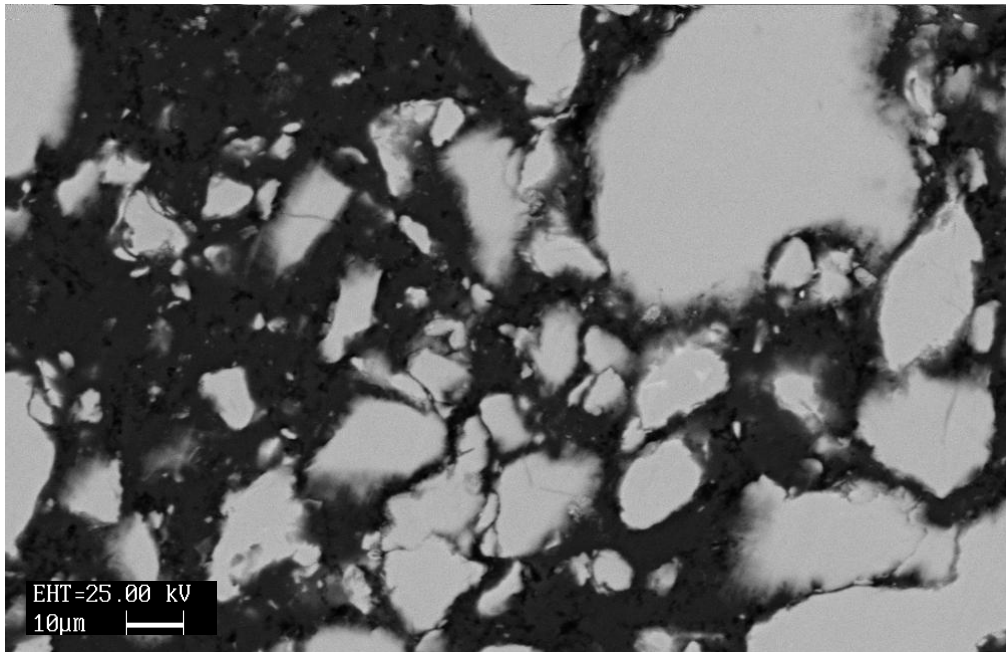


Immagine 3.20: intermetallico campione H al SEM.

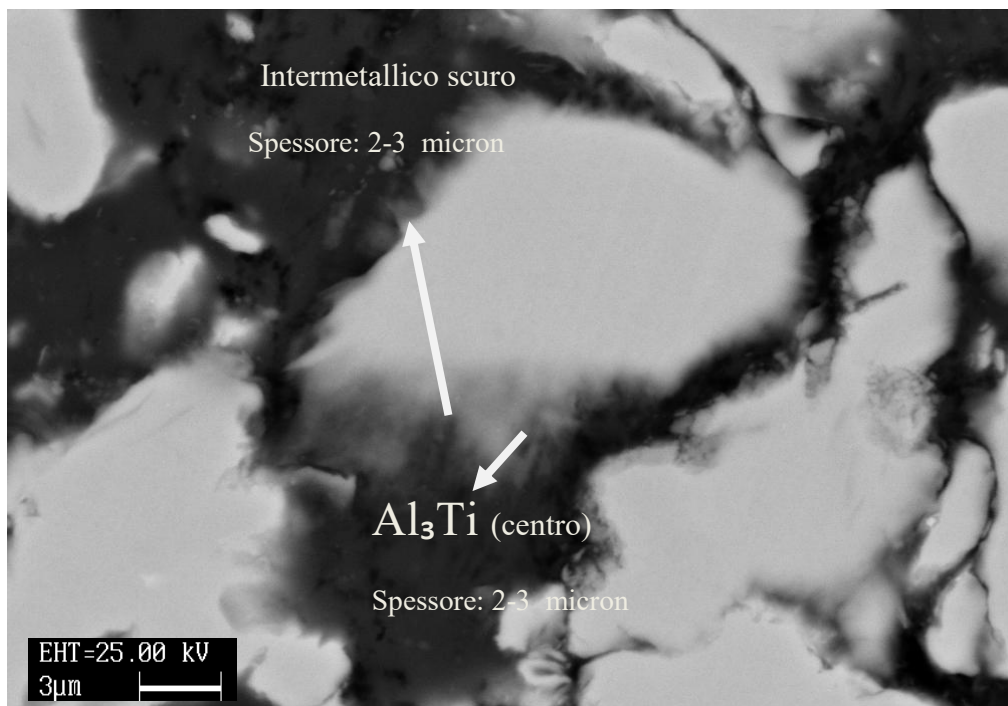


Immagine 3.21: intermetallico campione H. Analisi quantitativa: 1) 87,40 % Al 12,60 % Ti.  
2) 74,82 % Al 25,18 % Ti.

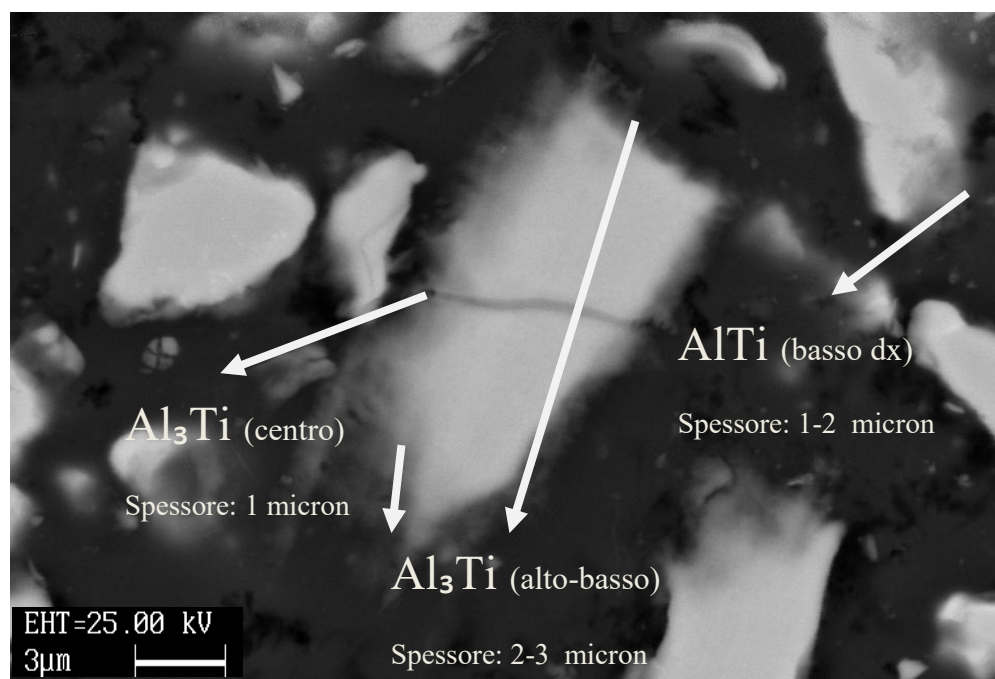


Immagine 3.22: intermetallico campione H. Analisi quantitativa:

1)	71,38 % Al	28,62 % Ti.
2)	83,68 % Al	16,32 % Ti.
3)	55,27 % Al	44,73 % Ti.

### 3.1.2 Risultati dopo trattamento termico a 500° per sei ore

#### CAMPIONE A1 (64% Al)



Immagine 3.23: campione A1 al microscopio ottico (200x).

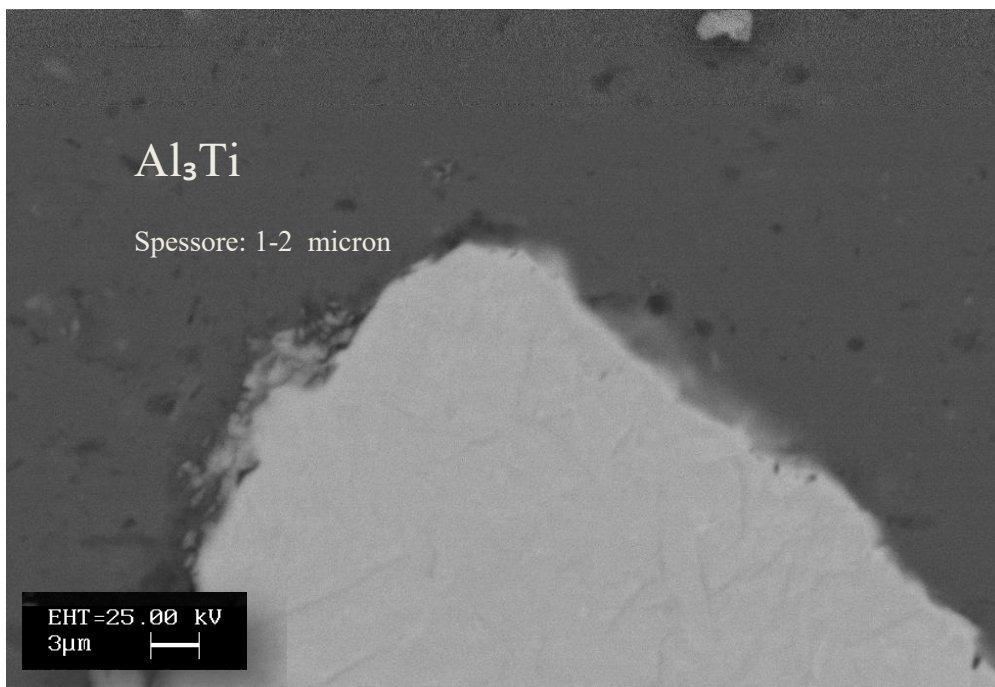


Immagine 3.24: intermetallico campione A1. Analisi quantitativa: 81,13 % Al 18,87 % Ti.

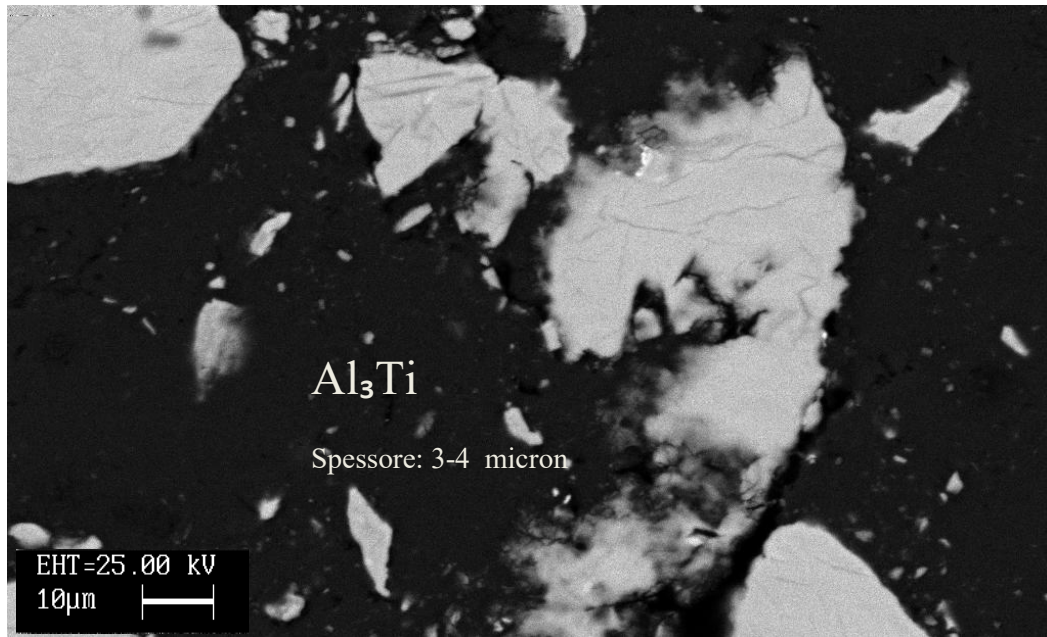


Immagine 3.25: intermetallico campione A1. Analisi quantitativa: 82,66 % Al 17,34 % Ti.

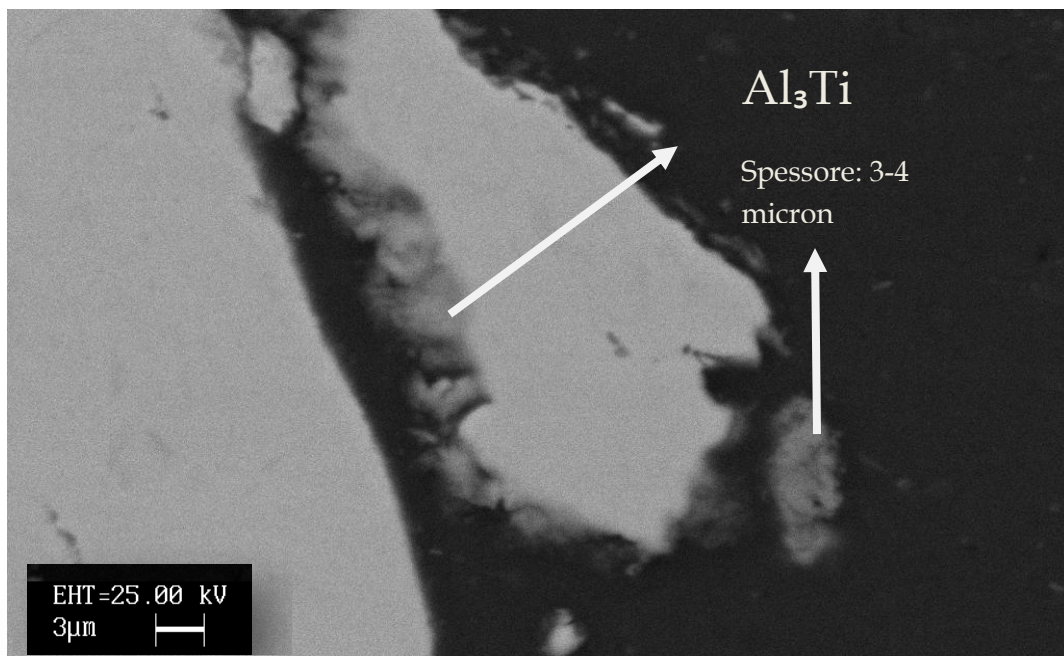


Immagine 3.26: intermetallico campione A1. Analisi quantitativa: 81,49 % Al 18,51 % Ti.

## CAMPIONE B1 (64% Al)

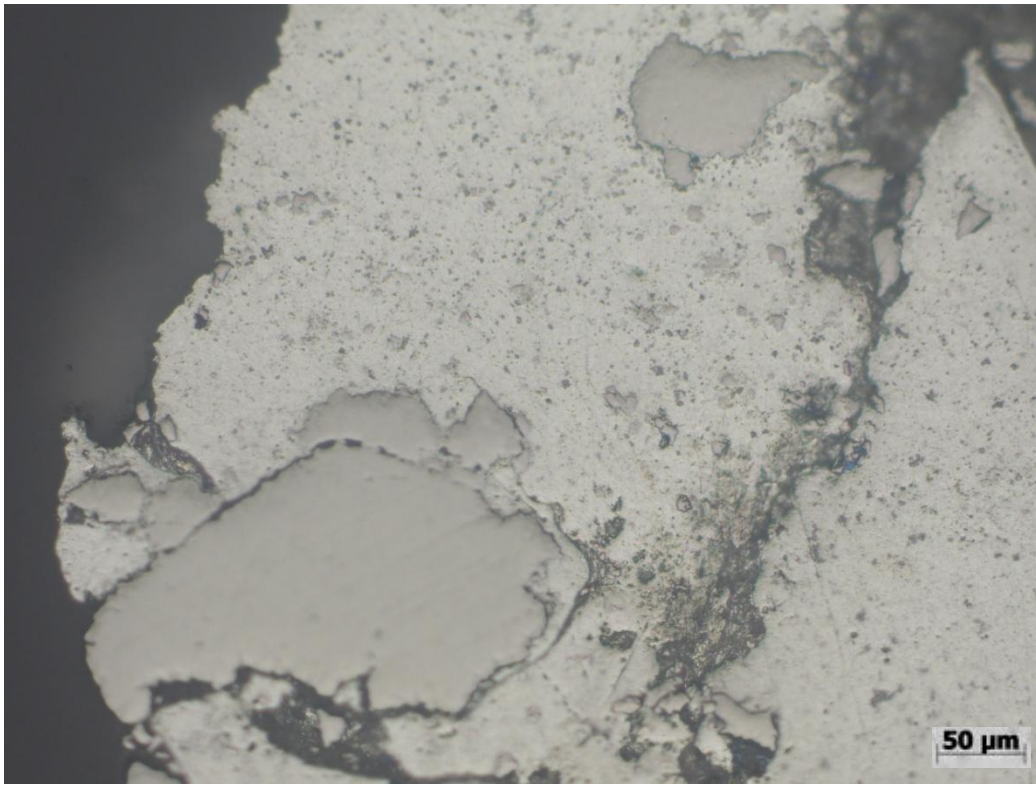


Immagine 3.27: campione B1 al microscopio ottico (200x).

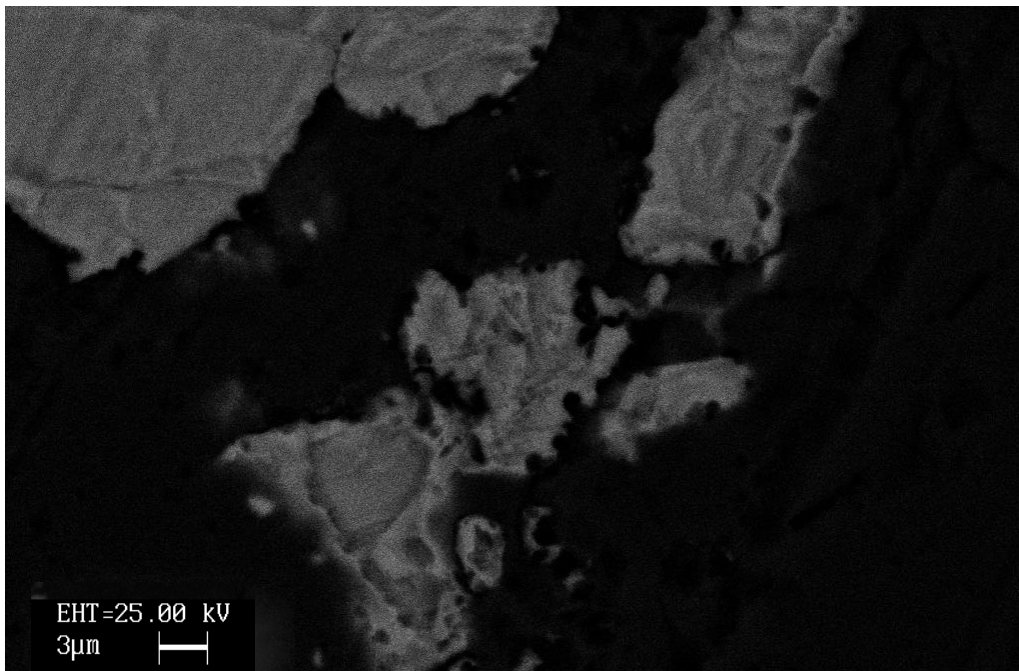


Immagine 3.28: grani di titanio deformati del campione B1 al SEM.



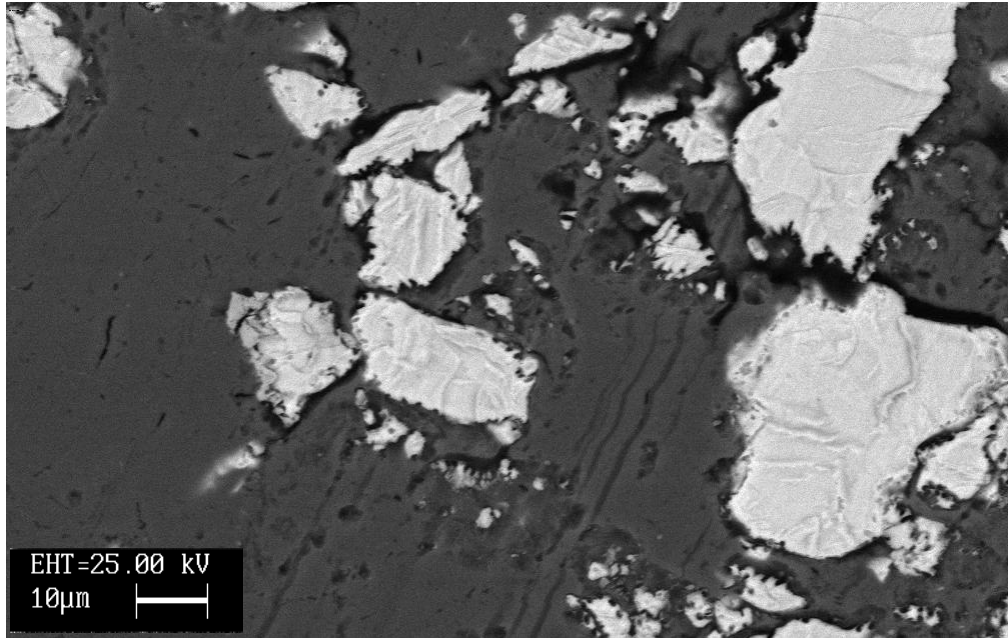


Immagine 3.29: grani di titanio deformati del campione B1 al SEM.

Nessun intermetallico evidente ma si nota una deformazione nei bordi delle particelle di titanio, indice di un principio di trasformazione e di cambiamento di fase.

### CAMPIONE C1 (50% Al)

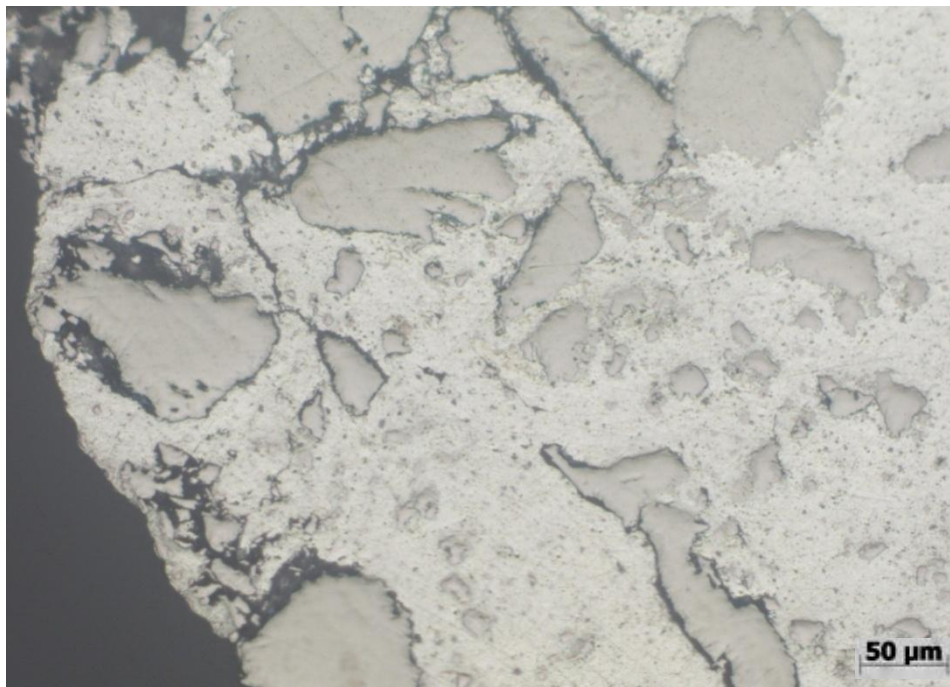


Immagine 3.30: campione C1 al microscopio ottico (200x).

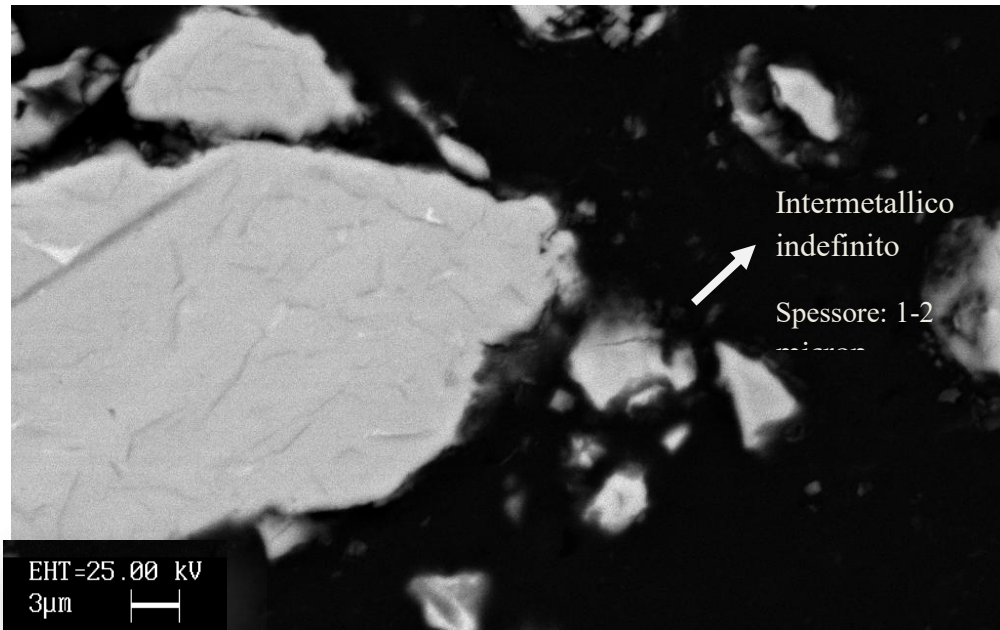


Immagine 3.31: intermetallico campione C1. Analisi quantitativa: 84,69 % Al 15,31 % Ti.

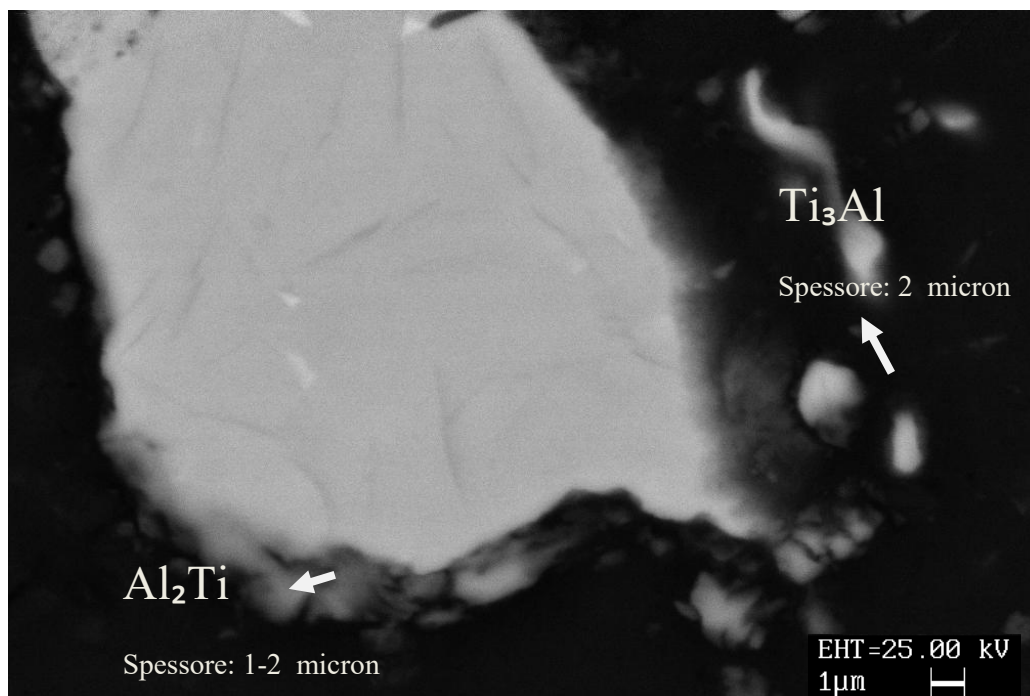


Immagine 3.32: intermetallico campione C1. Analisi quantitativa: 1) 38,78 % Al 61,22 % Ti.  
2) 62,38 % Al 37,62 % Ti.

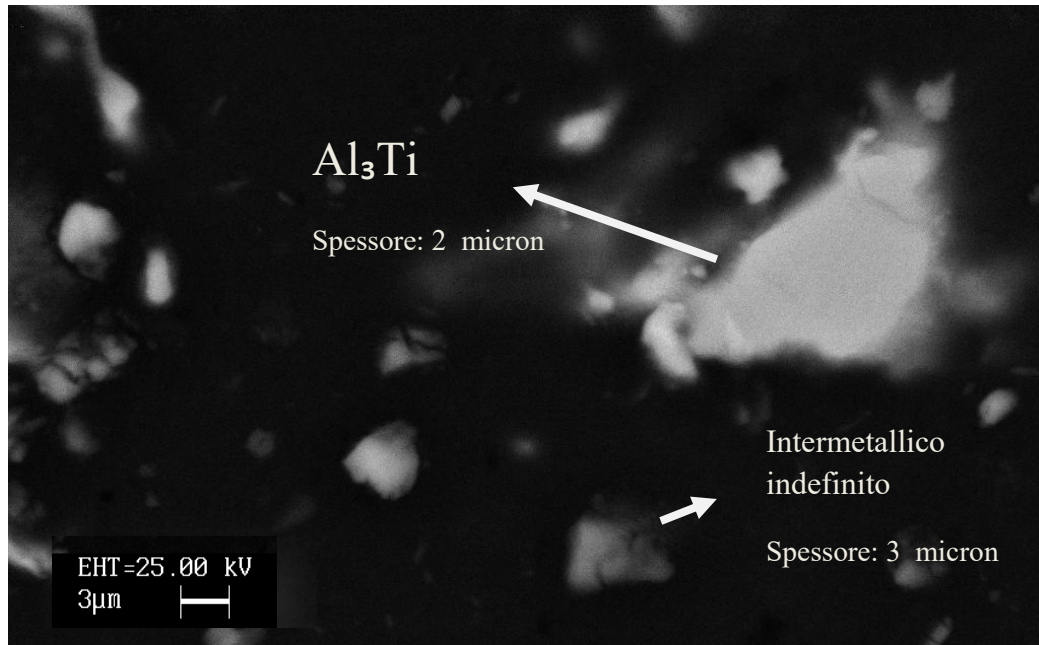


Immagine 3.33: intermetallico campione C1. Analisi quantitativa: 1) 75 % Al 25 % Ti.  
2) 87,10 % Al 12,90 % Ti.

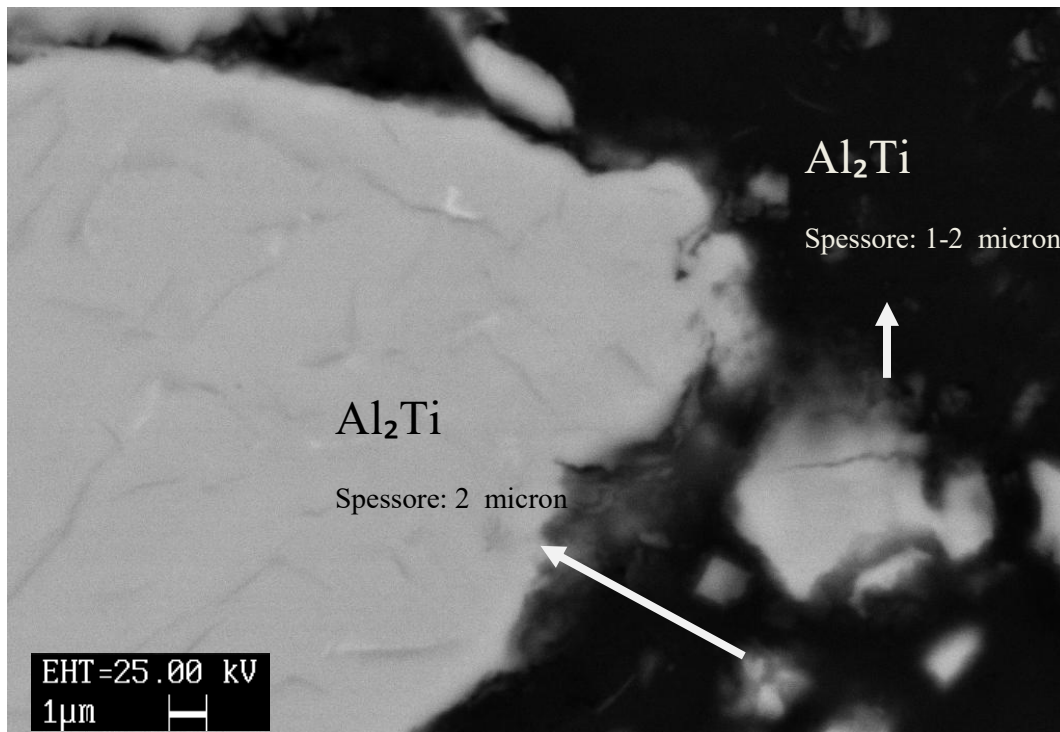


Immagine 3.34: intermetallico campione C1. Analisi quantitativa: 1) 62,26 % Al 37,64 % Ti.  
2) 64,88 % Al 35,12 % Ti.

## CAMPIONE D1 (36% Al)

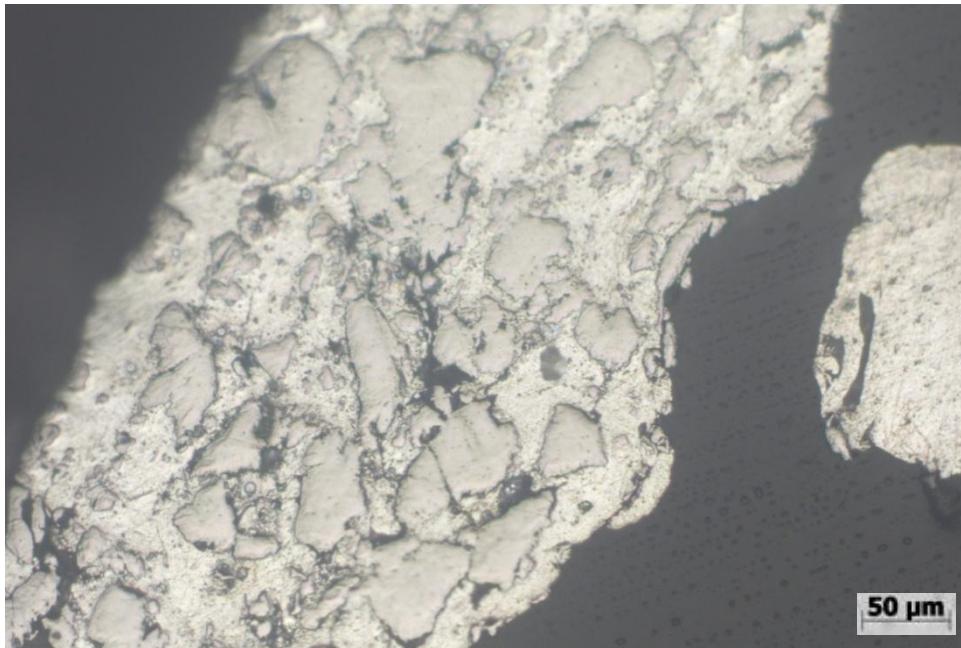


Immagine 3.35: campione D1 al microscopio ottico (200x).

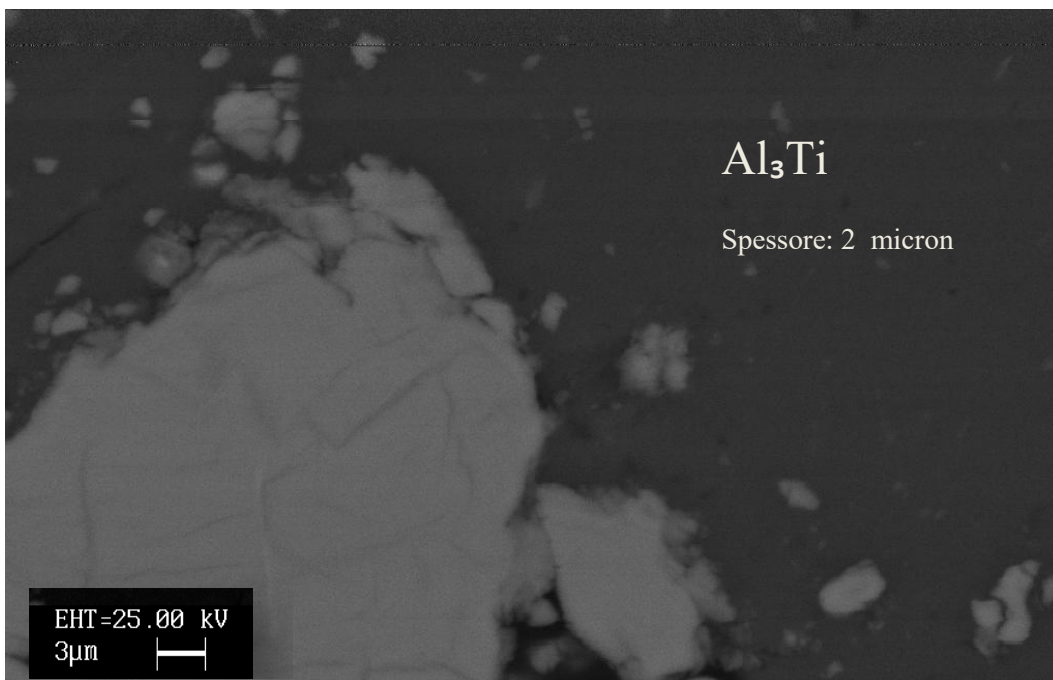


Immagine 3.36: intermetallico campione D1. Analisi quantitativa : 74,02 % Al 25,98 % Ti.



Immagine 3.37: intermetallico campione D1. Analisi quantitativa : 87,12 % Al 12,88 % Ti.

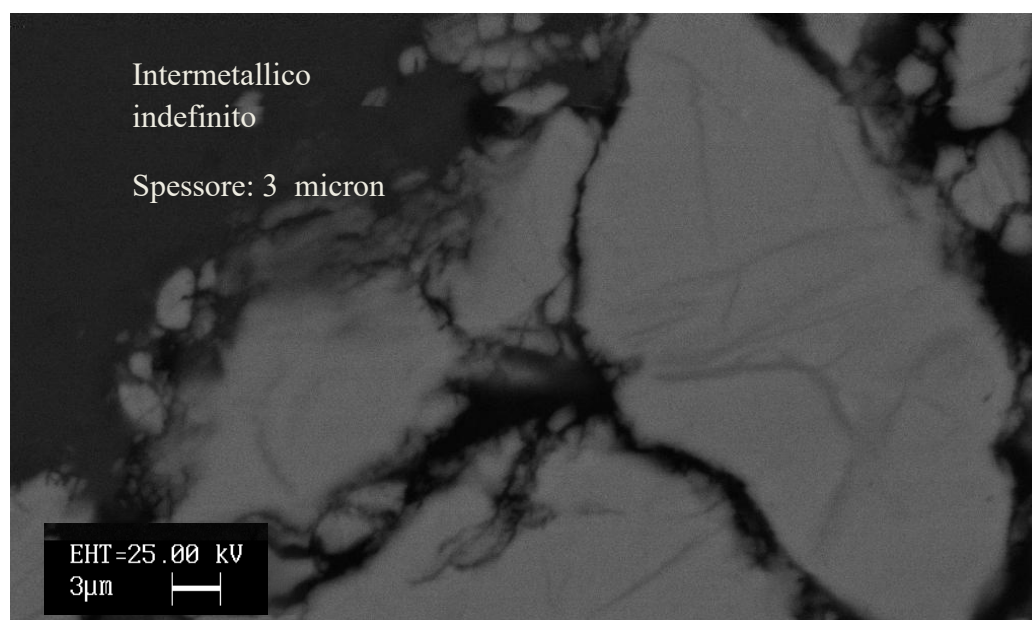


Immagine 3.38: intermetallico campione D1. Analisi quantitativa : 92,88 % Al 7,12 % Ti.

## CAMPIONE E1 (50% Al)

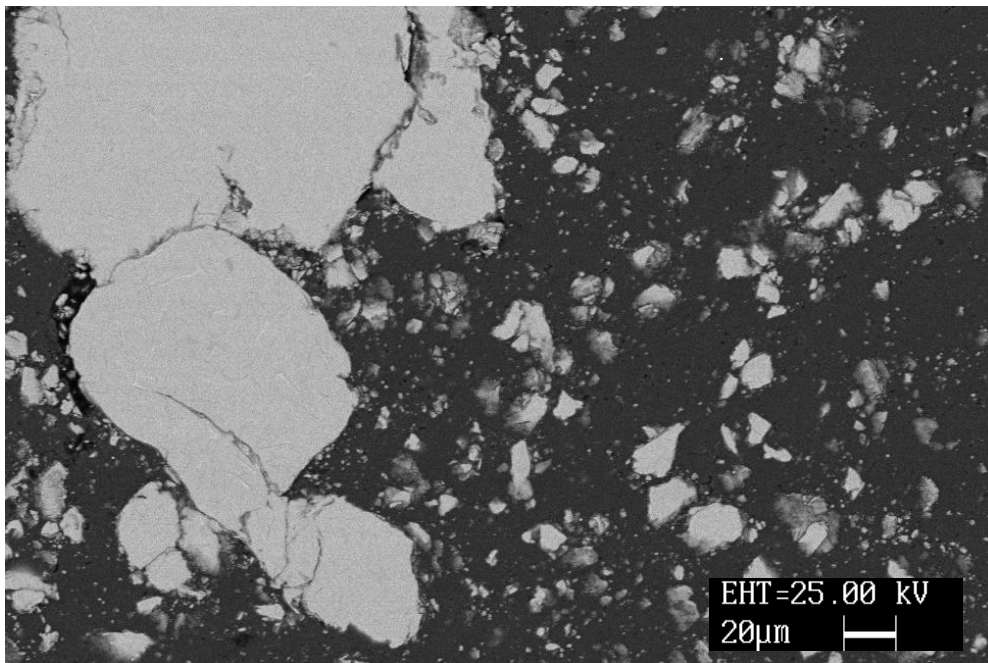


Immagine 3.39: intermetallico campione E1 al SEM.

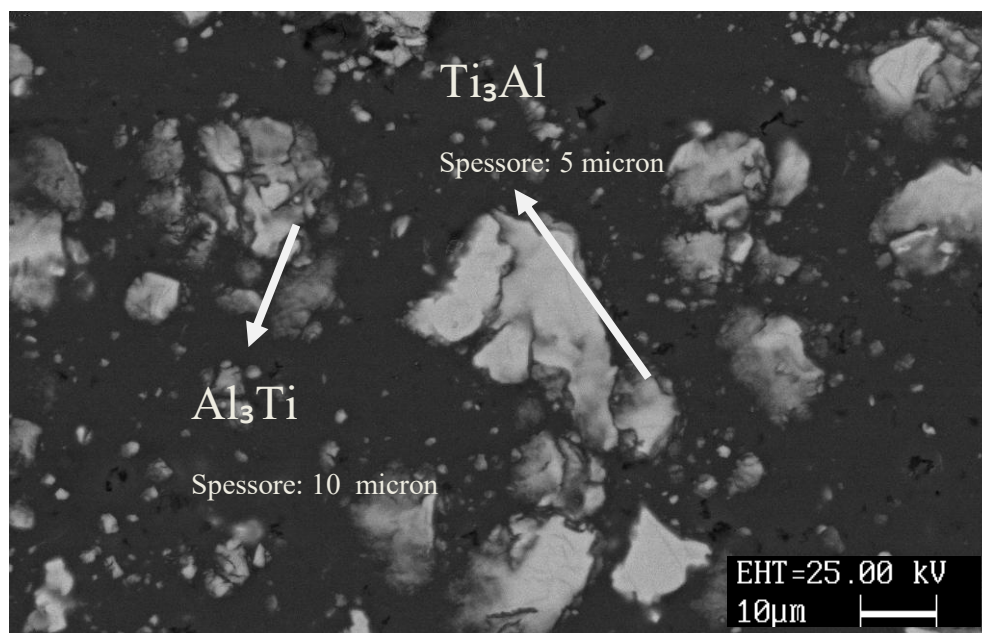


Immagine 3.40: intermetallico campione E1. Analisi quantitativa:

1)	33,19 % Al	66,81 % Ti.
2)	78,61 % Al	21,39 % Ti.

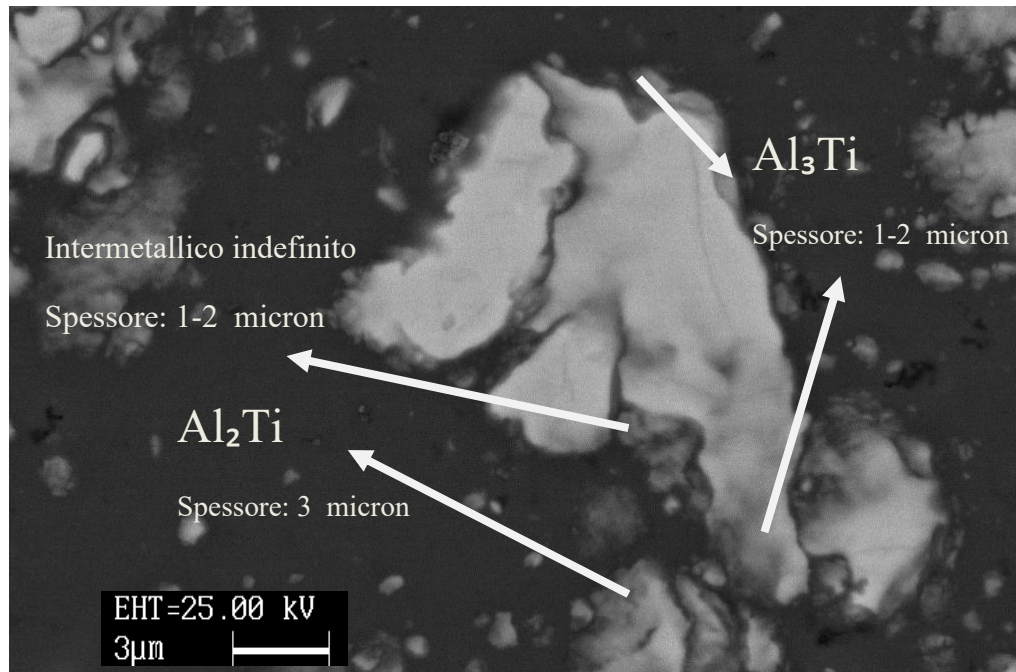


Immagine 3.41: intermetallico campione G. Analisi quantitativa:

1)	66,67 % Al	33,33% Ti.
2)	75 % Al	25 % Ti.
3)	85 % Al	15 % Ti.

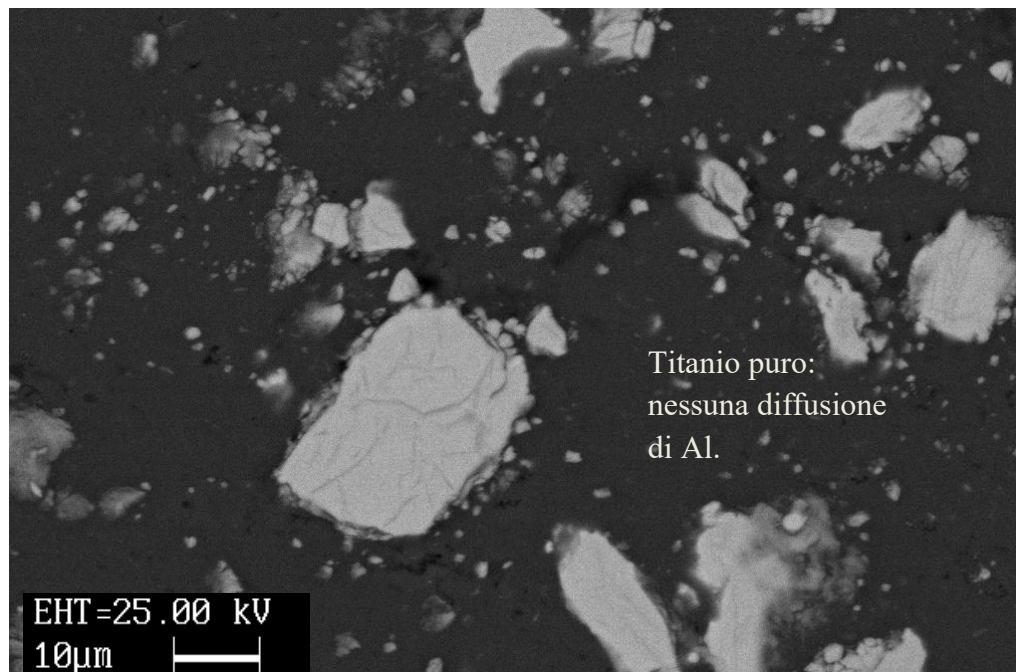


Immagine 3.42: intermetallico campione E1 al SEM.

## CAMPIONE F1 (36% Al)

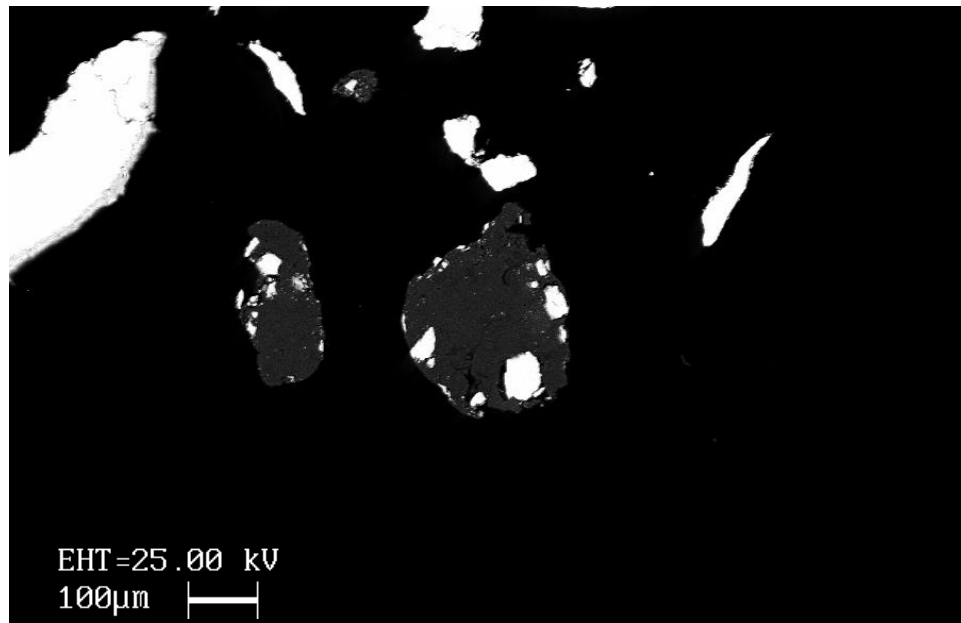


Immagine 3.43: intermetallico campione F1 al SEM.

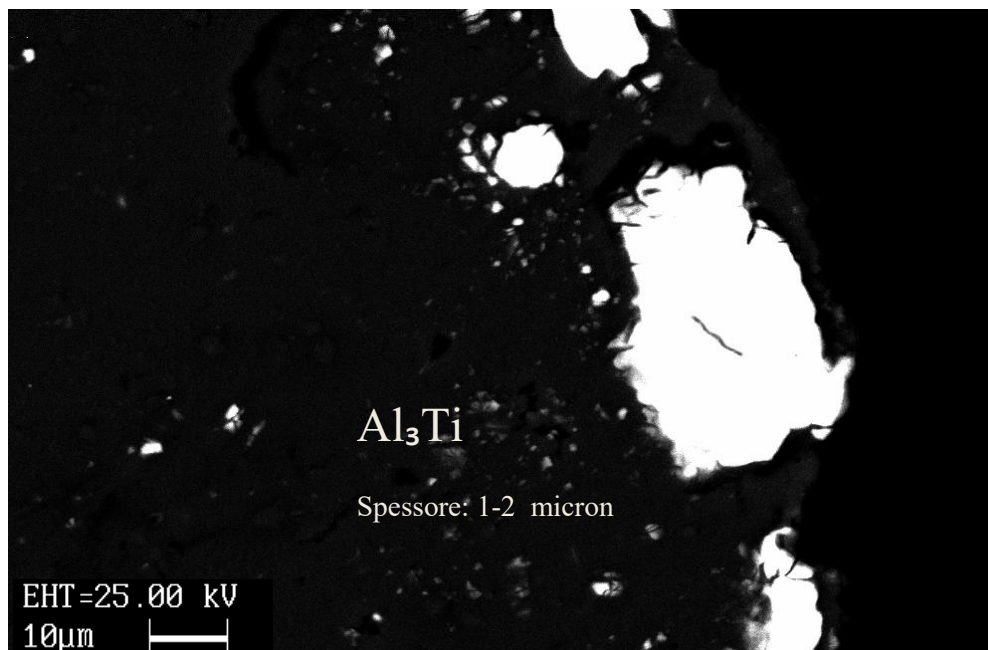


Immagine 3.44: intermetallico campione F1. Analisi quantitativa : 75 % Al 25 % Ti.



## CAMPIONE G1 (50% Al)

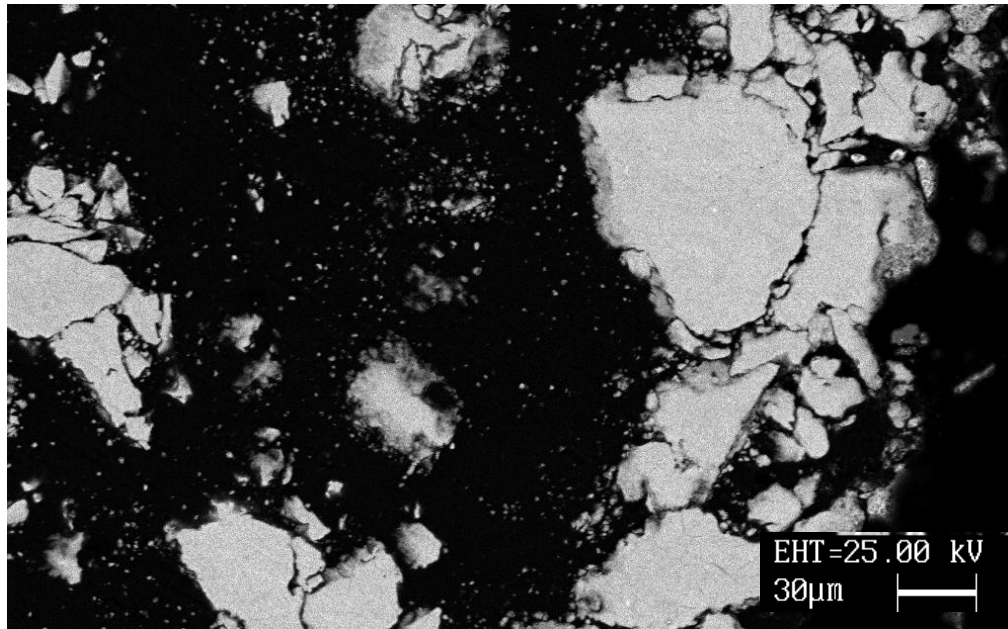


Immagine 3.45: intermetallico campione G1 al SEM.

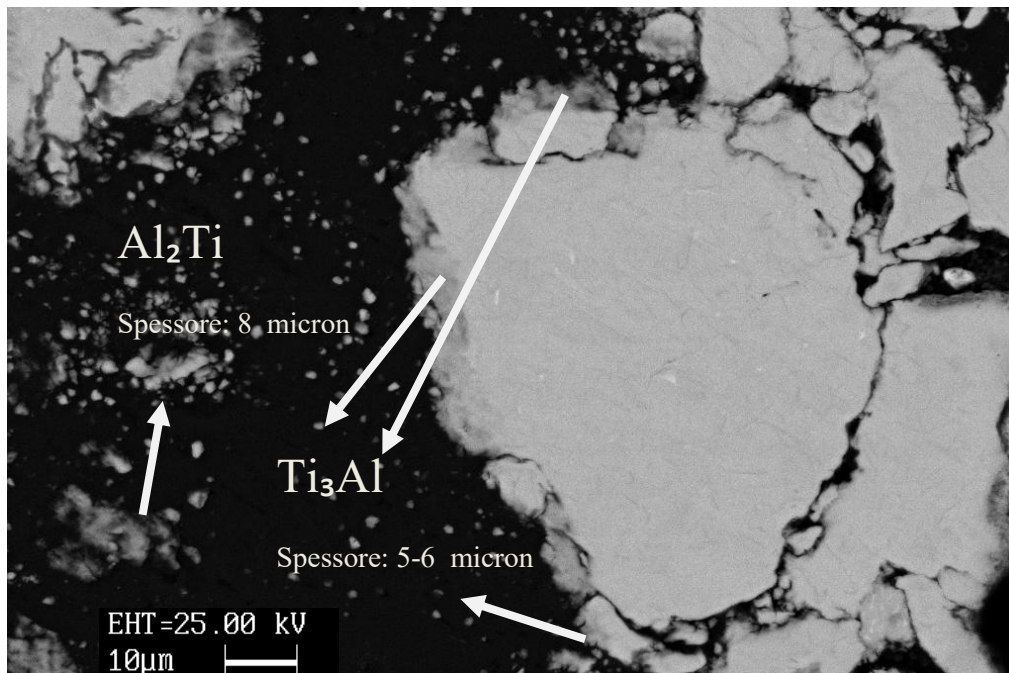


Immagine 3.46: intermetallico campione G1. Analisi quantitativa: 1) 22,80 % Al 67,20 % Ti.  
2) 70,66 % Al 29,34 % Ti.

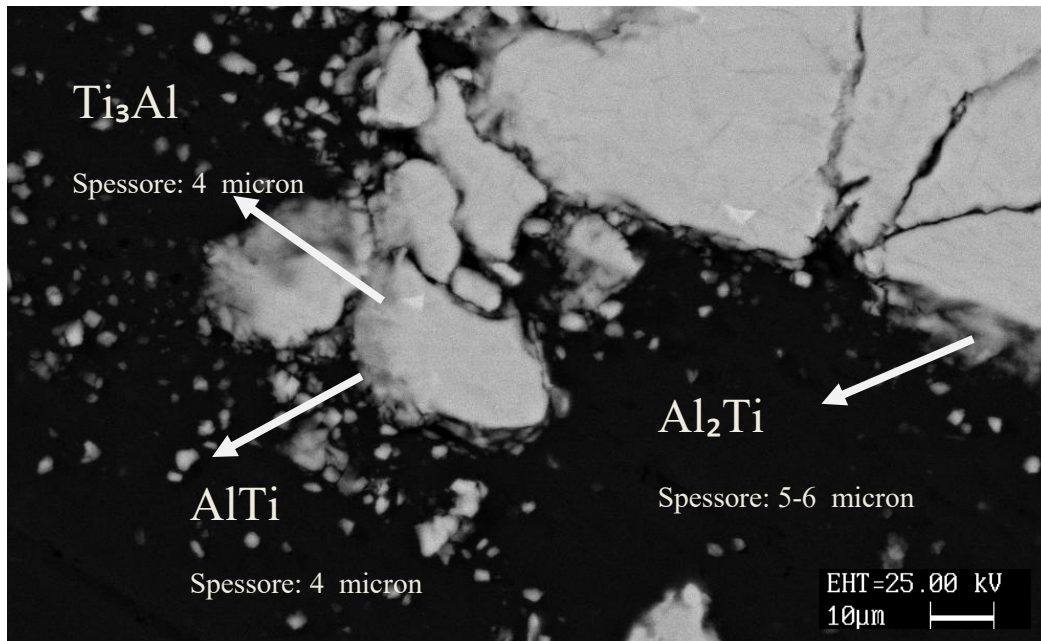


Immagine 3.47: intermetallico campione G1. Analisi quantitativa:

1)	64,39 % Al	35,61 % Ti.
2)	70,64 % Al	29,36 % Ti.
3)	42 % Al	58 % Ti.

### CAMPIONE H1 (36% Al)

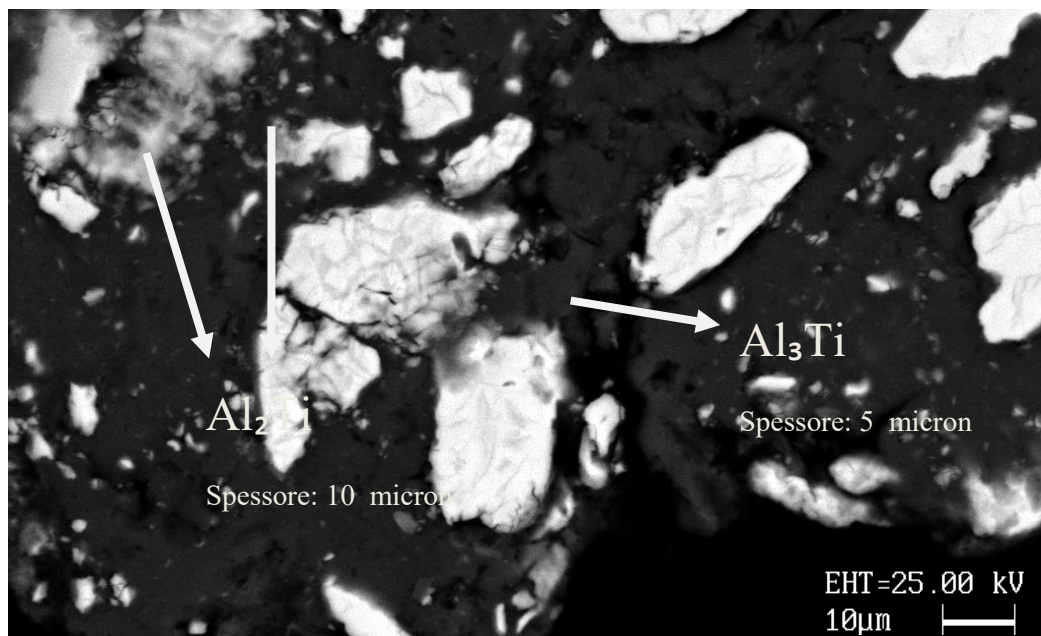


Immagine 3.48: intermetallico campione H1. Analisi quantitativa:

1)	68,24 % Al	31,76 % Ti.
2)	71,21 % Al	28,79 % Ti.

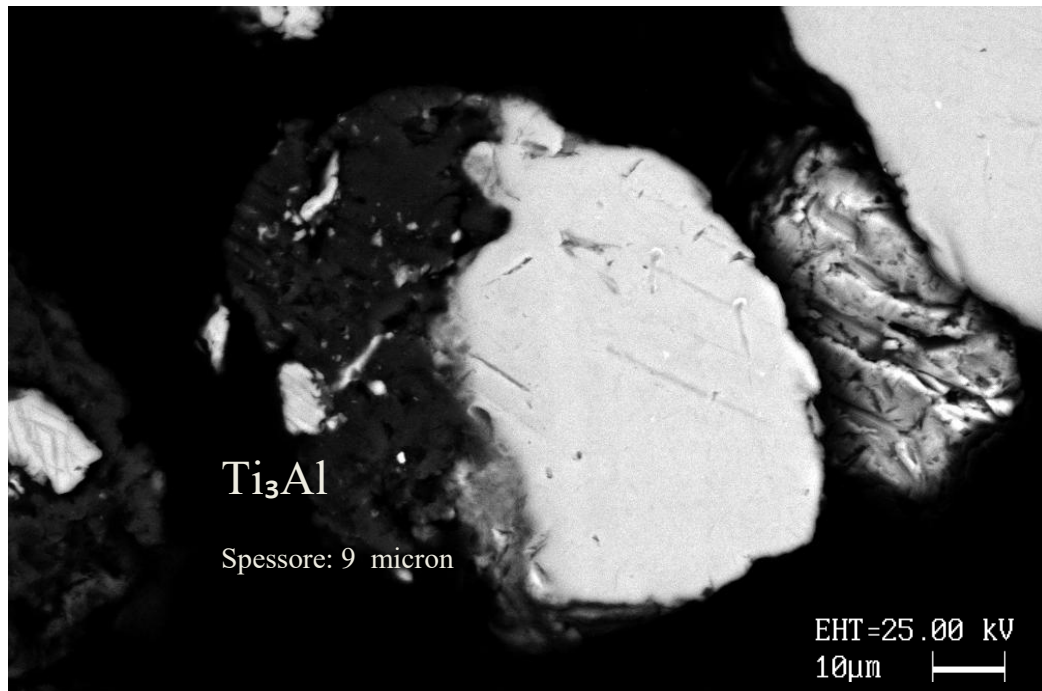


Immagine 3.48: intermetallico campione H1. Analisi quantitativa: 25,55 % Al 74,45 % Ti

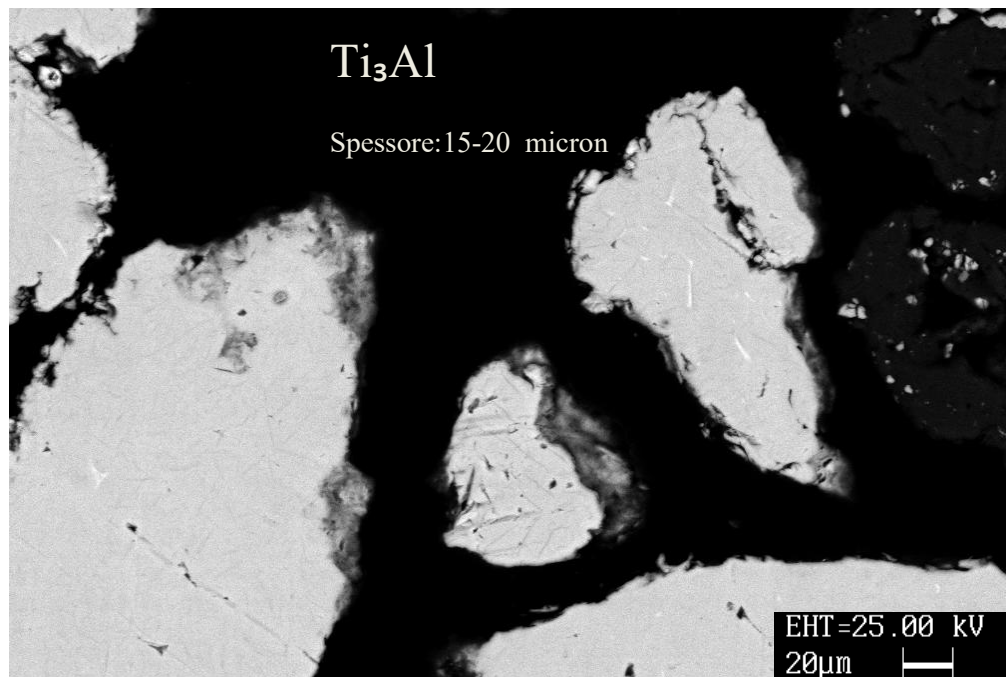


Immagine 3.49: intermetallico campione H1. Analisi quantitativa: 28,49 % Al 71,51 % Ti

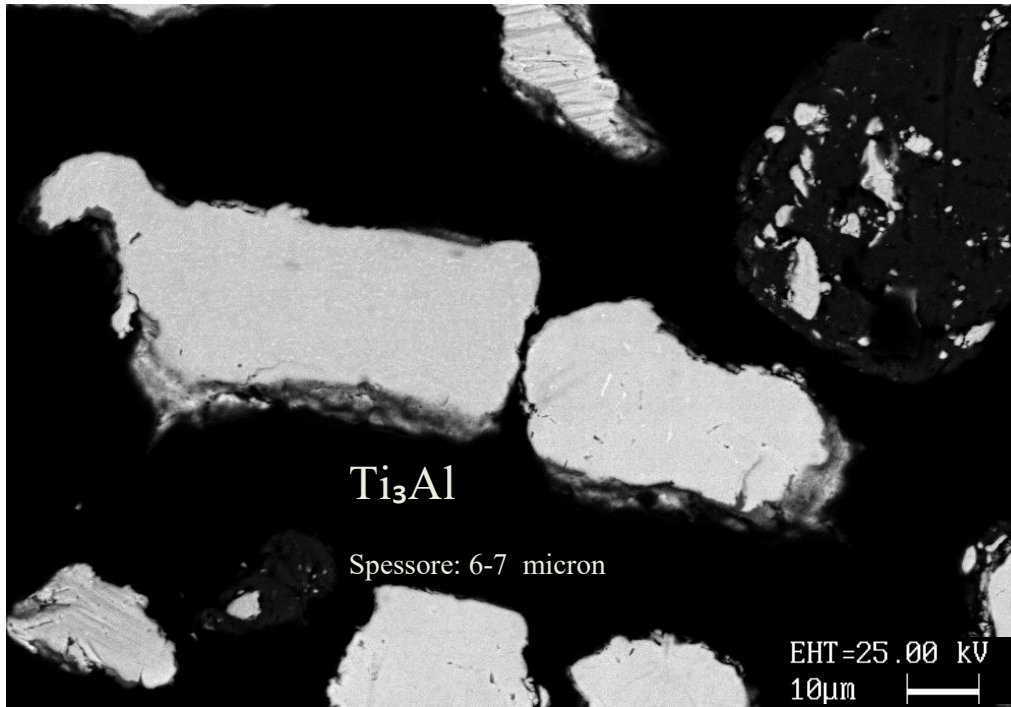


Immagine 3.50: intermetallico campione H1. Analisi quantitativa: 31,28 % Al 68,72 % Ti

### ***3.1.3 Risultati dopo trattamento termico a 500 °C per 10 ore***

#### **CAMPIONE A2 (64% Al)**



Immagine 3.51: campione A2 al microscopio ottico (500x).

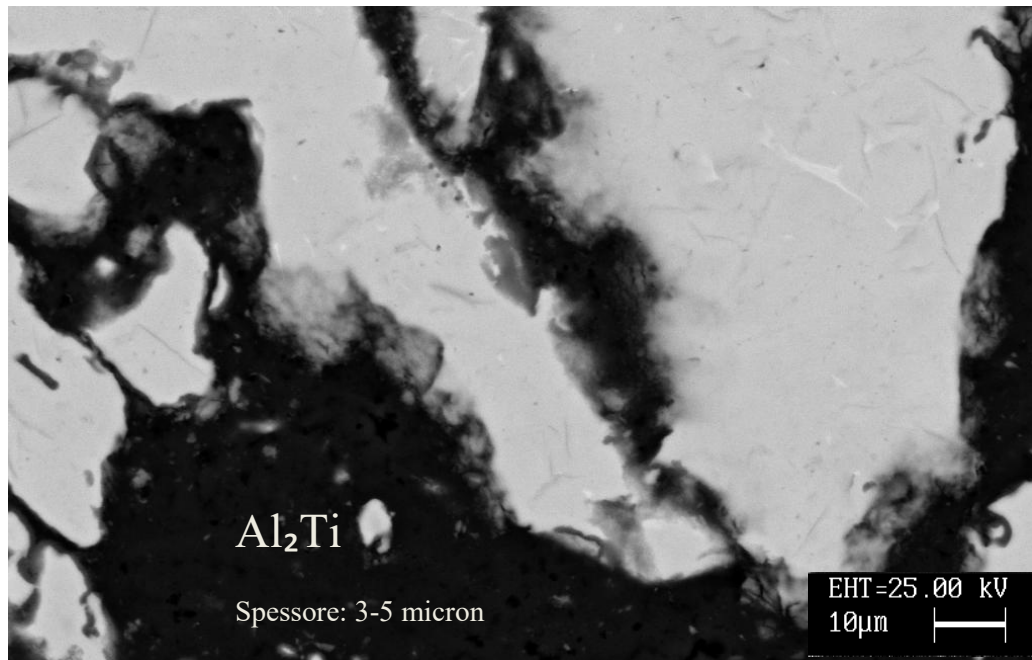


Immagine 3.52: intermetallico campione A2. Analisi quantitativa : 62,91 % Al 37,09 % Ti.

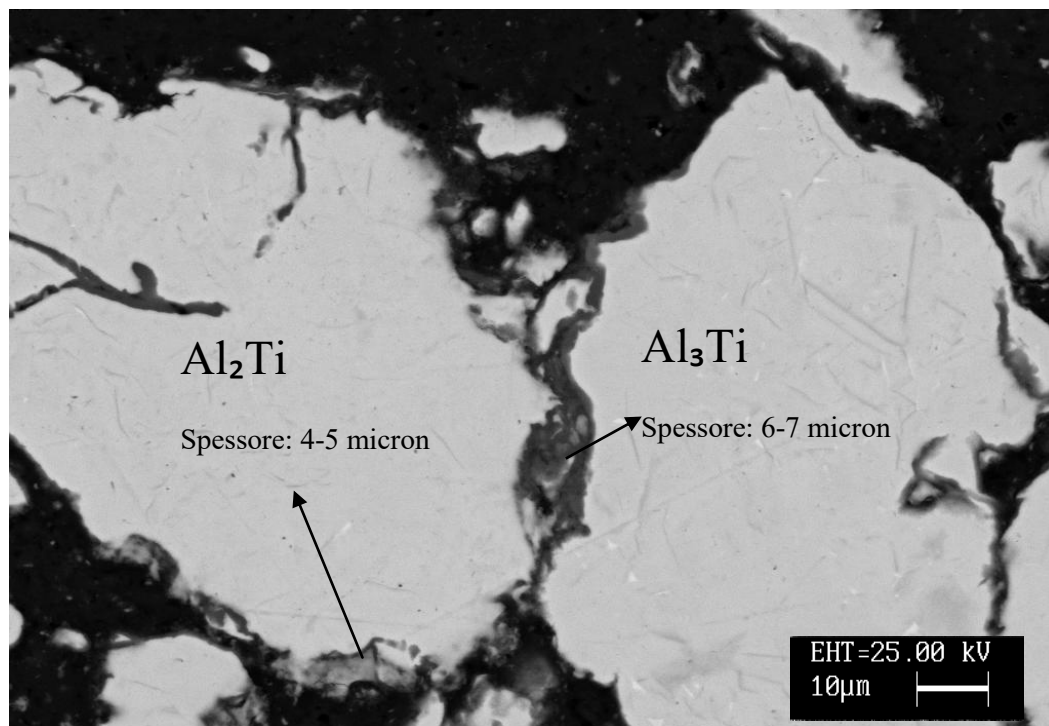


Immagine 3.53: intermetallico campione G. Analisi quantitativa: 1) 61,13 % Al 38,87 % Ti.  
2) 73 % Al 27 % Ti.

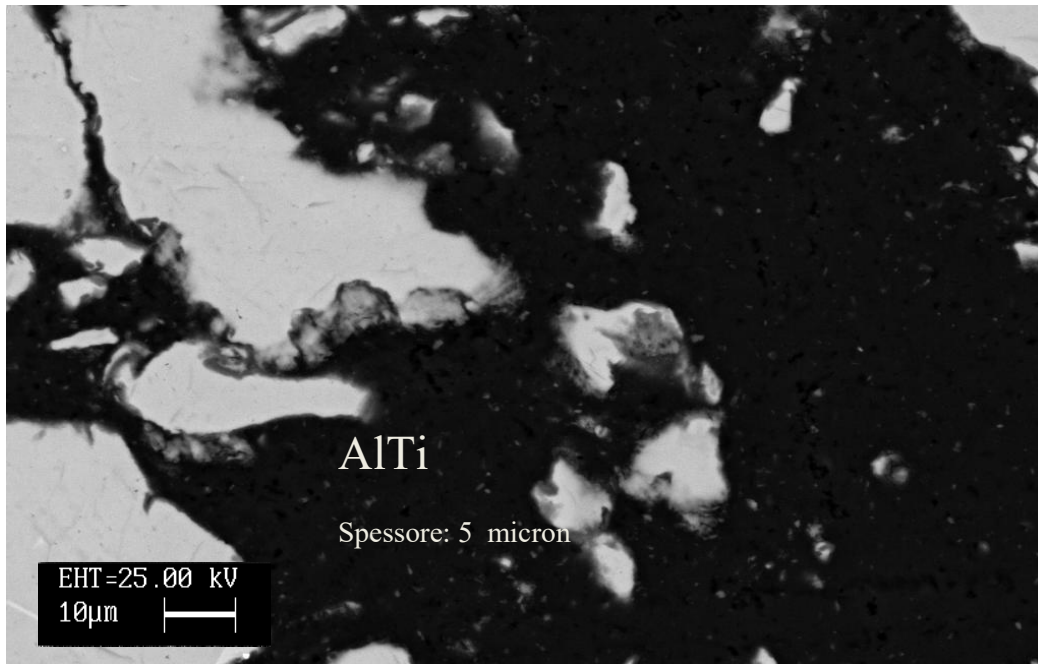


Immagine 3.54: intermetallico campione A2. Analisi quantitativa : 55 % Al 45 % Ti.

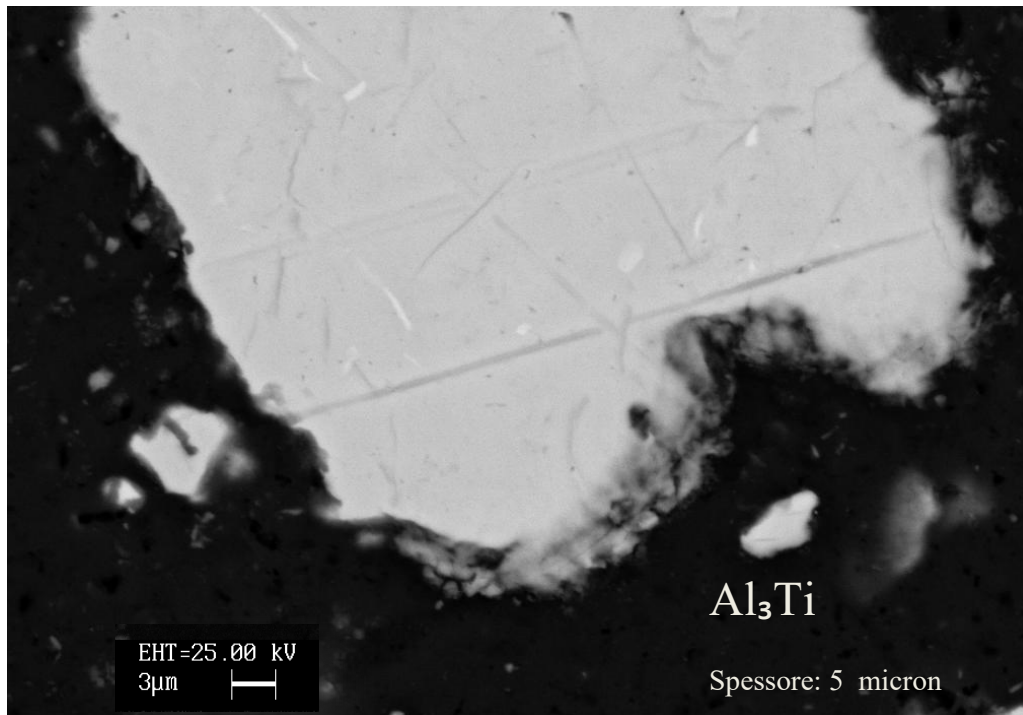


Immagine 3.55: intermetallico campione A2. Analisi quantitativa : 74,27 % Al 25,77 % Ti.

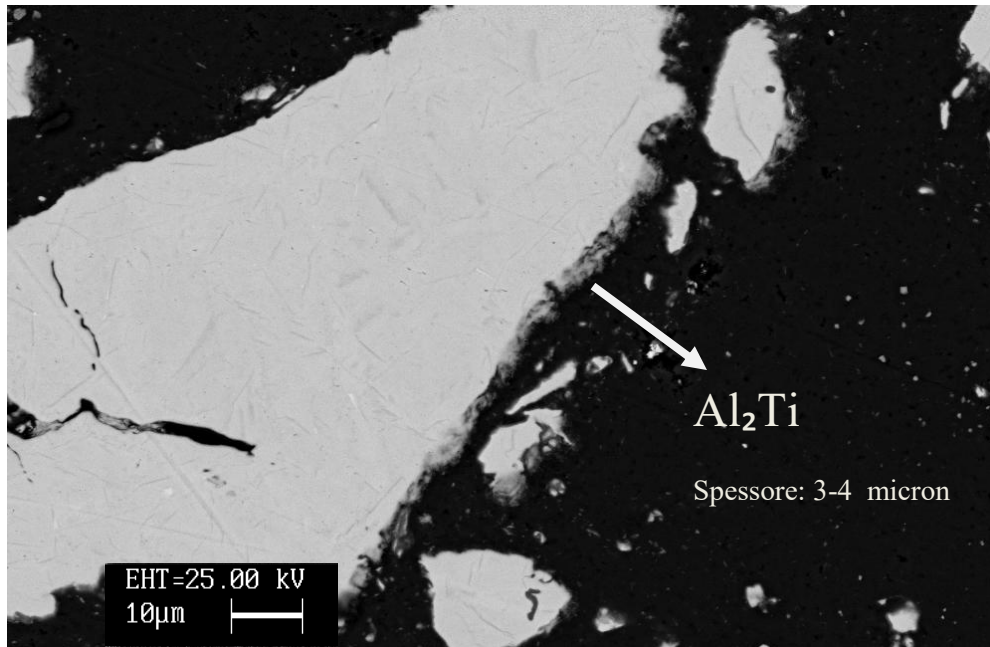


Immagine 3.56: intermetallico campione A2. Analisi quantitativa : 67,42 % Al 32,31 % Ti.

### CAMPIONE C2 (50% Al)

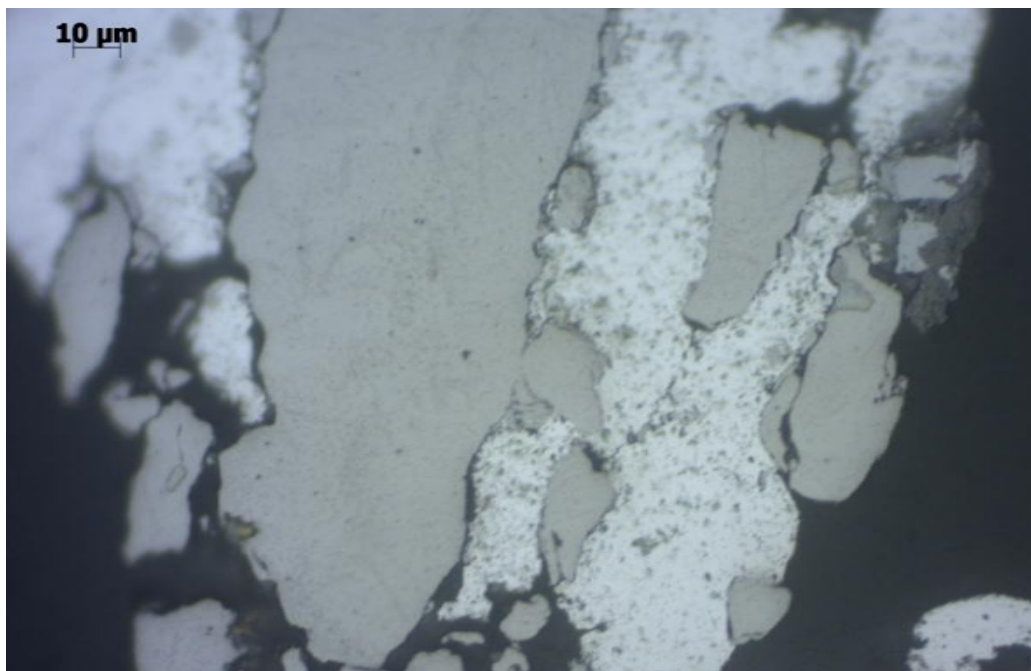


Immagine 3.57: campione C2 al microscopio ottico (500x).

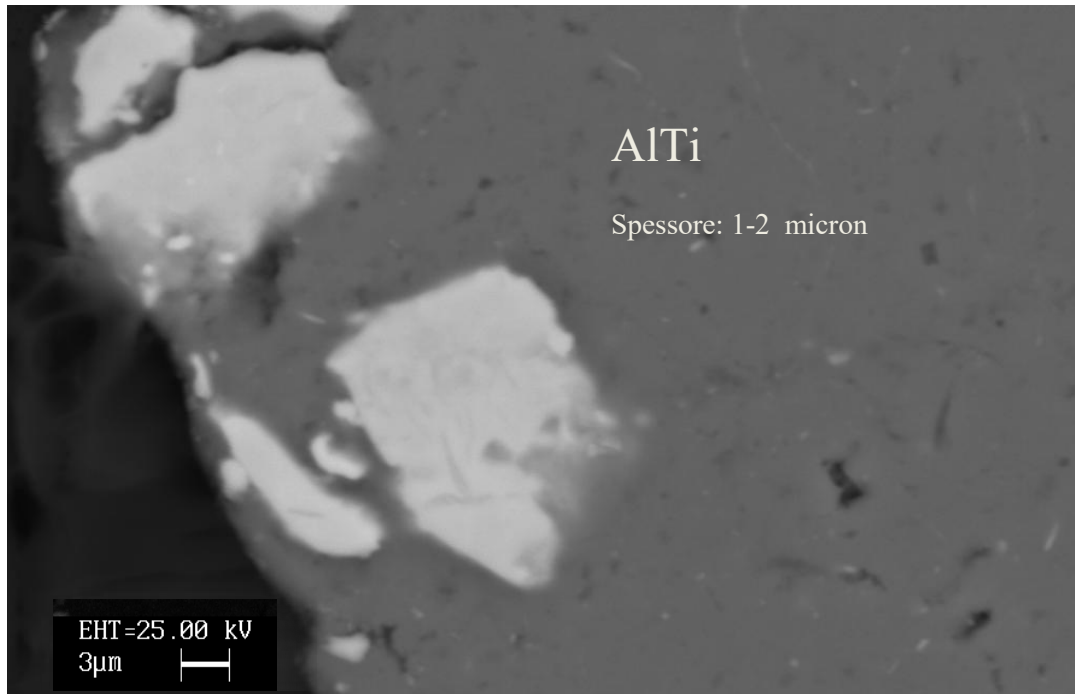


Immagine 3.58: intermetallico campione C2. Analisi quantitativa : 57 % Al 43% Ti.

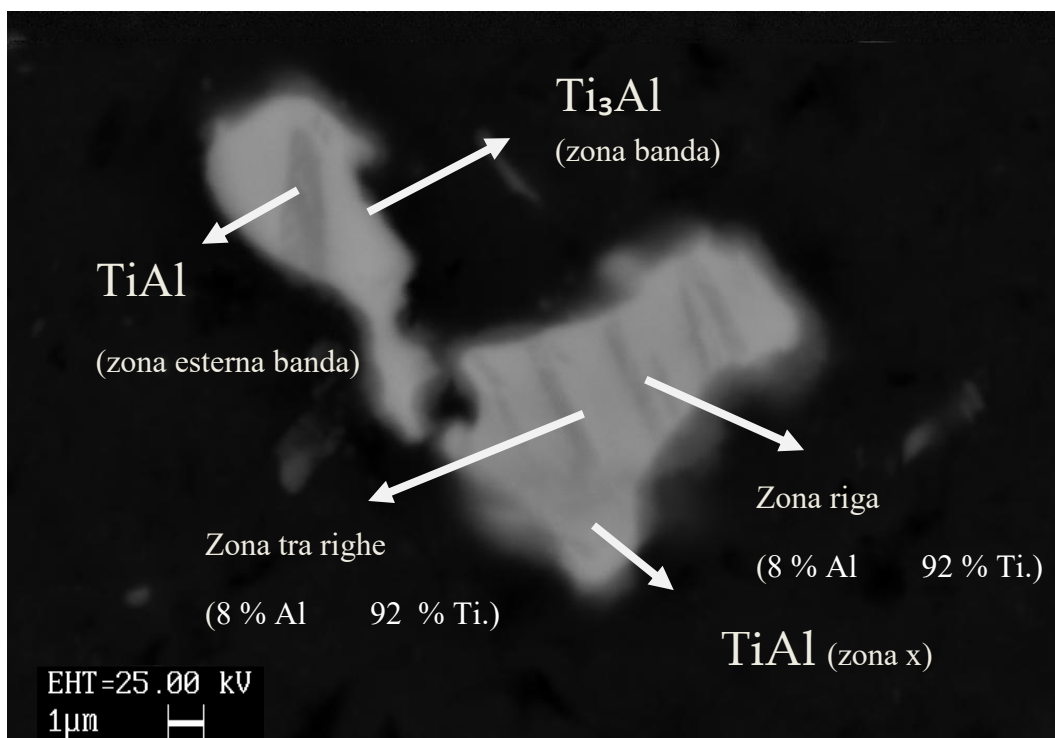


Immagine 3.59: intermetallico campione C2 al SEM.



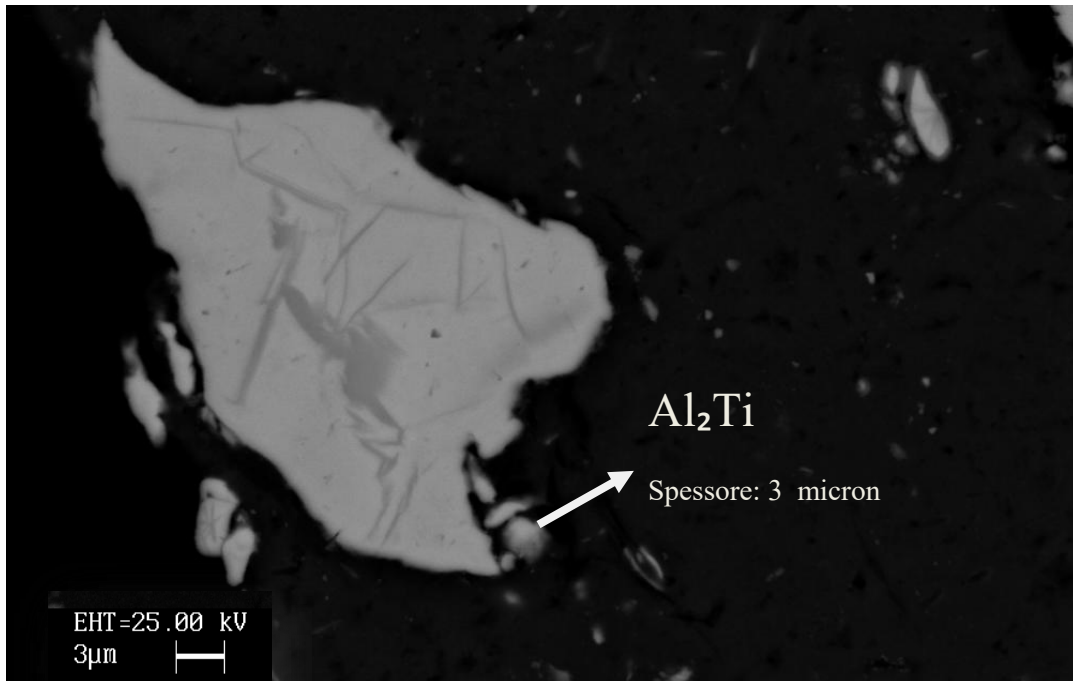


Immagine 3.60: intermetallico campione C2. Analisi quantitativa : 60 % Al 40 % Ti.

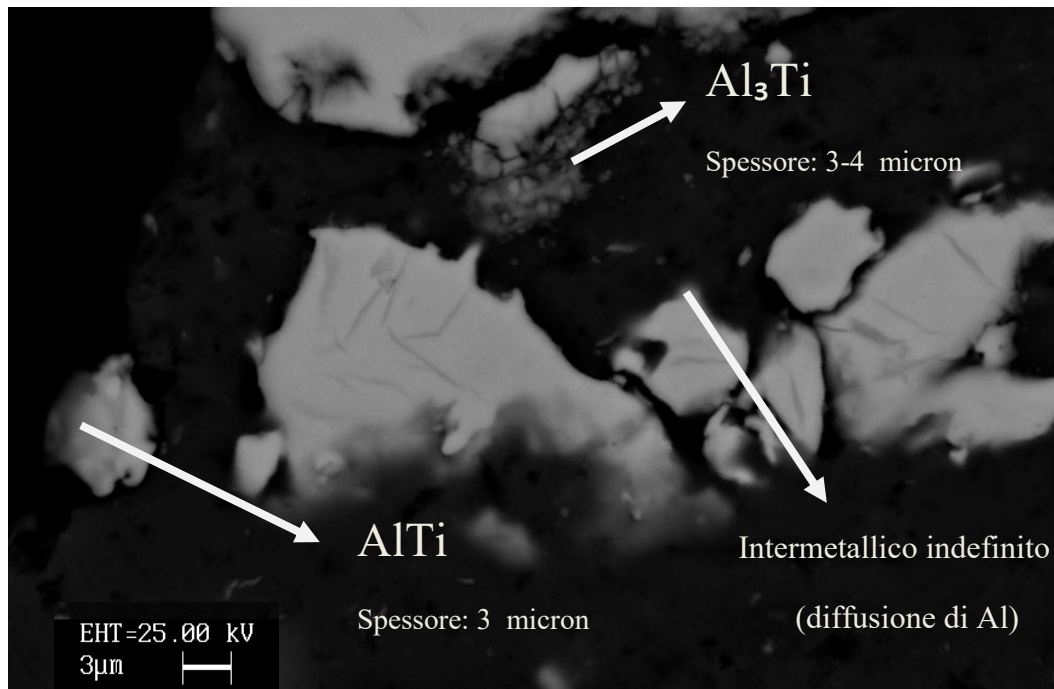


Immagine 3.61: intermetallico campione C2. Analisi quantitativa: 1) 50 % Al 50 % Ti.  
2) 7 % Al 93% Ti.  
3) 82 % Al 18 % Ti.

## CAMPIONE D2 (36% Al)

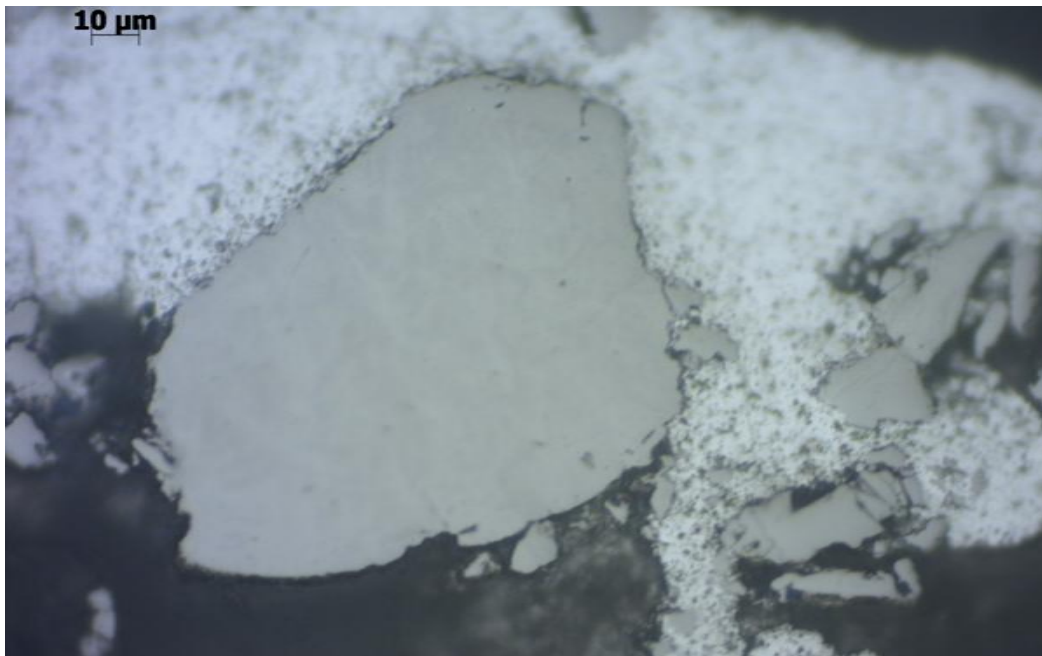


Immagine 3.62: campione D2 al microscopio ottico (500x).

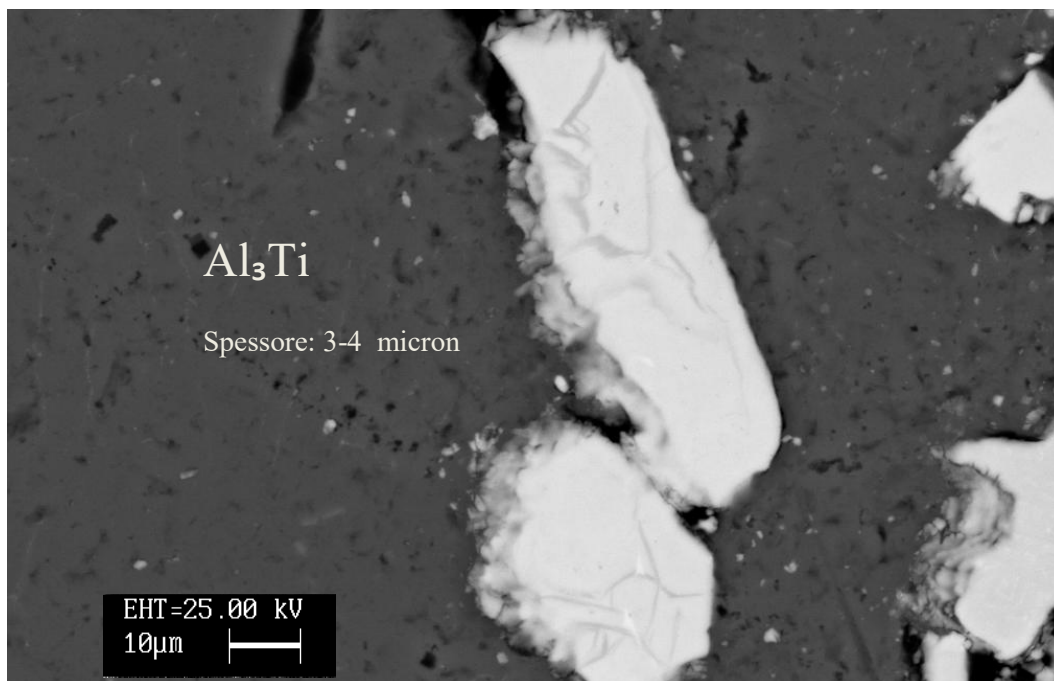


Immagine 3.63: intermetallico campione D2. Analisi quantitativa : 74,68 % Al 25,32 % Ti.

## CAMPIONE E2 (50% Al)

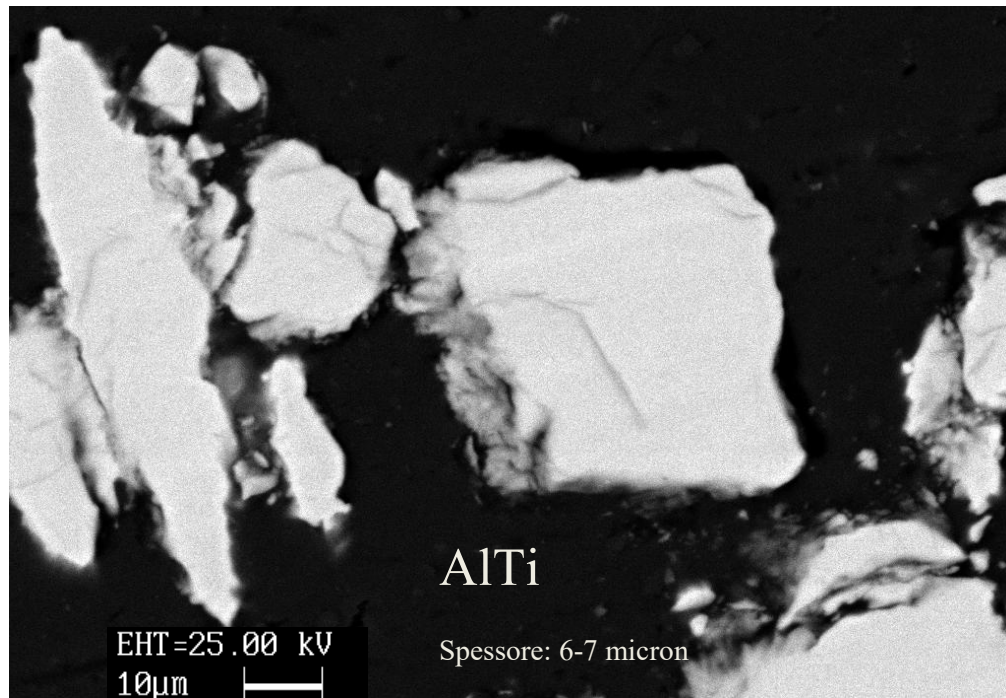


Immagine 3.64: intermetallico campione E2. Analisi quantitativa : 50,47 % Al 49,53 % Ti.

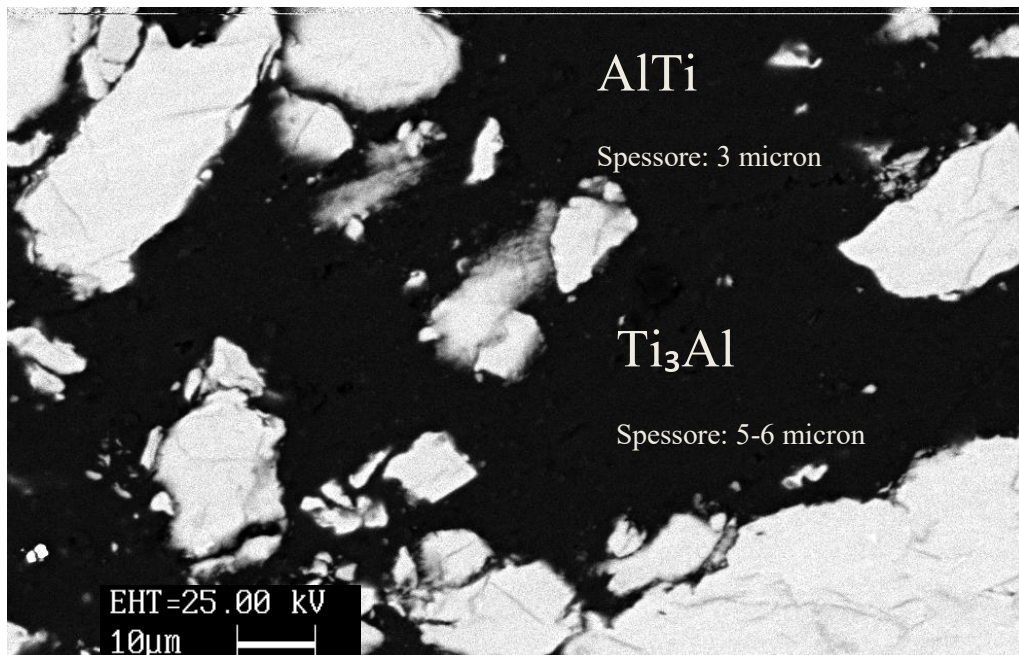


Immagine 3.65: intermetallico campione E2. Analisi quantitativa: 1) 57 % Al 43 % Ti.  
2) 35,18 % Al 64,82 % Ti.

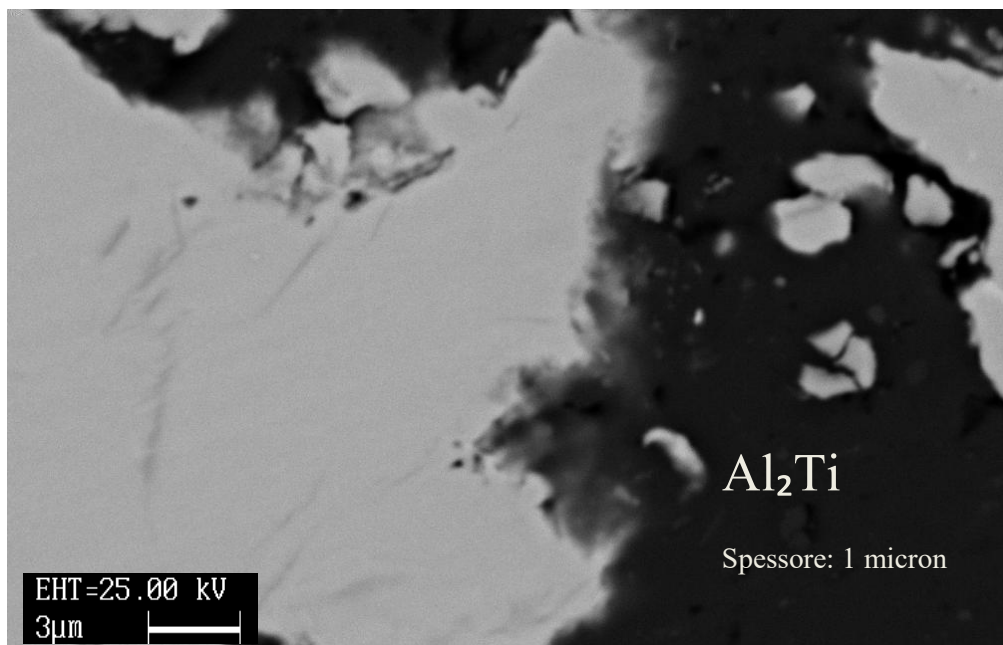


Immagine 3.66: intermetallico campione E2. Analisi quantitativa : 67,31 % Al 32,69 % Ti.

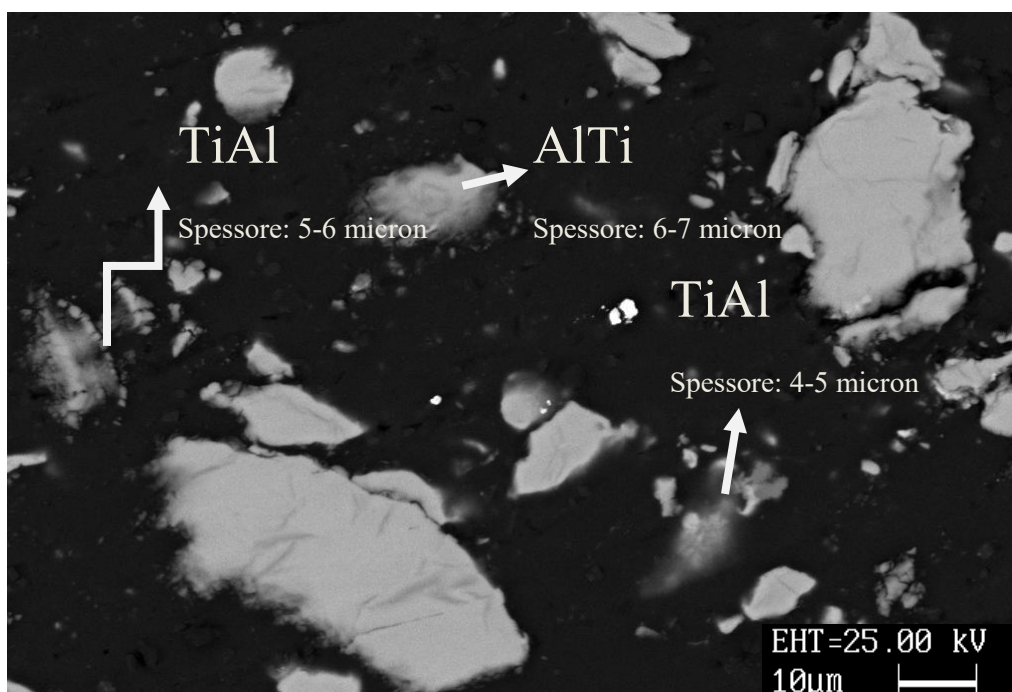


Immagine 3.67: intermetallico campione E2. Analisi quantitativa:

1)	53,60 % Al	46,40 % Ti.
2)	40 % Al	60 % Ti.
3)	47,33 % Al	52,67 % Ti.

## CAMPIONE F2 (36% Al)

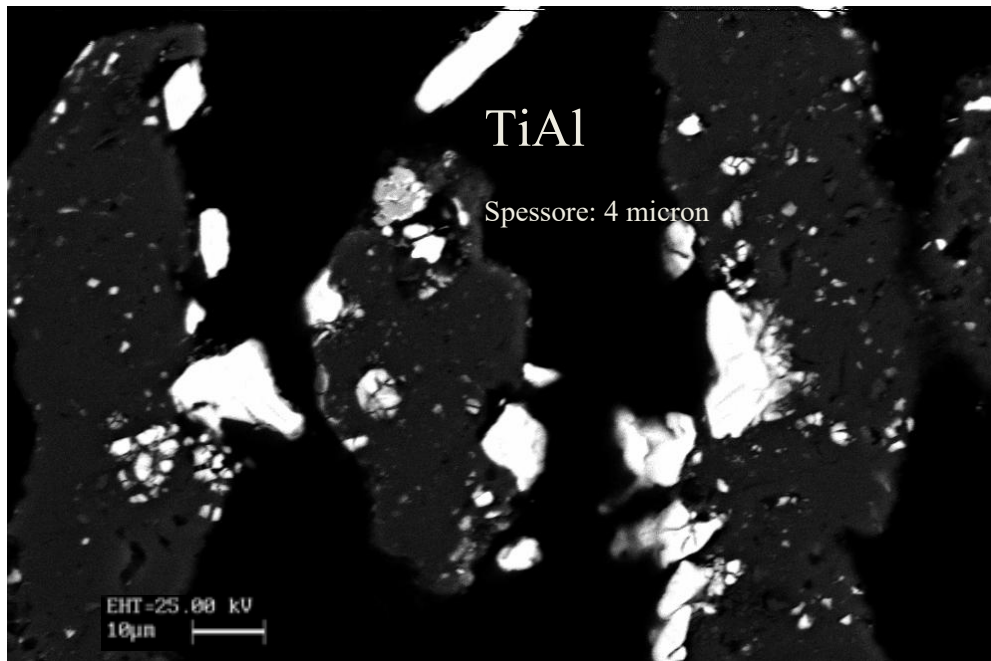


Immagine 3.66: intermetallico campione F2. Analisi quantitativa : 51,32 % Al 48,68 % Ti.

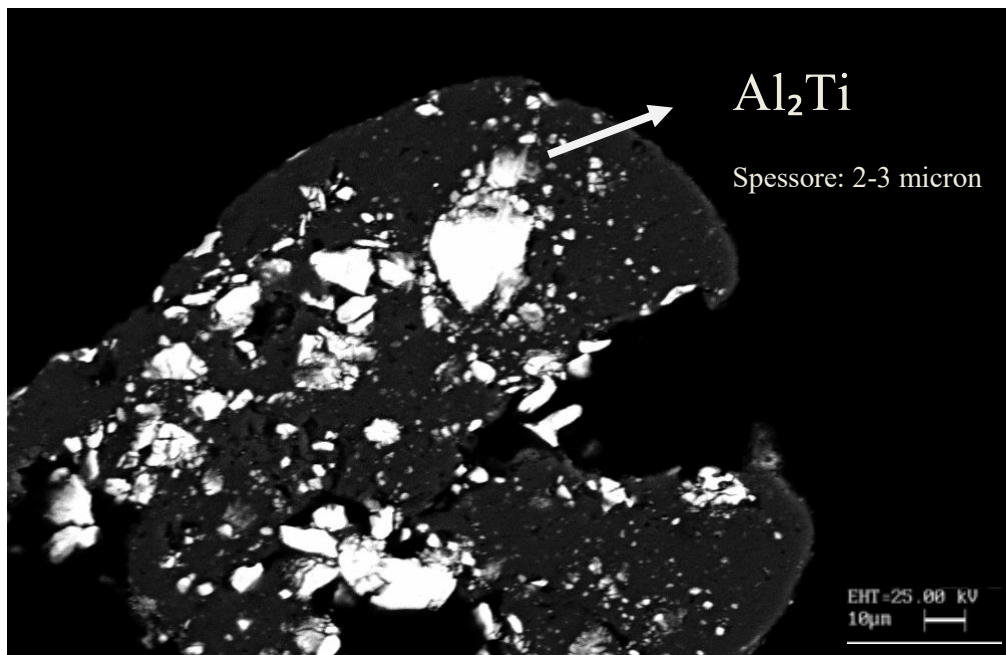


Immagine 3.66: intermetallico campione F2. Analisi quantitativa : 67,40 % Al 32,60 % Ti.

## CAMPIONE G2 (50% Al)

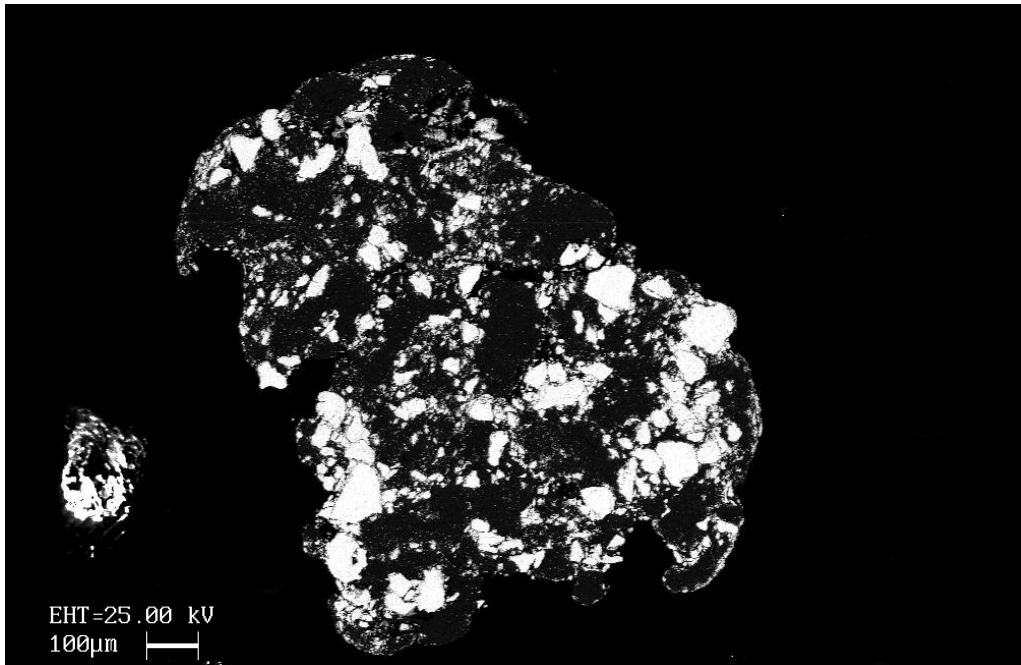


Immagine 3.66: intermetallico campione G2 al SEM.

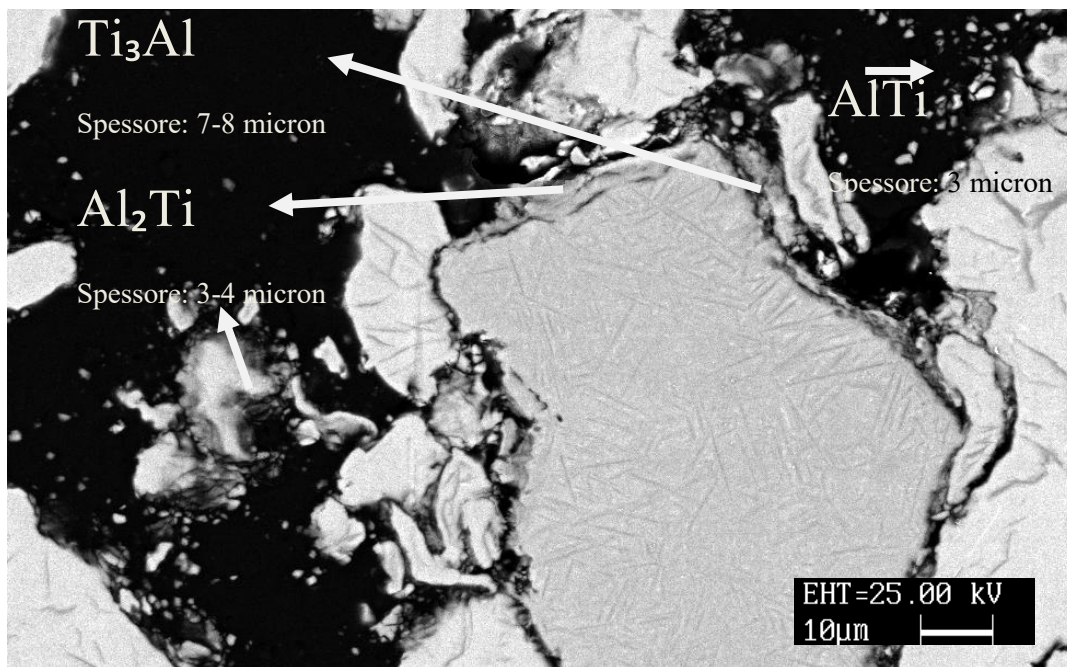


Immagine 3.67: intermetallico campione G2. Analisi quantitativa:

1)	25,04 % Al	74,96 % Ti.
2)	64,74 % Al	35,26 % Ti.
3)	42,17 % Al	57,83 % Ti.

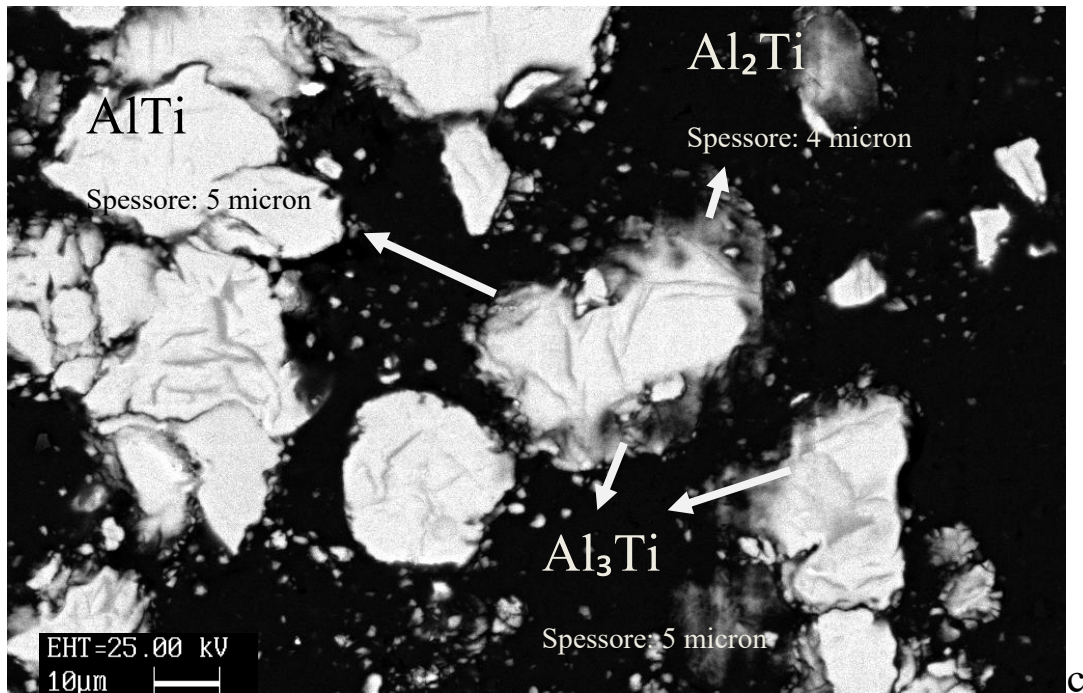


Immagine 3.68: intermetallico campione G2. Analisi quantitativa:

1)	66 % Al	34 % Ti.
2)	72,40 % Al	27,60 % Ti.
3)	50,50 % Al	49,50 % Ti.

### CAMPIONE H2 (36% Al)

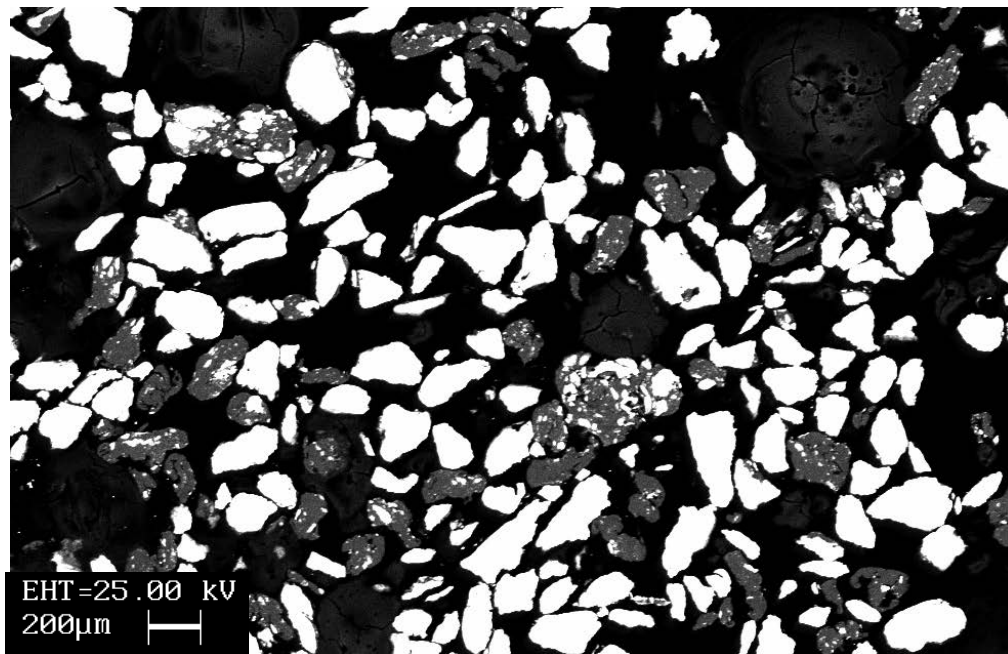


Immagine 3.69: intermetallico campione H2 al SEM.

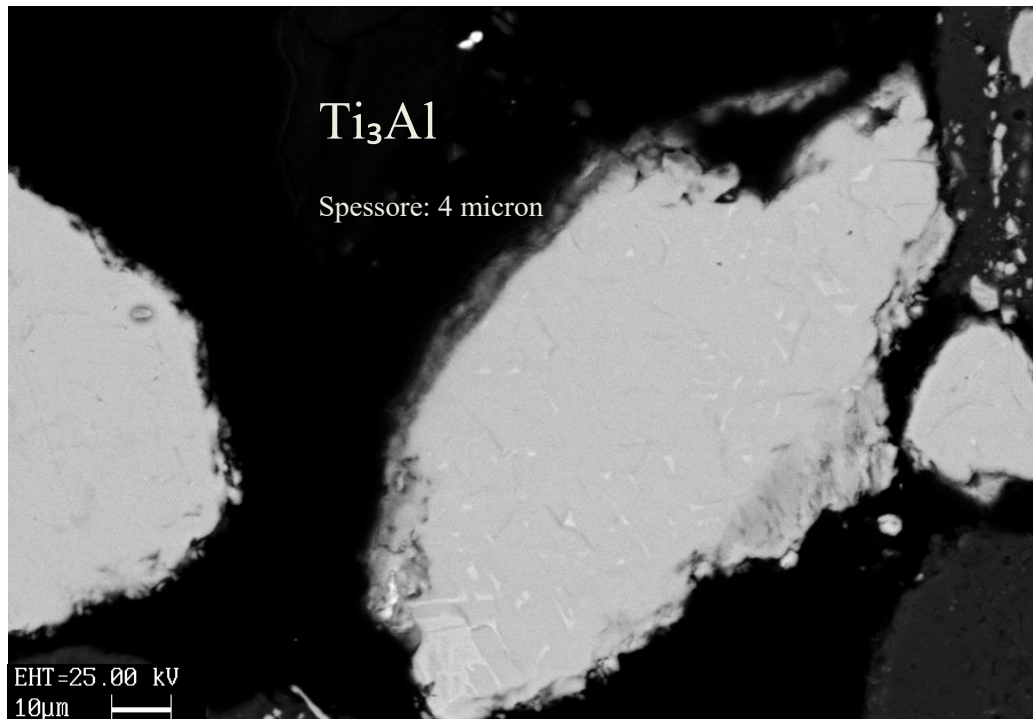


Immagine 3.70: intermetallico campione H2. Analisi quantitativa: 31,34 % Al 68,66 % Ti

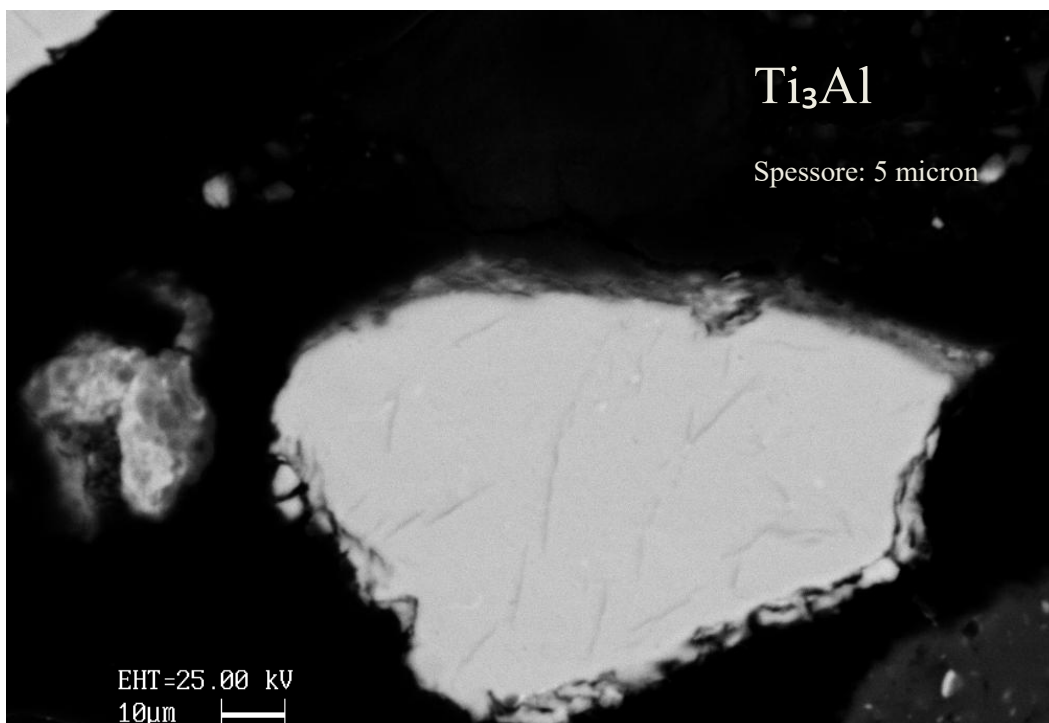


Immagine 3.71: intermetallico campione H2. Analisi quantitativa: 38,03 % Al 61,97 % Ti



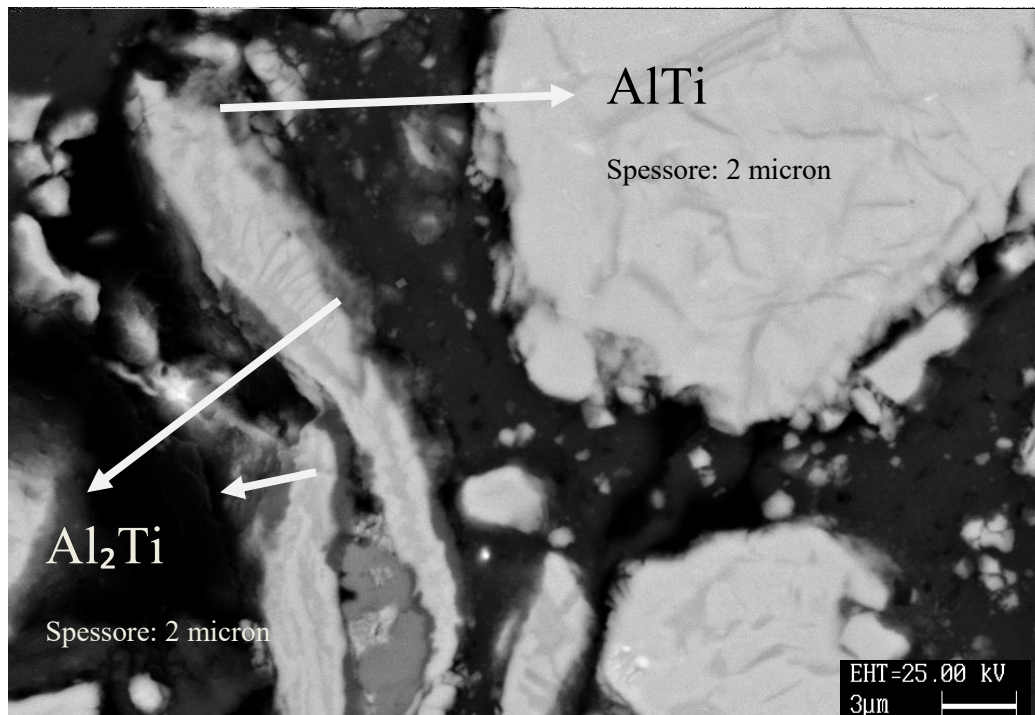


Immagine 3.72: intermetallico campione G. Analisi quantitativa: 1) 62,75 % Al 37,25 % Ti.  
2) 43,33 % Al 56,77 % Ti.

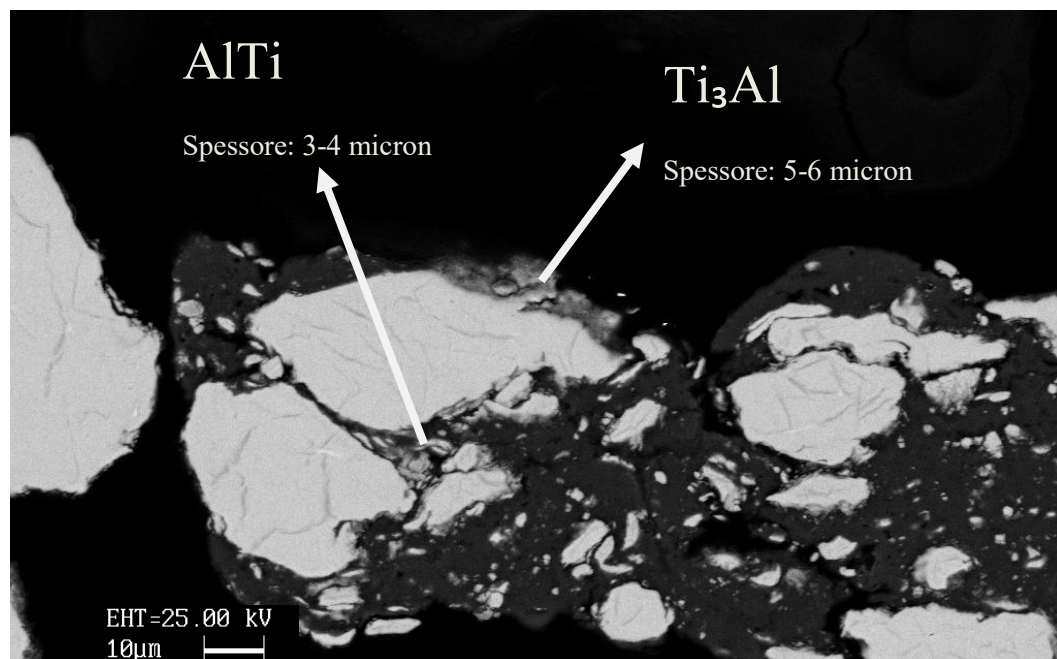


Immagine 3.73: intermetallico campione G. Analisi quantitativa: 1) 21,09 % Al 78,91 % Ti.  
2) 45,09 % Al 54,91 % Ti.

### 3.1.4 Risultati dopo trattamento termico a 600° per sei ore

#### CAMPIONE A3 (64% Al)

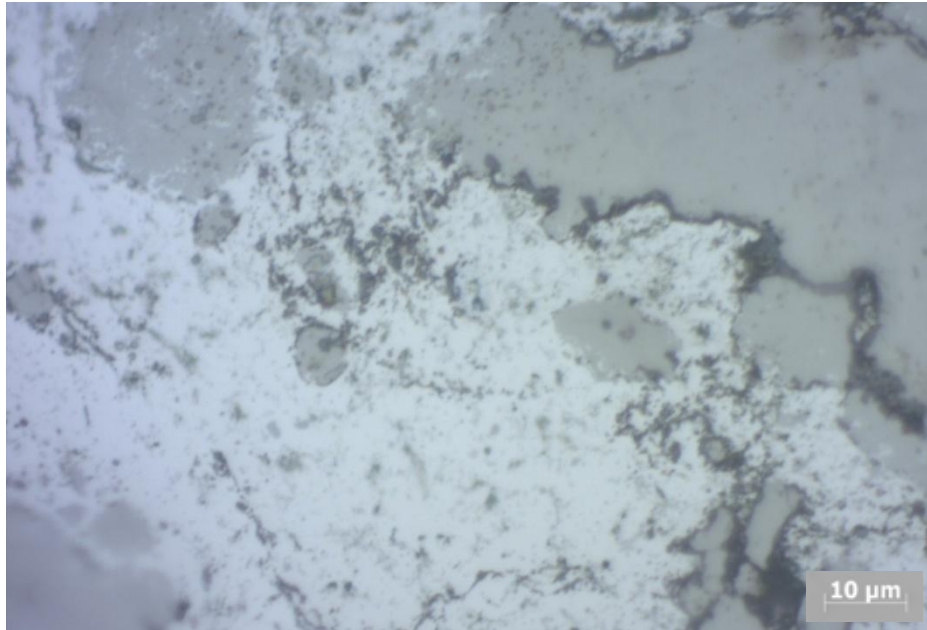


Immagine 3.74: campione A3 al microscopio ottico (1000x).

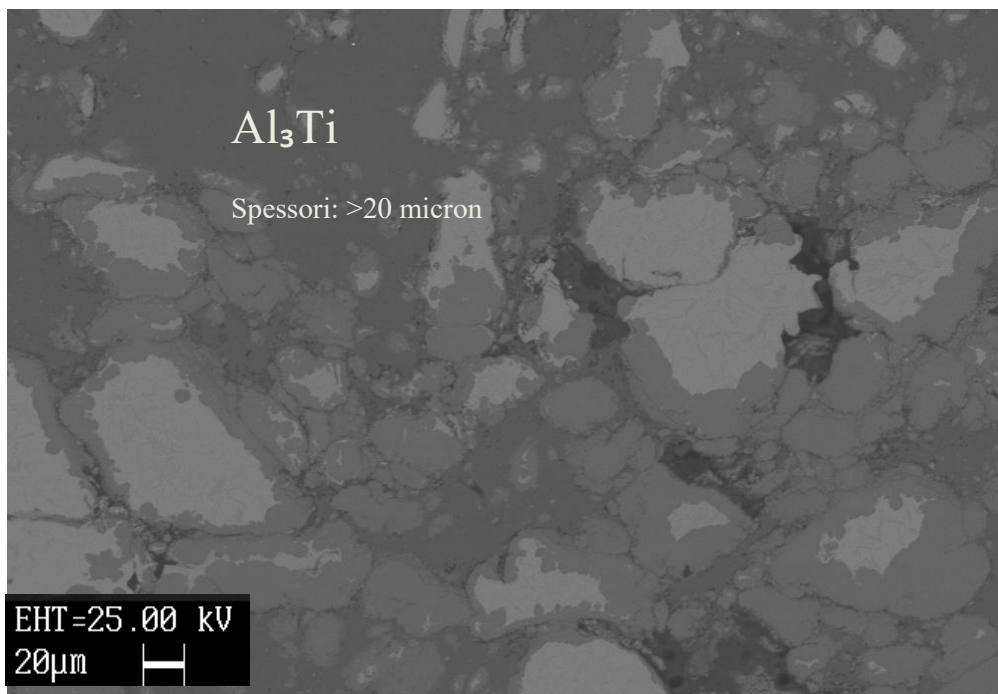


Immagine 3.75: intermetallico campione G. Analisi quantitativa: 80 % Al 20 % Ti.

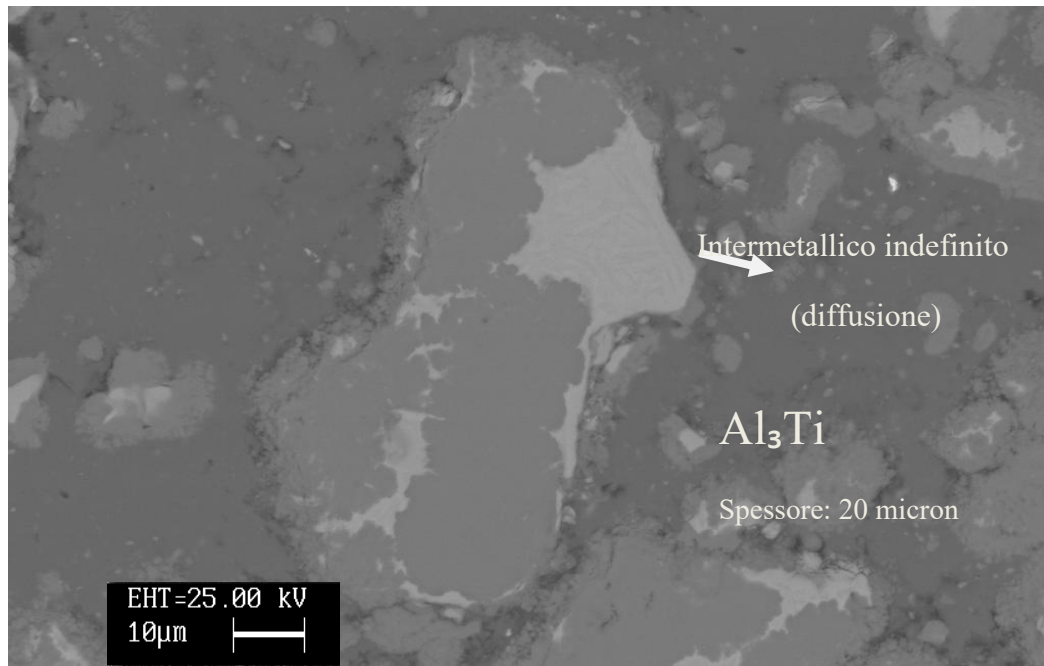


Immagine 3.76: intermetallico campione G. Analisi quantitativa: **1)** 3 % Al 97 % Ti.  
**3)** 79 % Al 21 % Ti.

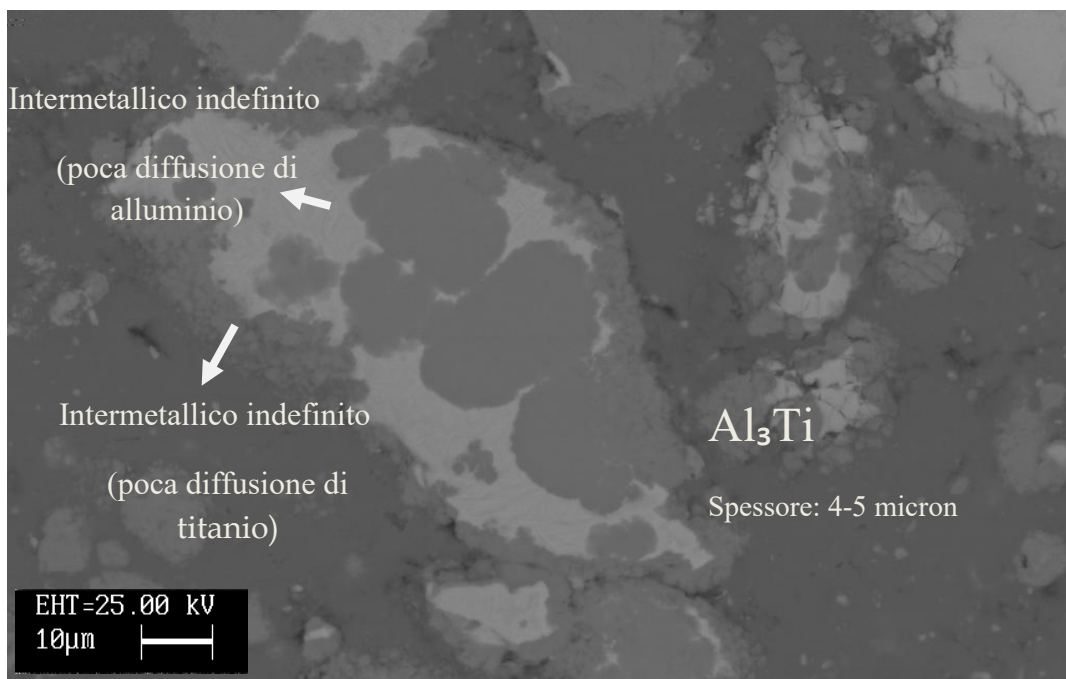


Immagine 3.77: intermetallico campione A3. Analisi quantitativa : 80 % Al 20% Ti.

## CAMPIONE C3 (50% Al)

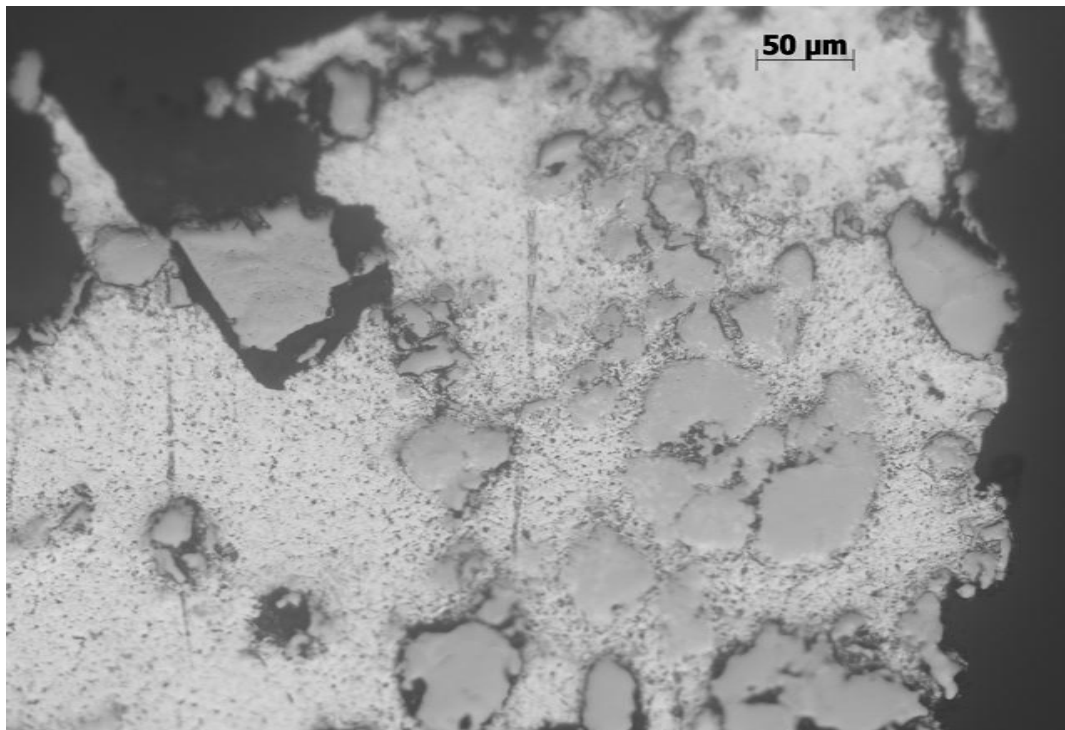


Immagine 3.78: campione C3 al microscopio ottico (200x).

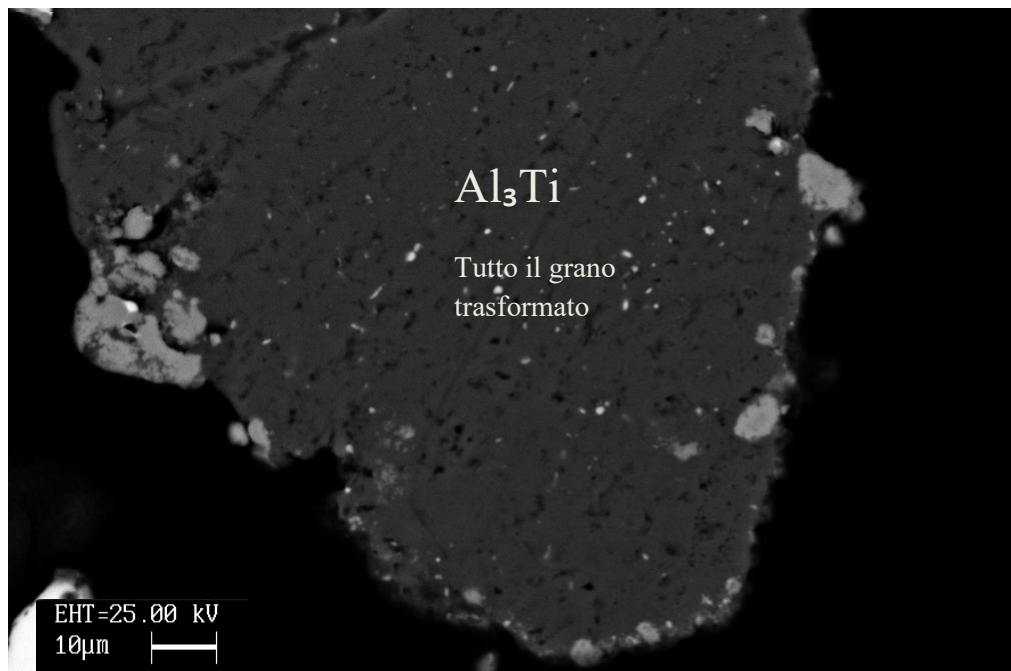


Immagine 3.79: intermetallico campione C3. Analisi quantitativa : 79,04 % Al 20,73 % Ti.

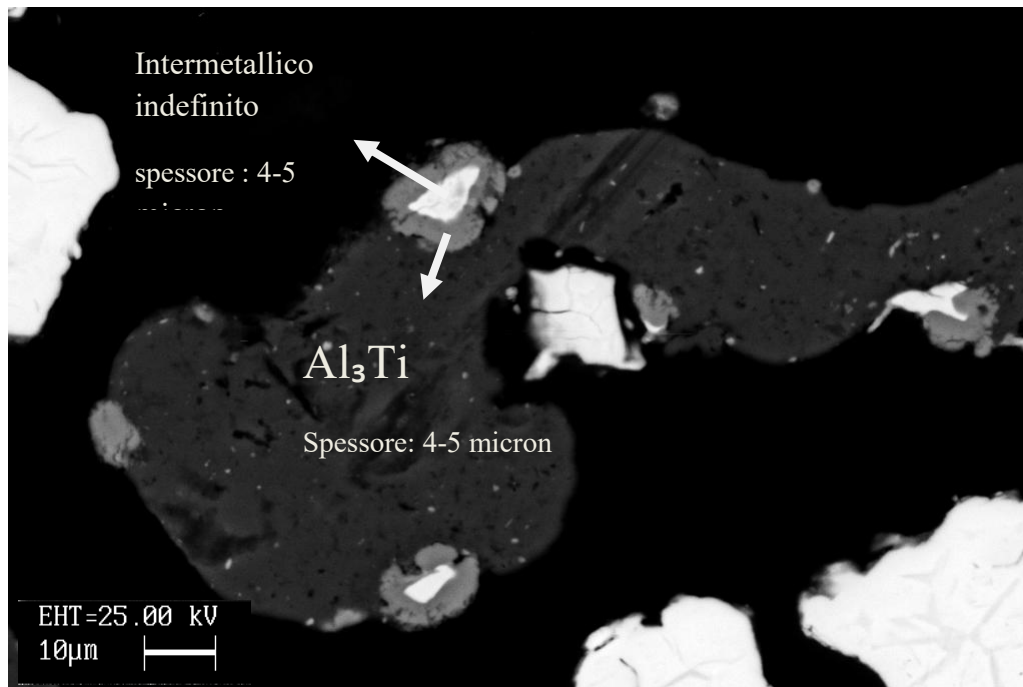


Immagine 3.80: intermetallico campione C3. Analisi quantitativa: 1) 79,27 % Al 20,41 % Ti.  
2) 12,67 % Al 87,33 % Ti.

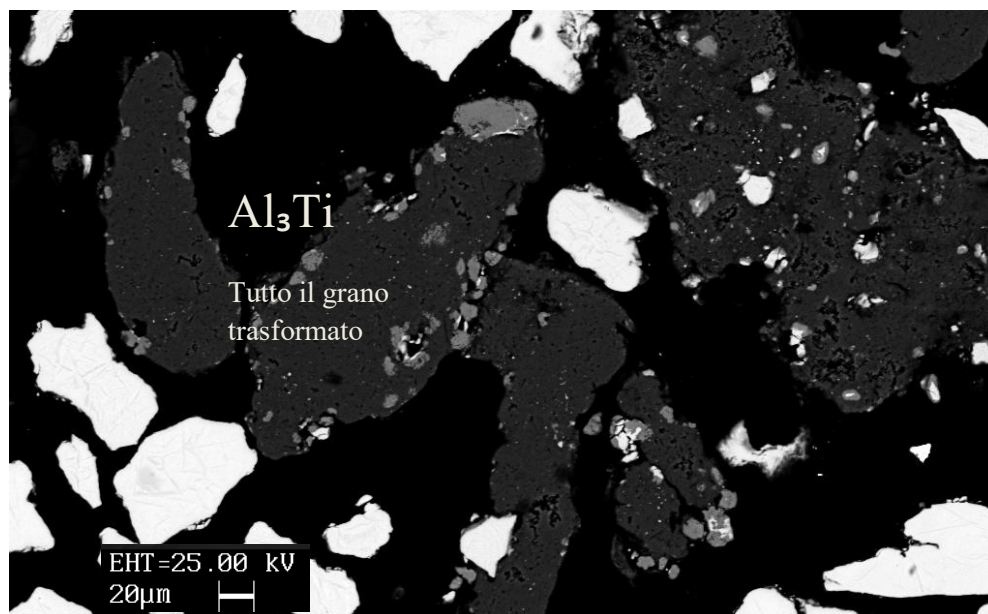


Immagine 3.81: intermetallico campione C3. Analisi quantitativa : 79,21 % Al 20,54 % Ti

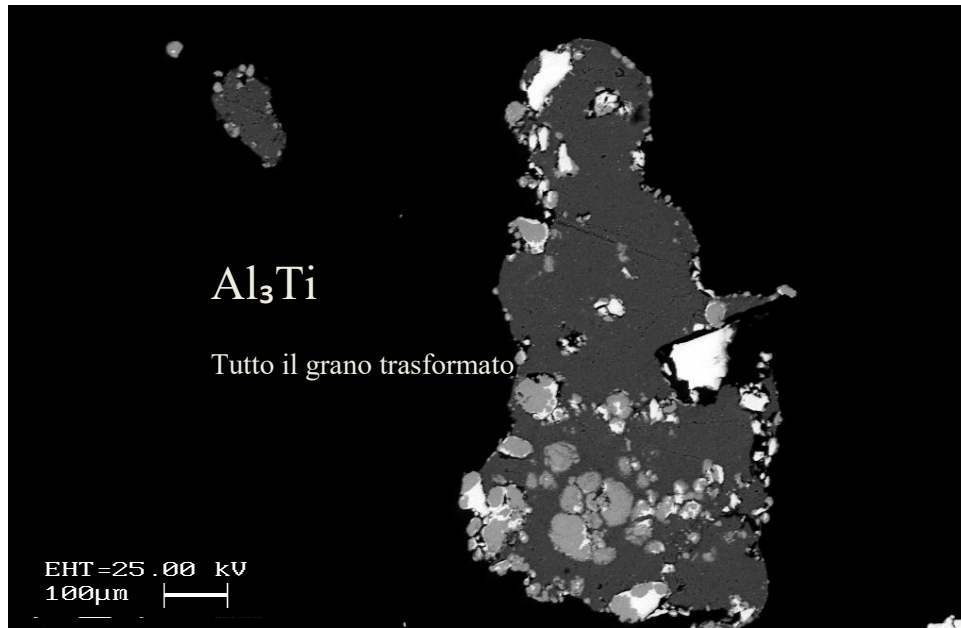


Immagine 3.82: intermetallico campione C3. Analisi quantitativa : 81,11 % Al 18,73 % Ti.

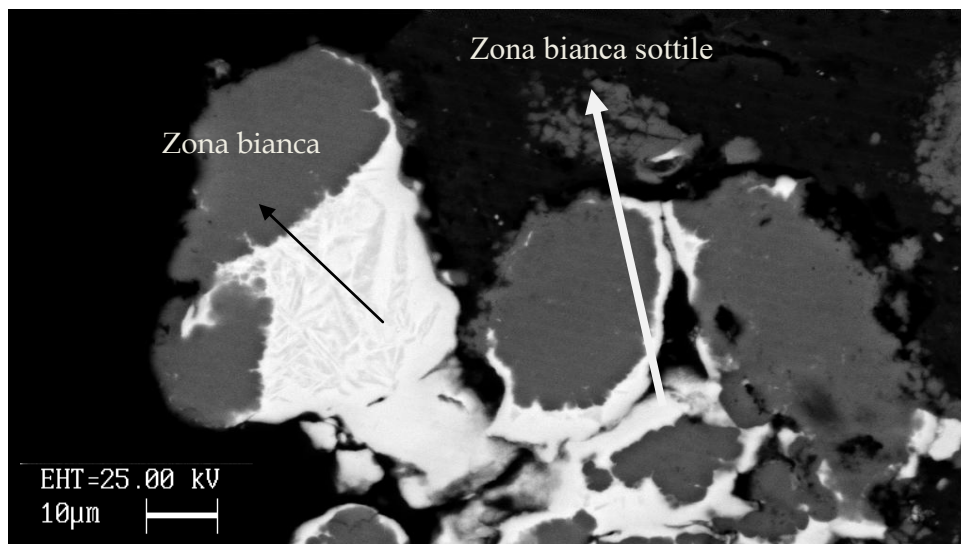


Immagine 3.83: intermetallico campione C3 al SEM.

Analisi quantitativa : (zona bianca) : 2,73 % Al 97,27 % Ti.

(zona bianca sottile) : 5,43 % Al 94,22 % Ti.

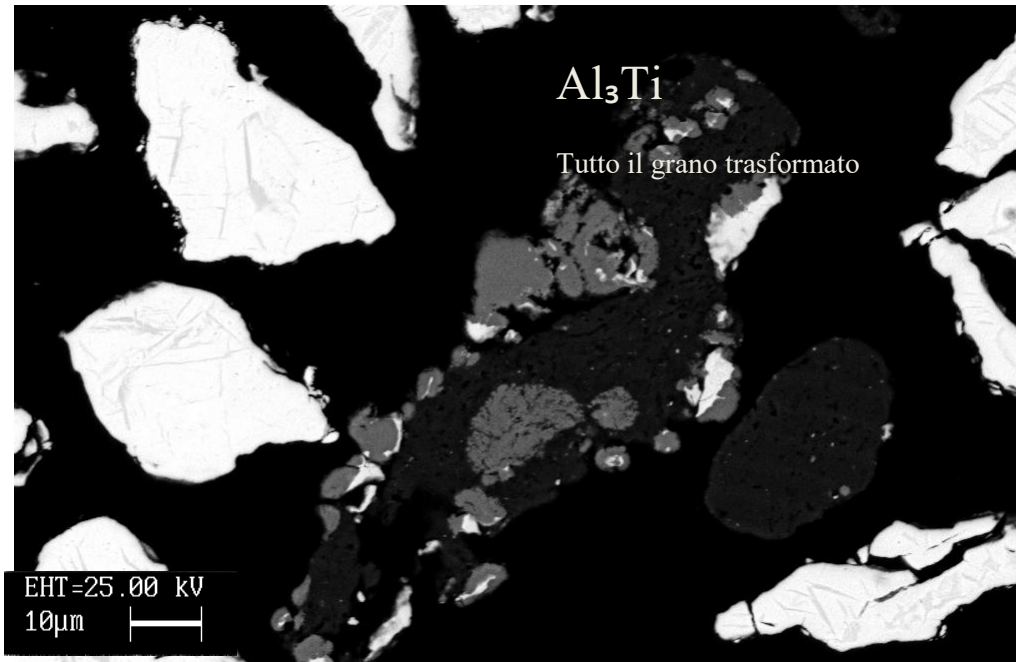


Immagine 3.84: intermetallico campione C3. Analisi quantitativa : 85,45 % Al 14,41 % Ti.

### CAMPIONE D3 (36% Al)

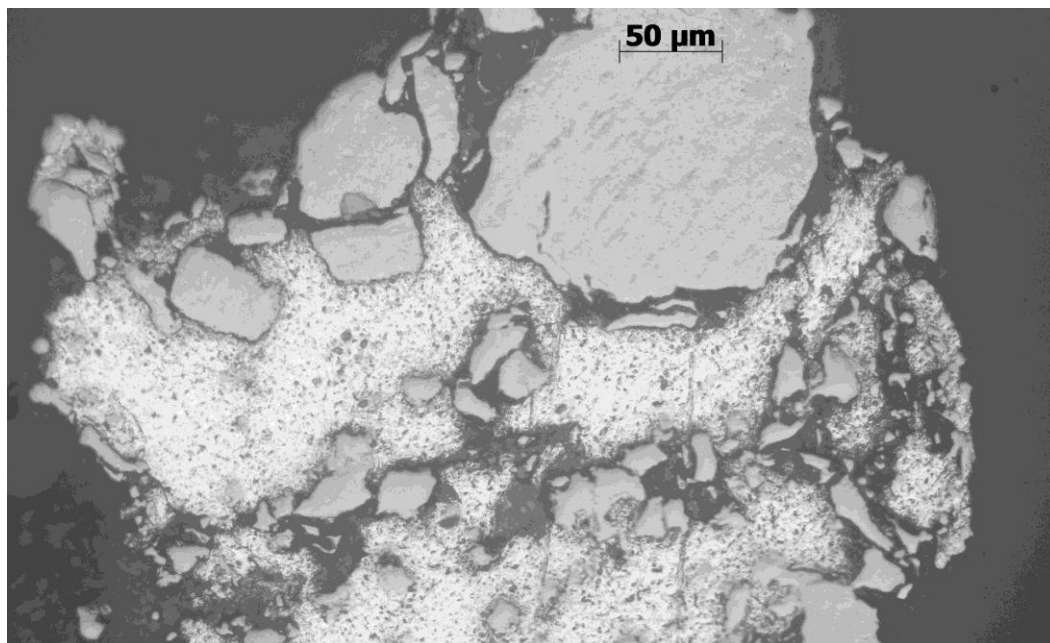
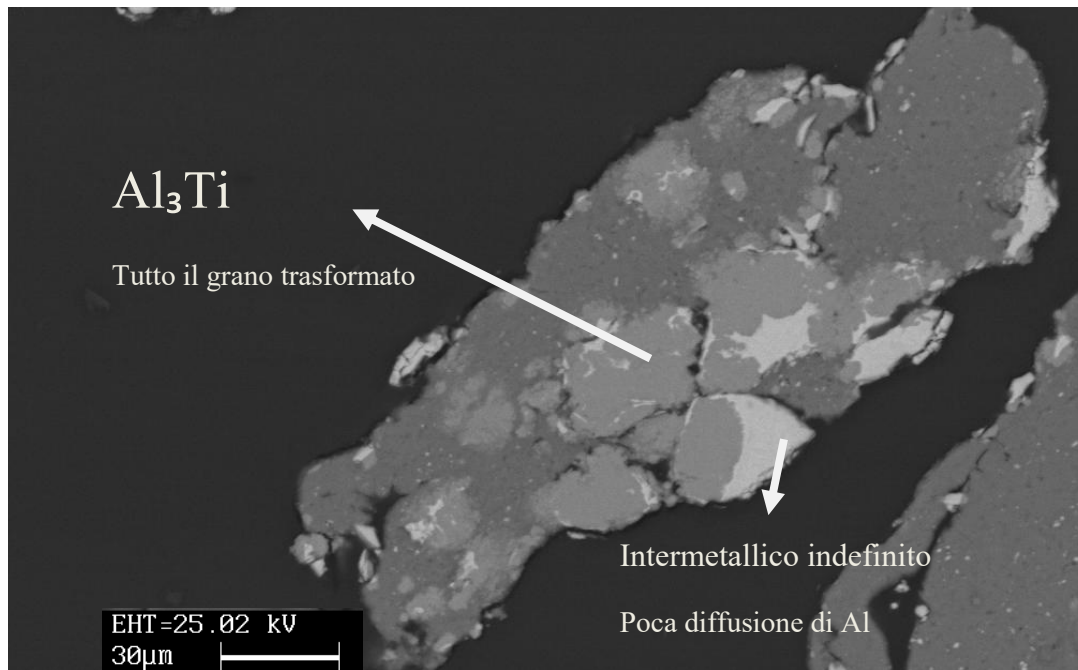


Immagine 3.85: campione D3 al microscopio ottico (500x).



. Immagine 3.86: intermetallico campione D3. Analisi quantitativa: 1) 81% Al 19 % Ti.  
2) 1% Al 99 % Ti.

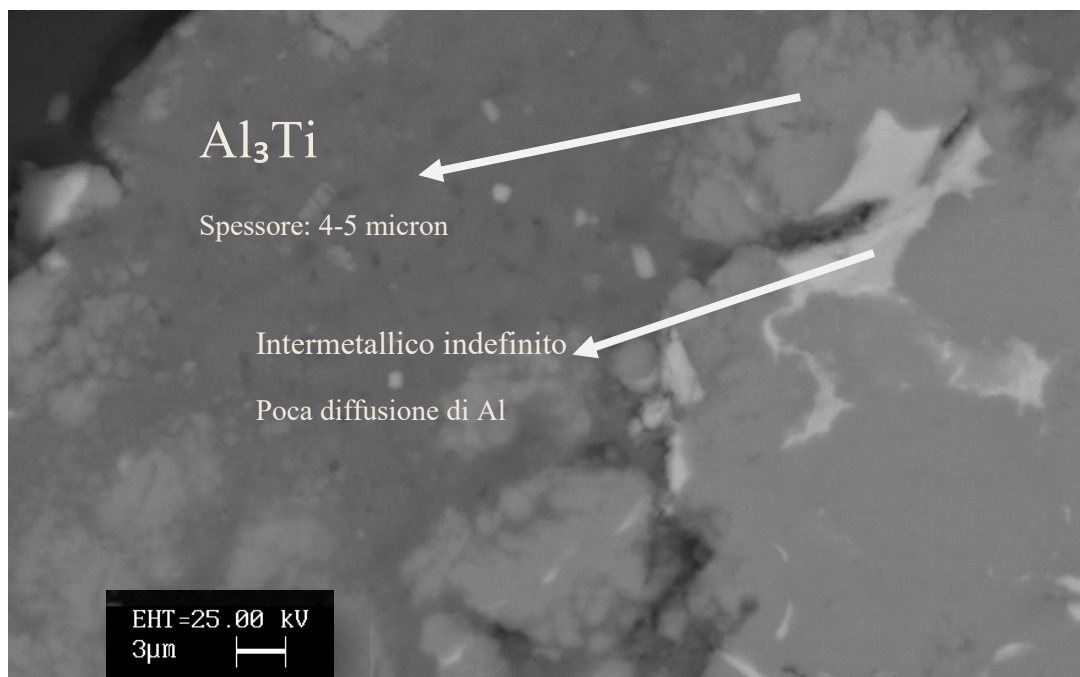


Immagine 3.87: intermetallico campione D3. Analisi quantitativa: 1) 18,37 % Al 81,63 % Ti.  
2) 8 % Al 92 % Ti.



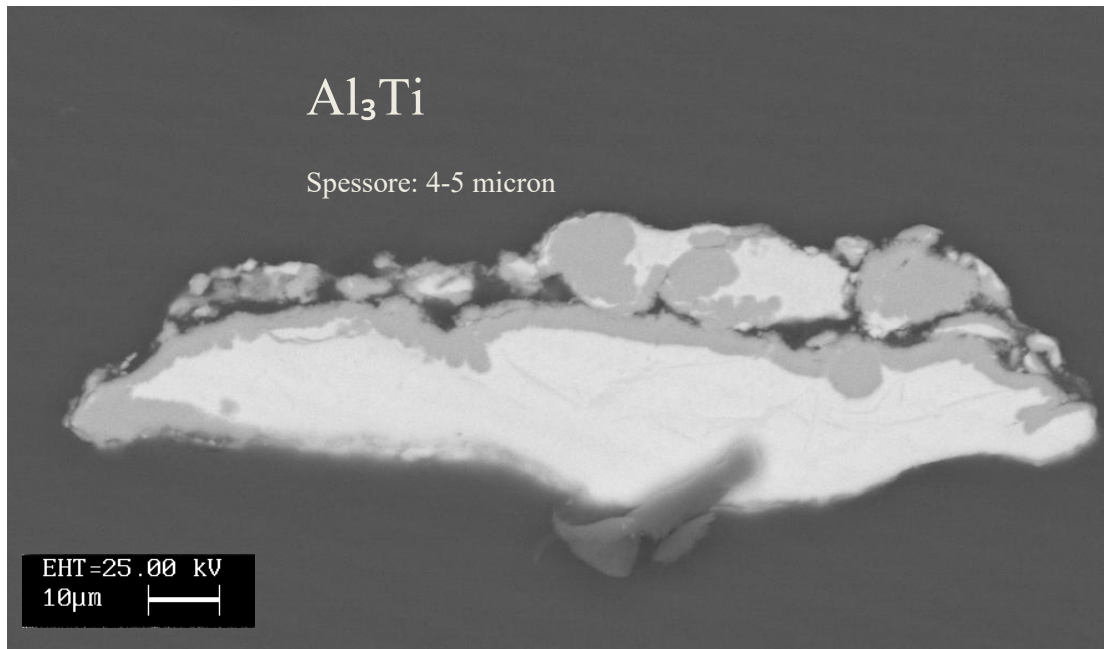


Immagine 3.88: intermetallico campione D3. Analisi quantitativa : 73% Al 27% Ti.

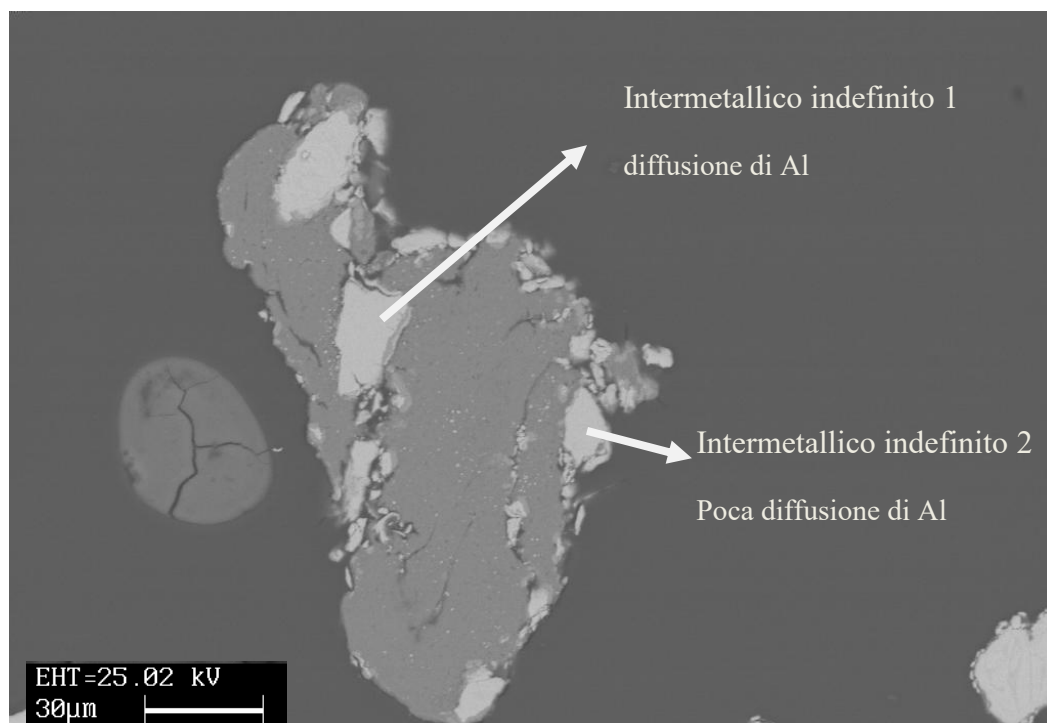


Immagine 3.89: intermetallico campione D3. Analisi quantitativa: **1)** 2 % Al 98 % Ti.  
**2)** 5 % Al 95 % Ti.

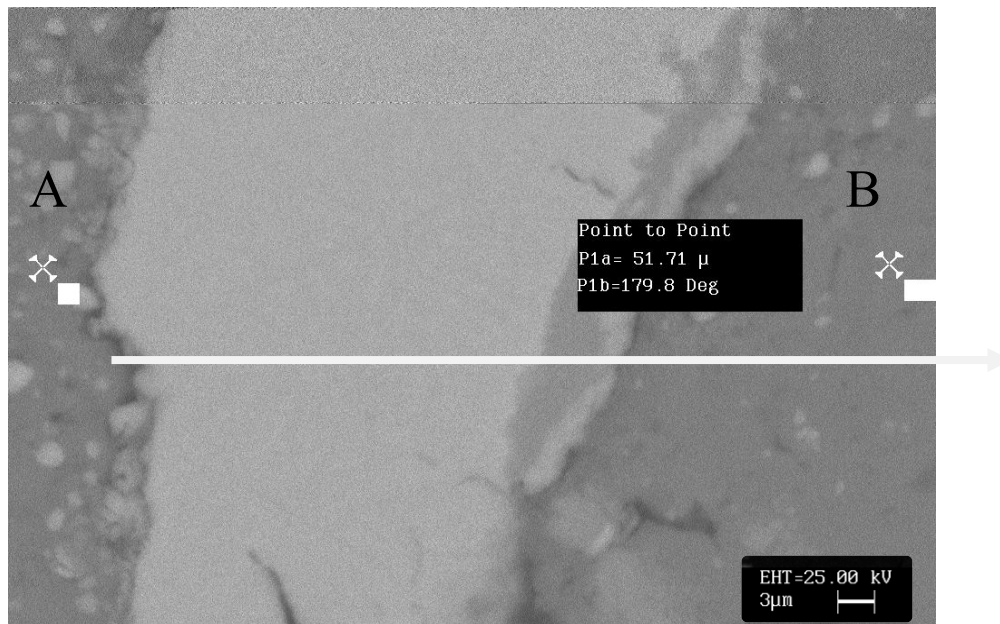


Immagine 3.90: intermetallico campione D3. Analisi quantitativa : 47,90 % Al 52,10 % Ti

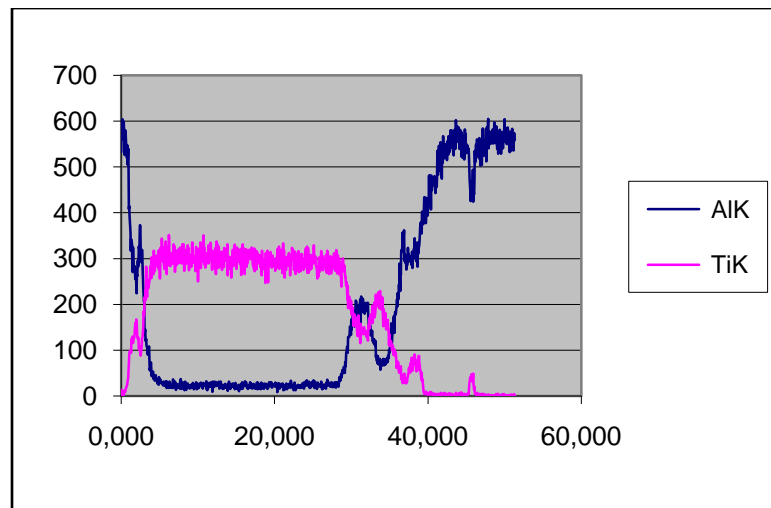


Tabella 3.91: profilo di intensità EDS, relativo all'immagine soprastante, dal punto A al punto B.

Dal profilo si nota come la parte chiara dell'immagine sia relativa a titanio praticamente puro con indice di intensità EDS per l'alluminio inferiore al valore 30, segno di una parziale e costante diffusione di Al fino ai 30 micron. A distanza compresa tra i 30 e i 35 micron si ha invece la presenza dell'intermetallico AlTi, con valori di intensità EDS di alluminio e titanio oscillanti tra 150 e 220. La parte scura dell'immagine risulta essere invece, come da aspettativa, Al puro.

## CAMPIONE E3 (50% Al)

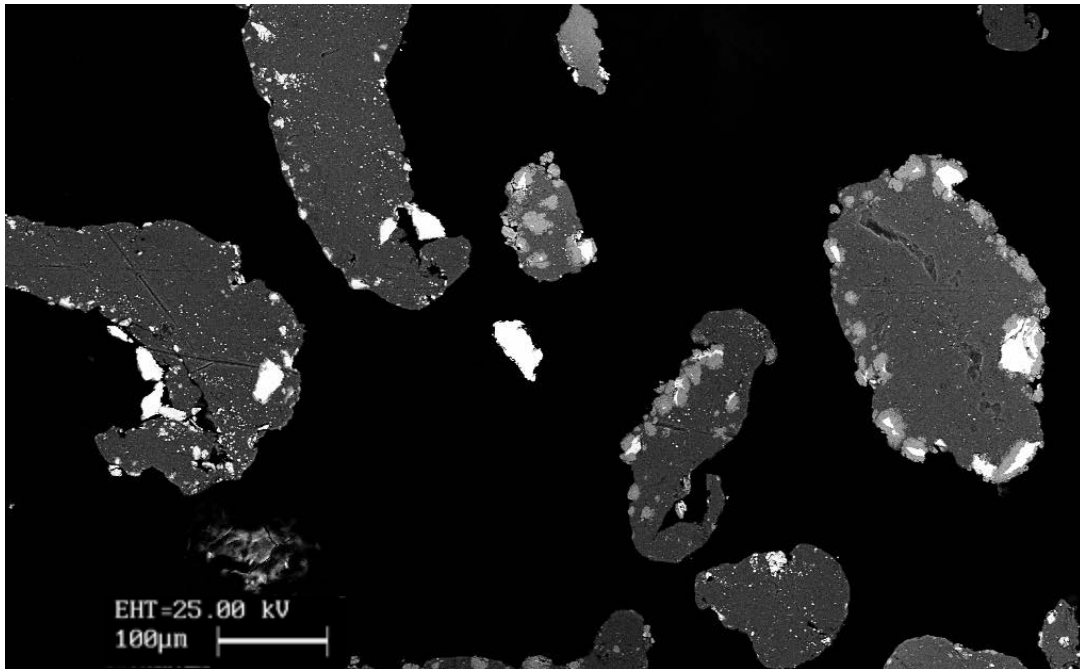


Immagine 3.92: intermetallico campione E3 al SEM.

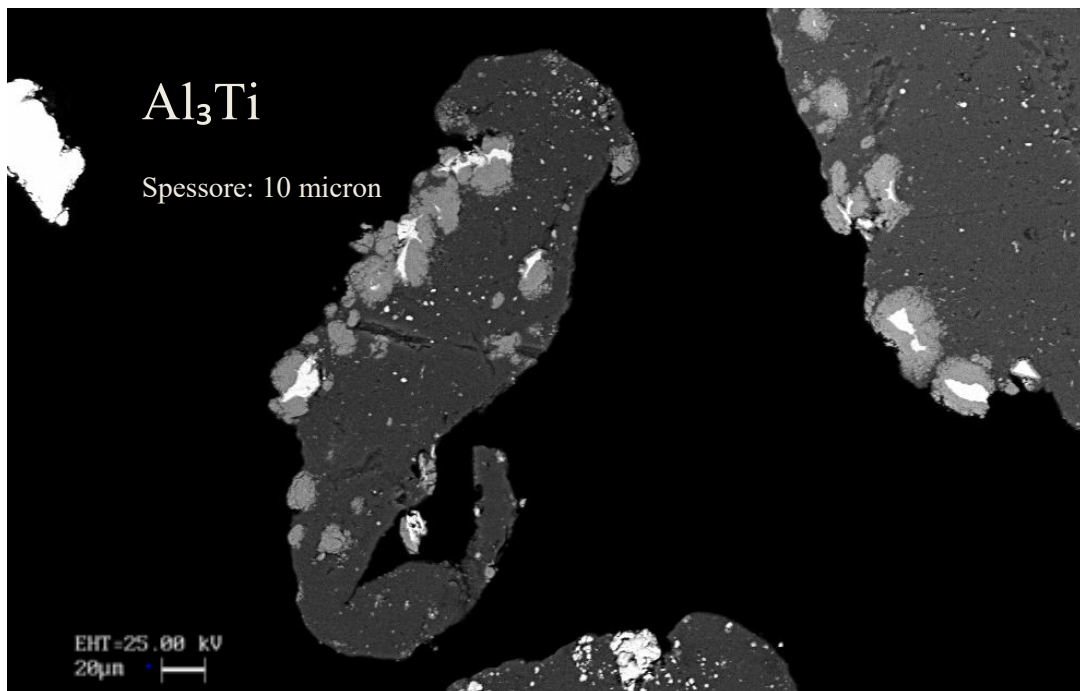


Immagine 3.93: intermetallico campione E3. Analisi quantitativa : 80,19 % Al 19,81 % Ti

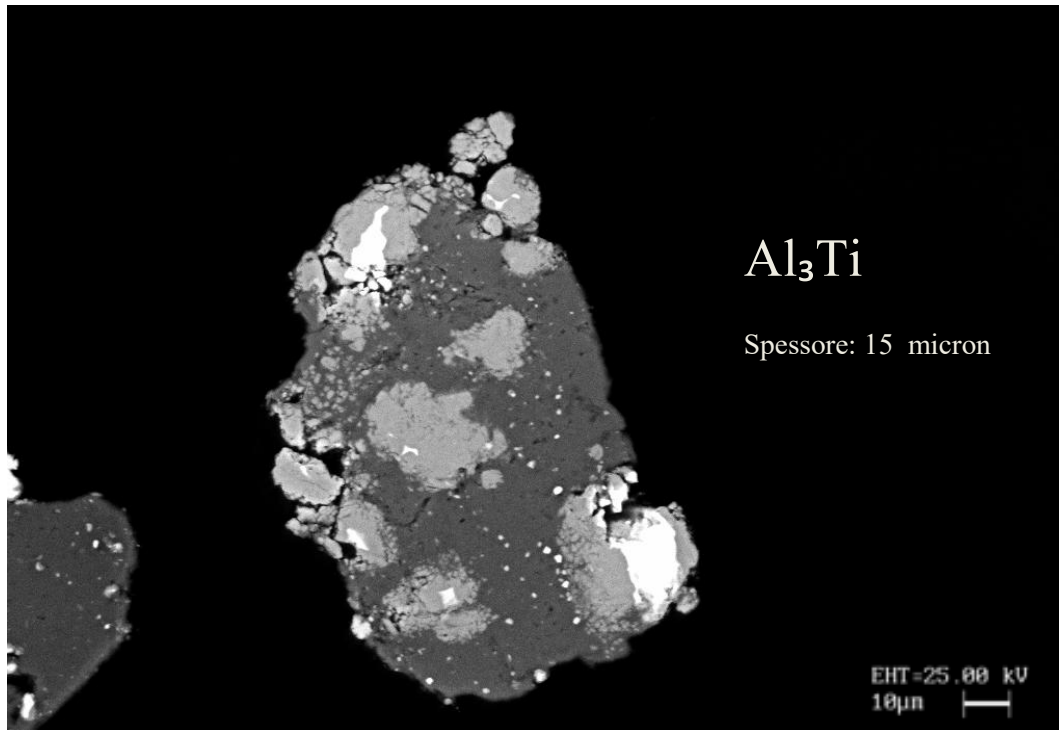


Immagine 3.94: intermetallico campione E3. Analisi quantitativa : 80,26 % Al 19,74 % Ti

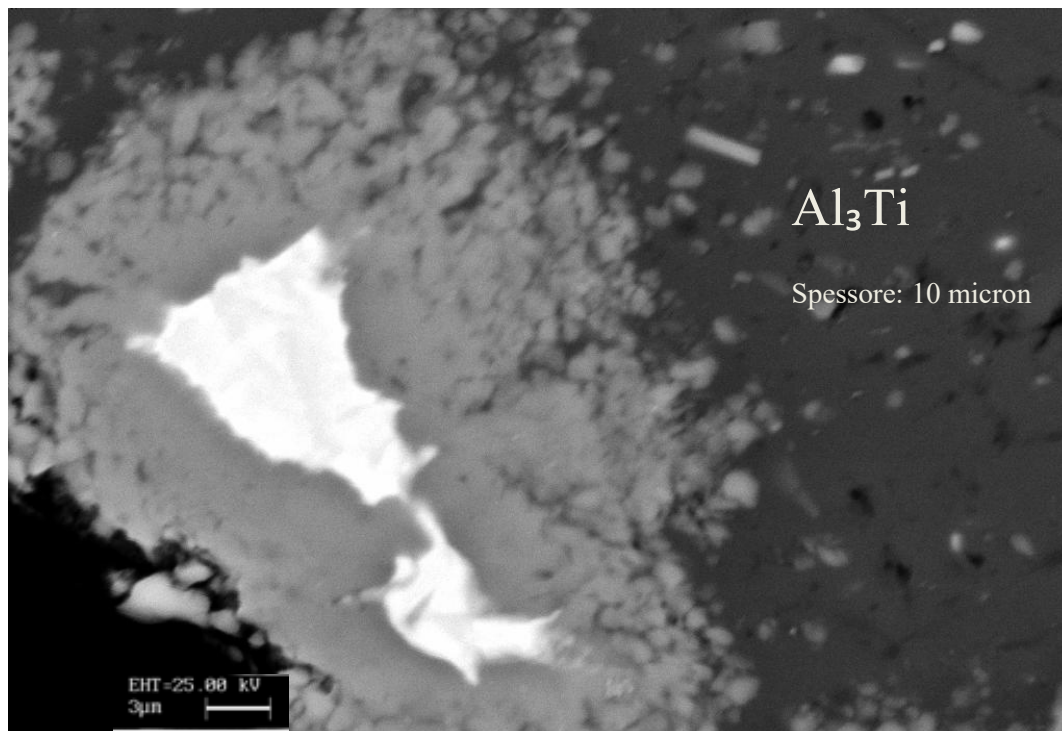


Immagine 3.95: intermetallico campione E3. Analisi quantitativa : 80,19 % Al 19,81 % Ti

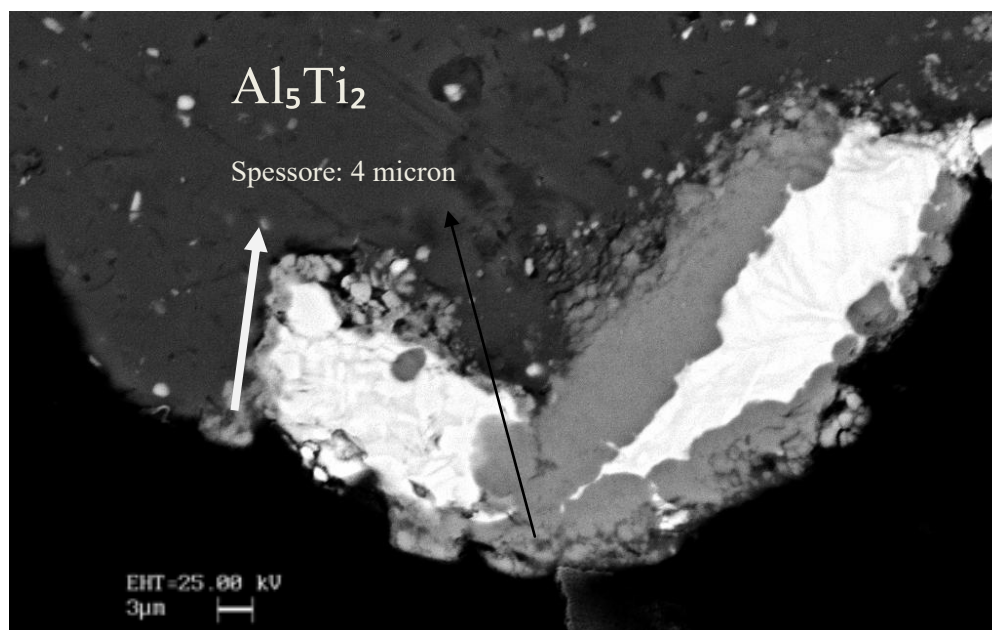


Immagine 3.96: intermetallico campione E3. Analisi quantitativa : 70 % Al 30 % Ti.

### CAMPIONE F3 (36% Al)

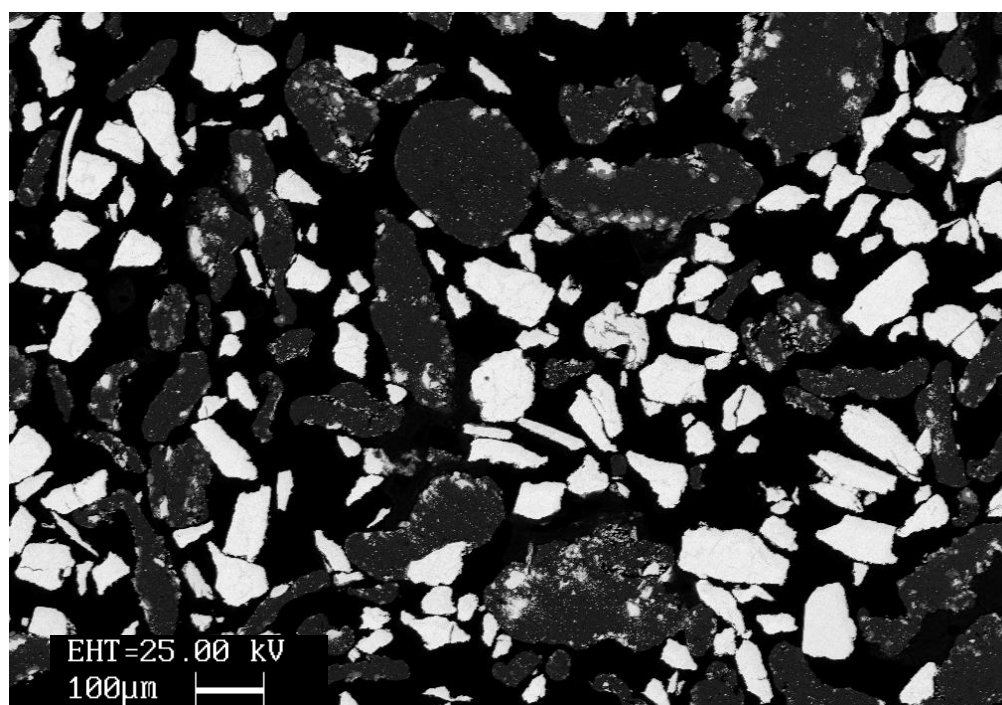


Immagine 3.97: intermetallico campione F3 al SEM.

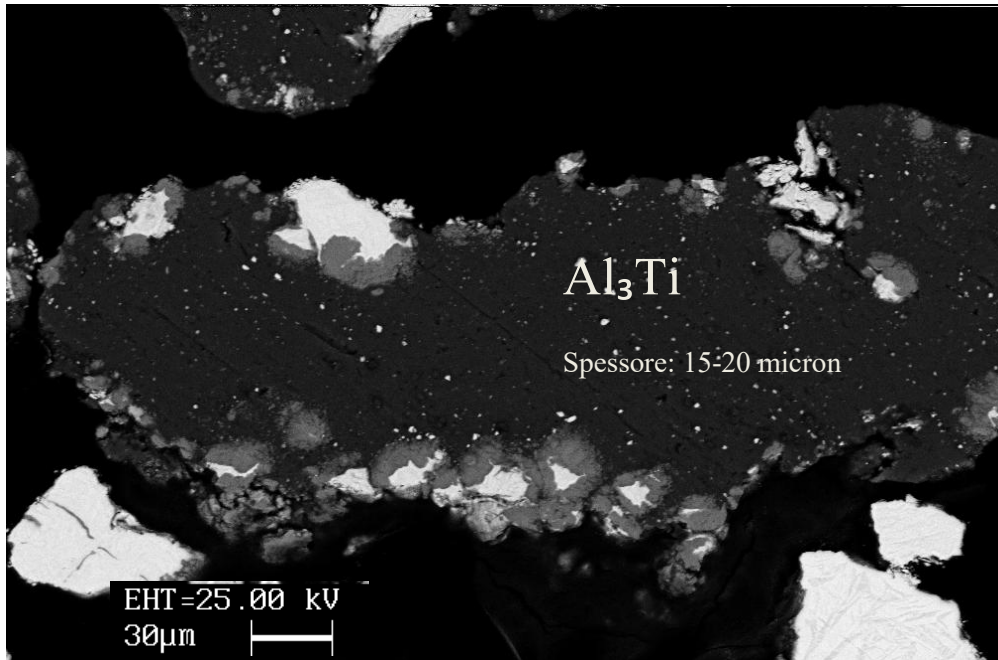


Immagine 3.98: intermetallico campione F3. Analisi quantitativa : 76,96 % Al 23,04 % Ti .

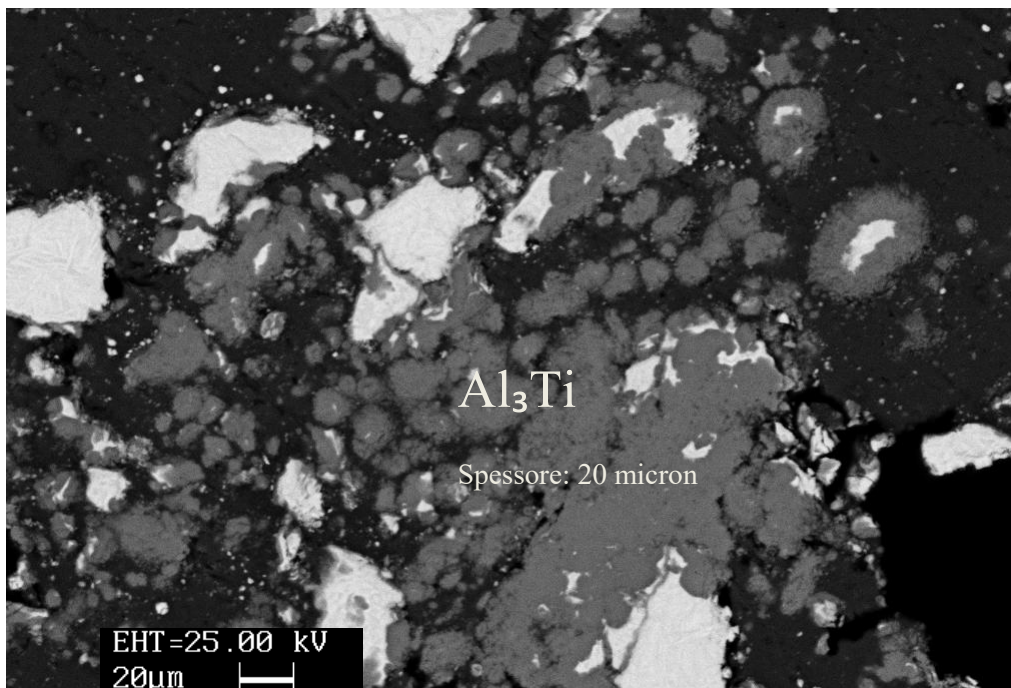


Immagine 3.99: intermetallico campione F3. Analisi quantitativa : 77,83 % Al 22,17 % Ti .

### CAMPIONE G3 (50% Al)

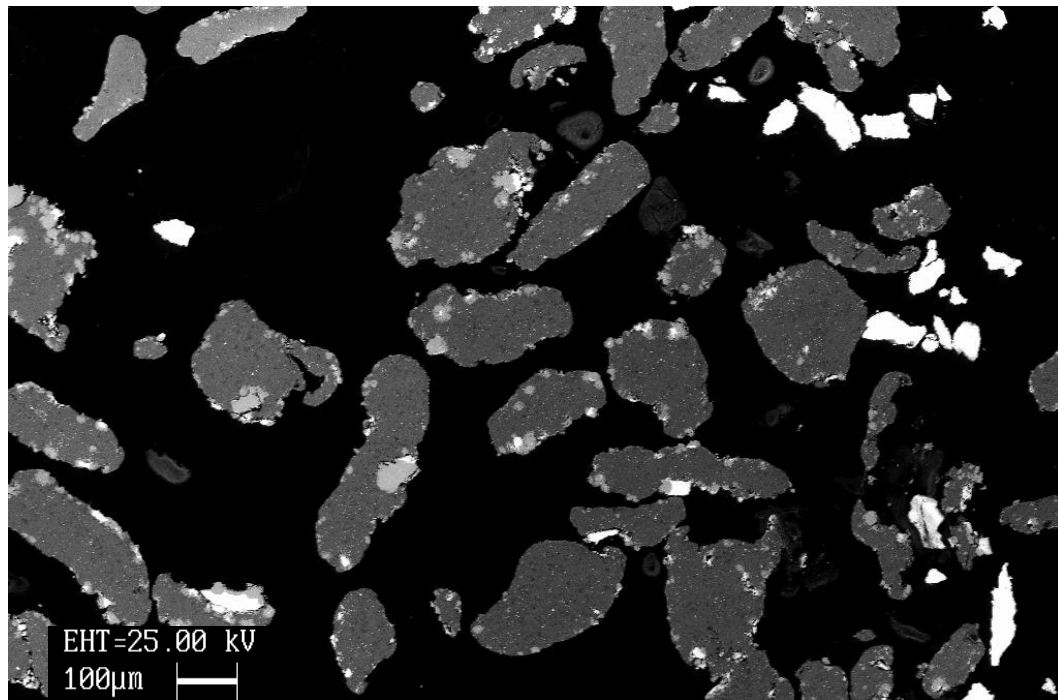


Immagine 3.100: intermetallico campione G3 al SEM.

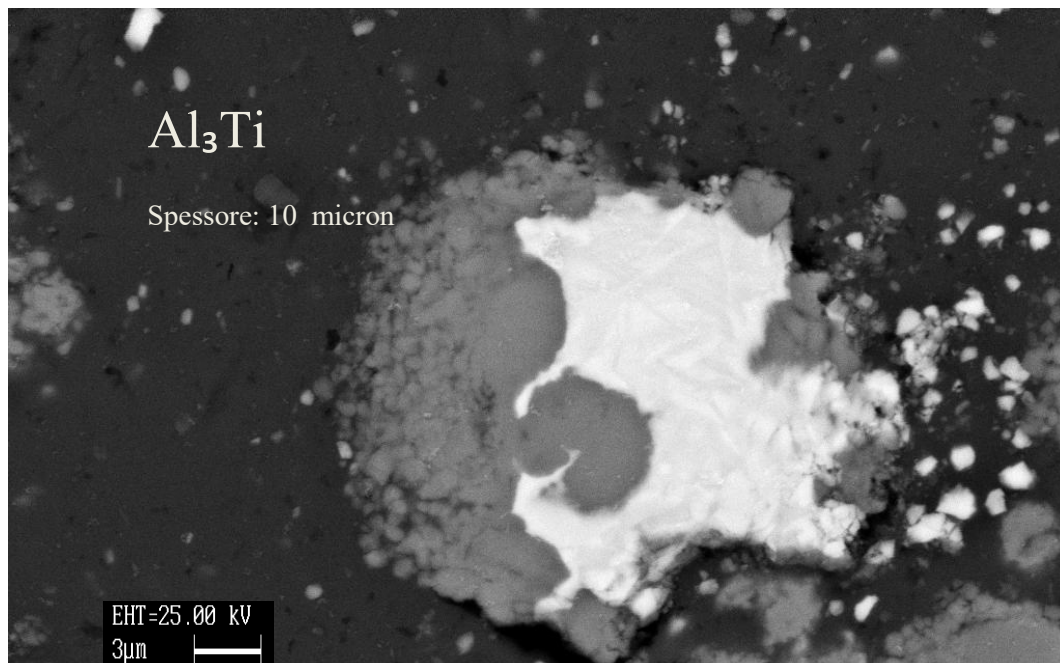


Immagine 3.101: intermetallico campione G3. Analisi quantitativa : 77,12 % Al 22,88 % Ti

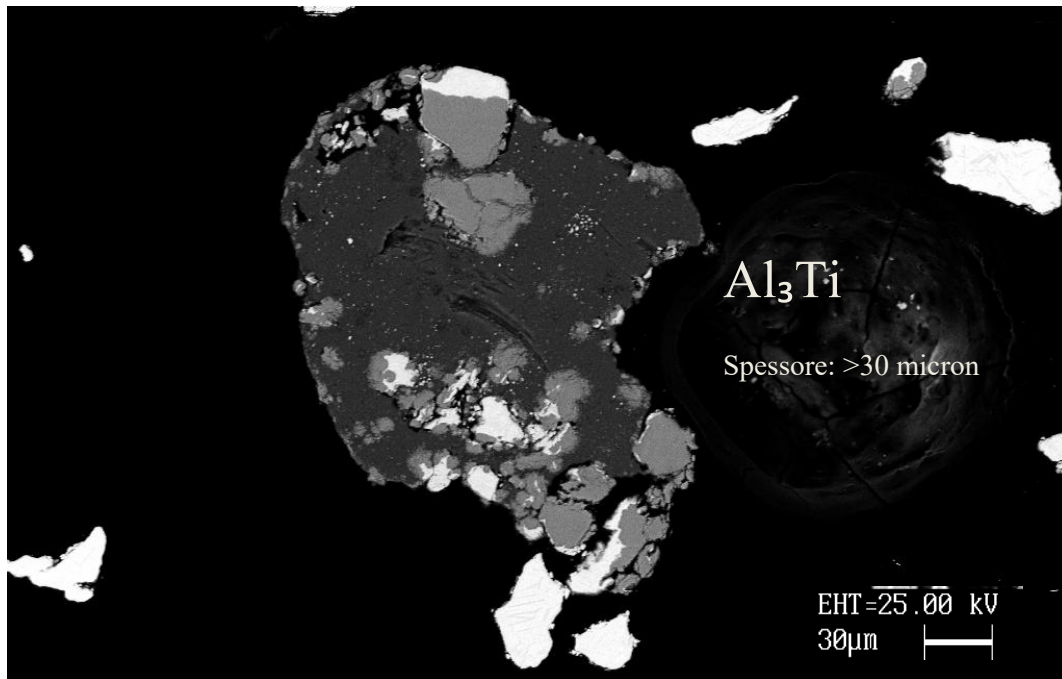


Immagine 3.102: intermetallico campione G3. Analisi quantitativa : 77,51 % Al 22,49 % Ti

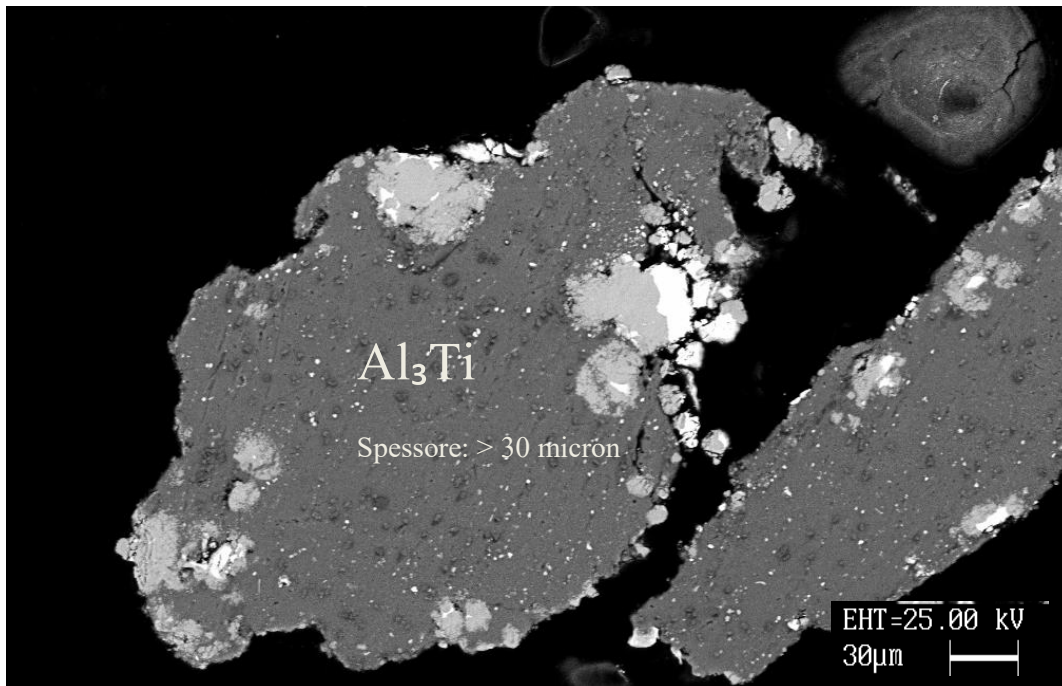


Immagine 3.103: intermetallico campione G3. Analisi quantitativa : 79,27 % Al 20,73 % Ti



### CAMPIONE H3 (36% Al)

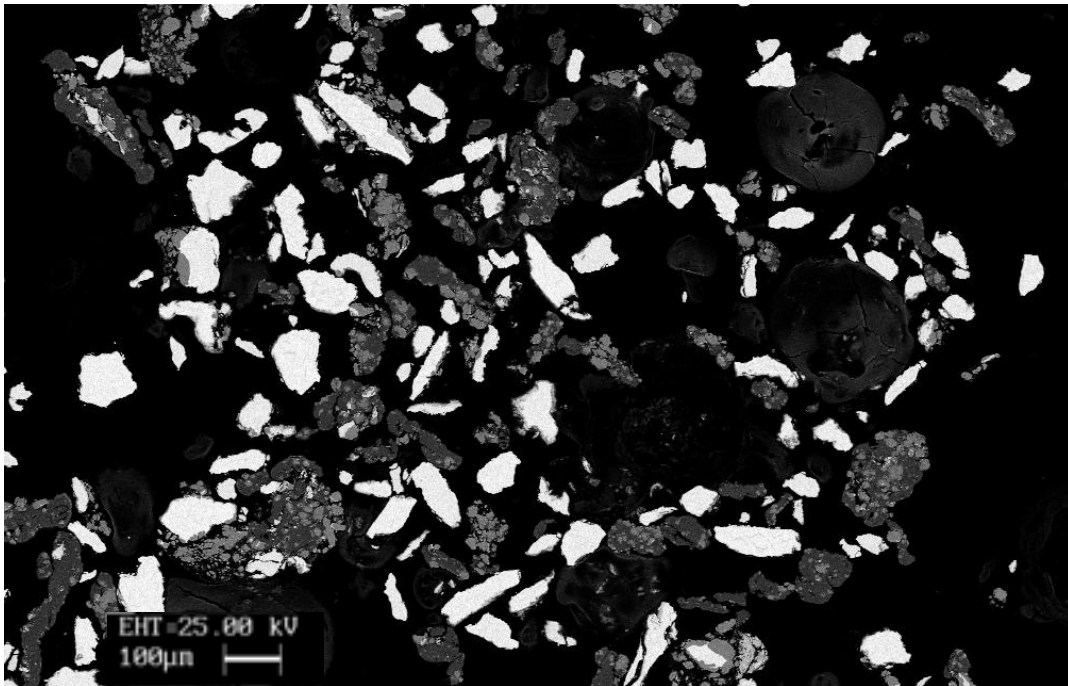


Immagine 3.104: intermetallico campione H3 al SEM.

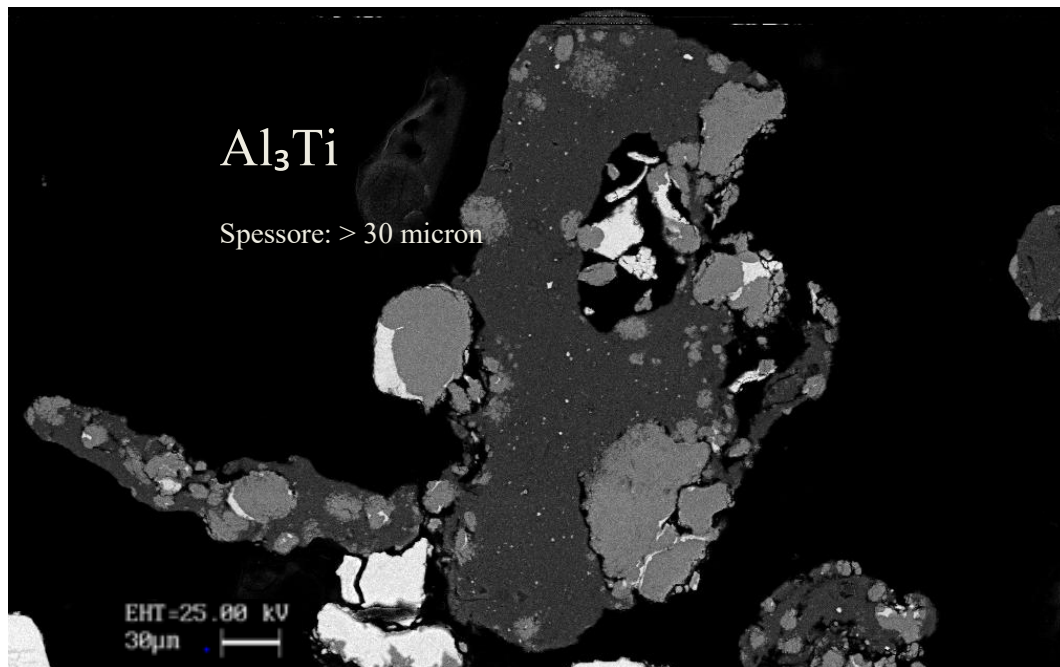


Immagine 3.105: intermetallico campione G3. Analisi quantitativa : 76,61 % Al 23,39 % Ti.

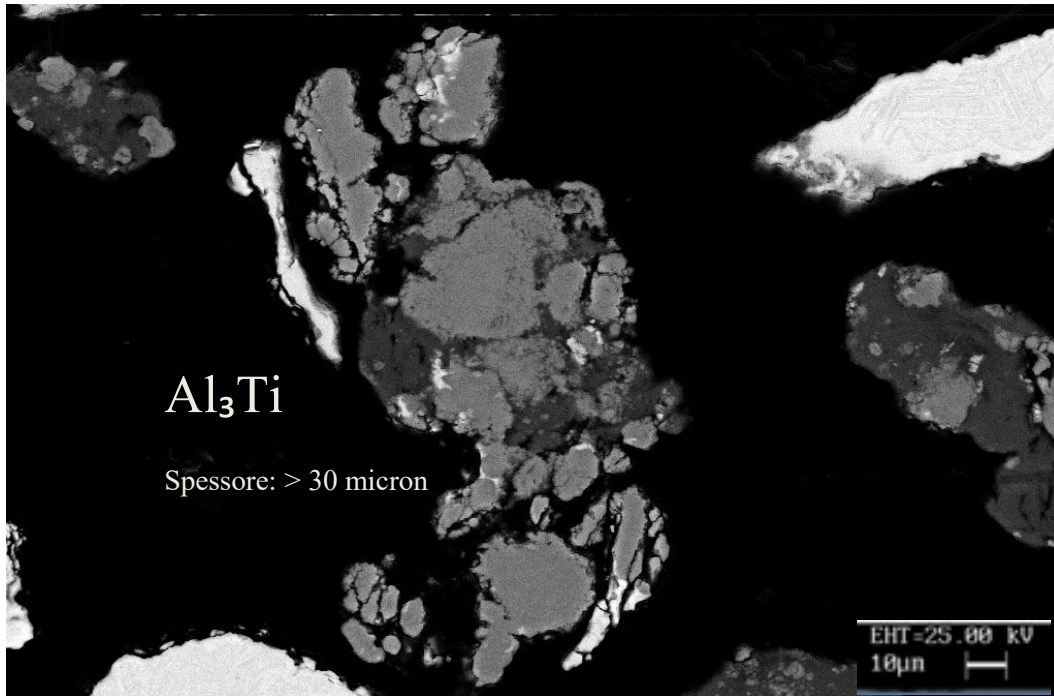


Immagine 3.106: intermetallico campione G3. Analisi quantitativa : 76,11 % Al 23,89 % Ti

### ***3.1.5 Risultati dopo trattamento termico a 600° per dieci ore***

#### **CAMPIONE A4 (64% Al)**

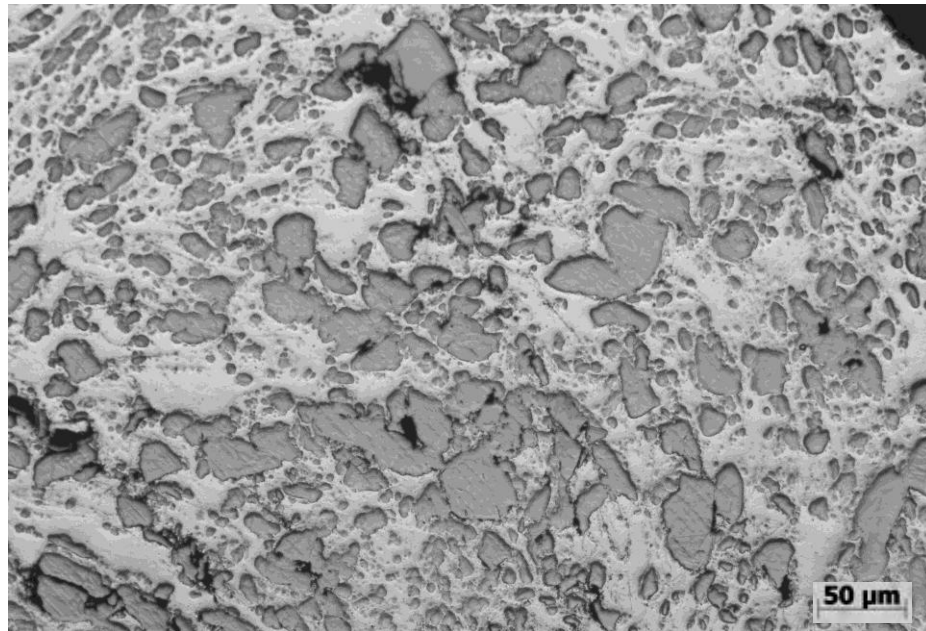


Immagine 3.107: campione A4 al microscopio ottico (50x).

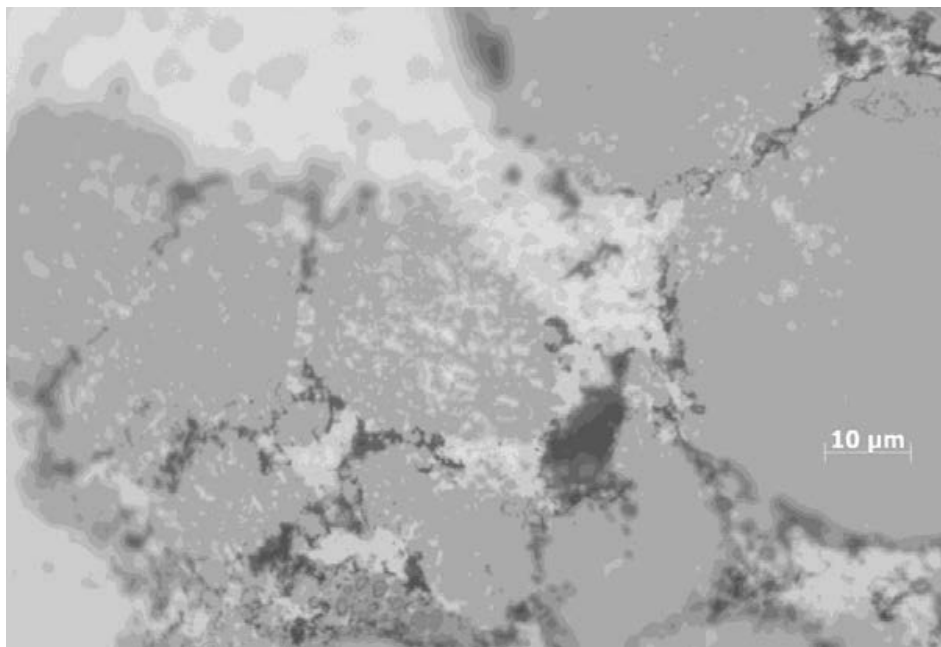


Immagine 3.108: grani trasformati campione A4 al microscopio ottico (1000x).

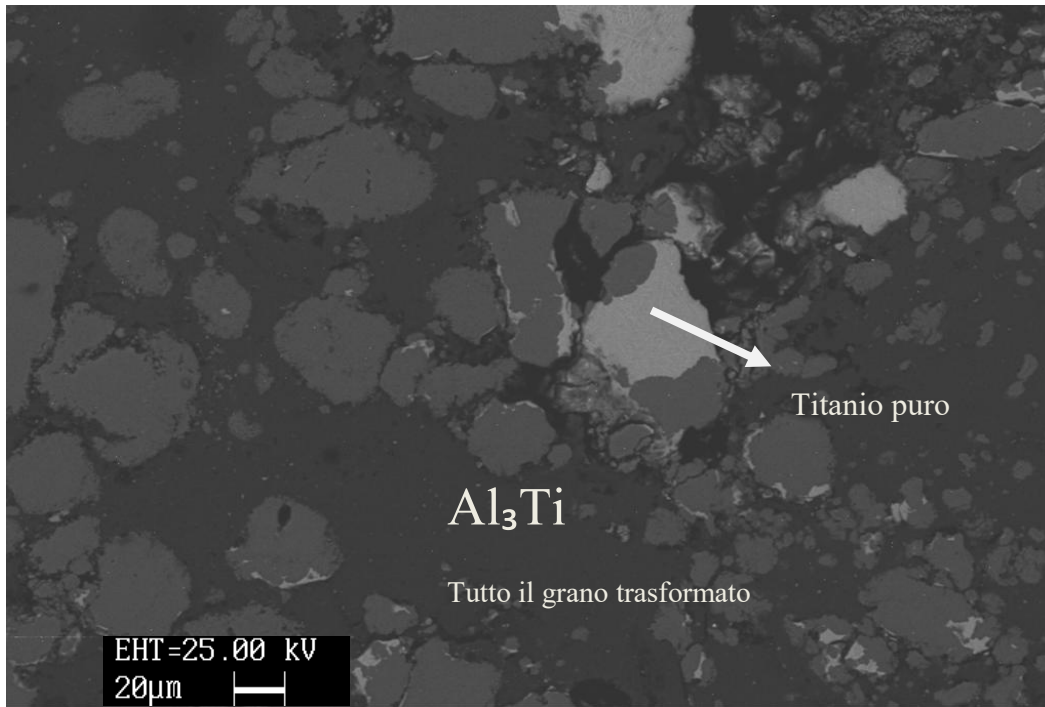


Immagine 3.109: intermetallico campione A4. Analisi quantitativa : 79 % Al 21 % Ti.

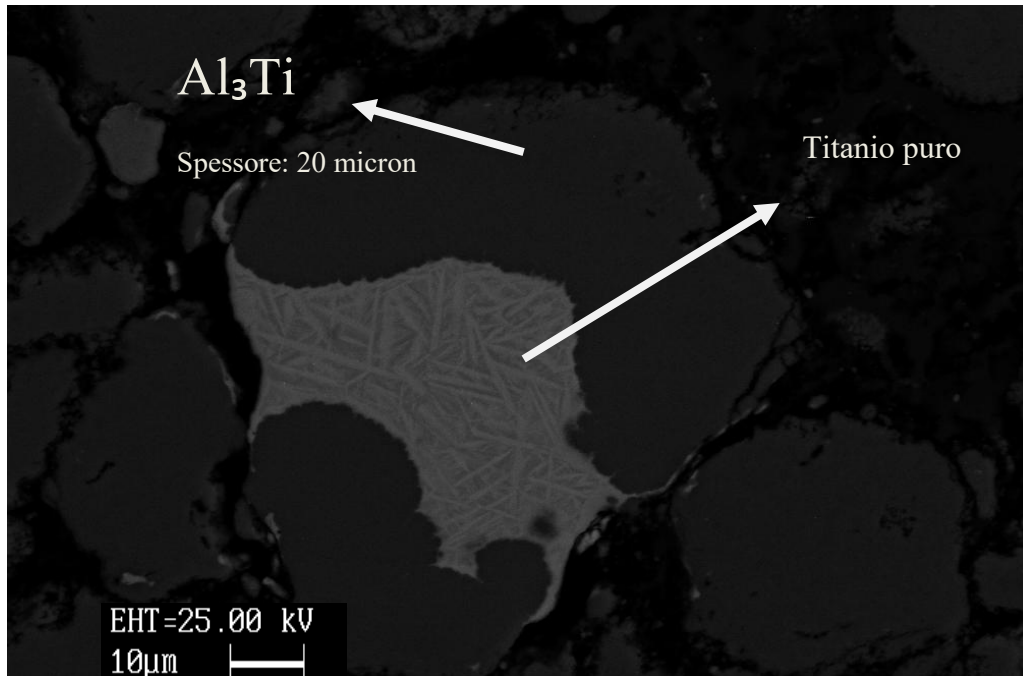


Immagine 3.110: intermetallico campione A4. Analisi quantitativa : 80 % Al 20 % Ti

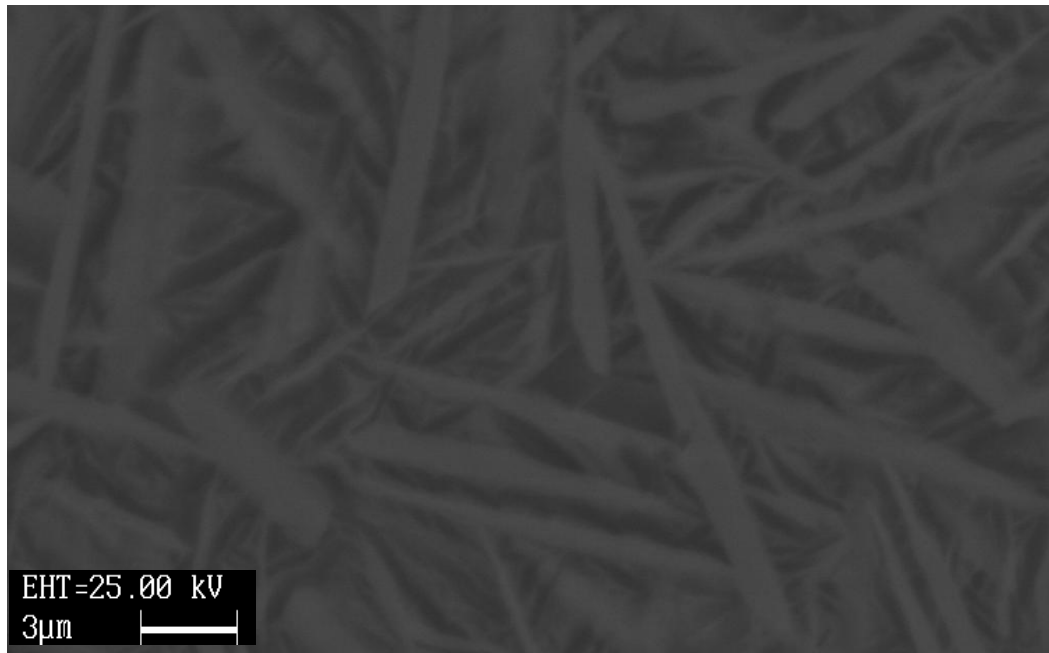


Immagine 3.111: intermetallico campione A4.

(zona chiara) : 0 % Al 100 % Ti

(zona scura) : 0 % Al 100 % Ti

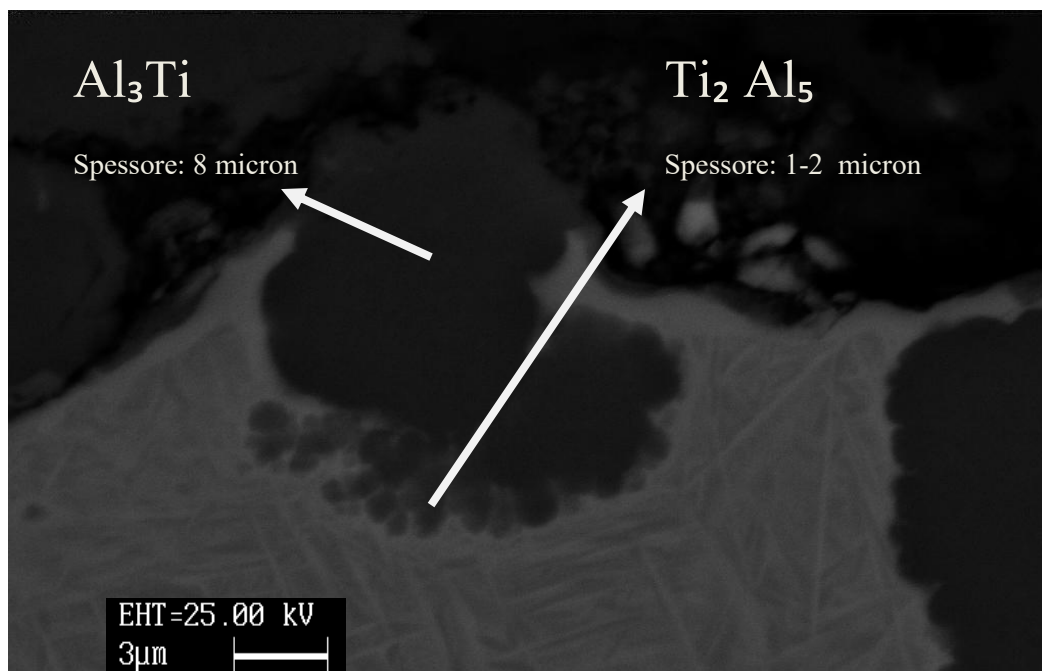


Immagine 3.112: intermetallico campione A4. Analisi quantitativa: 1) 80 % Al 20 % Ti.  
2) 72,50 % Al 27,50 % Ti.

## CAMPIONE C4 (50% Al)

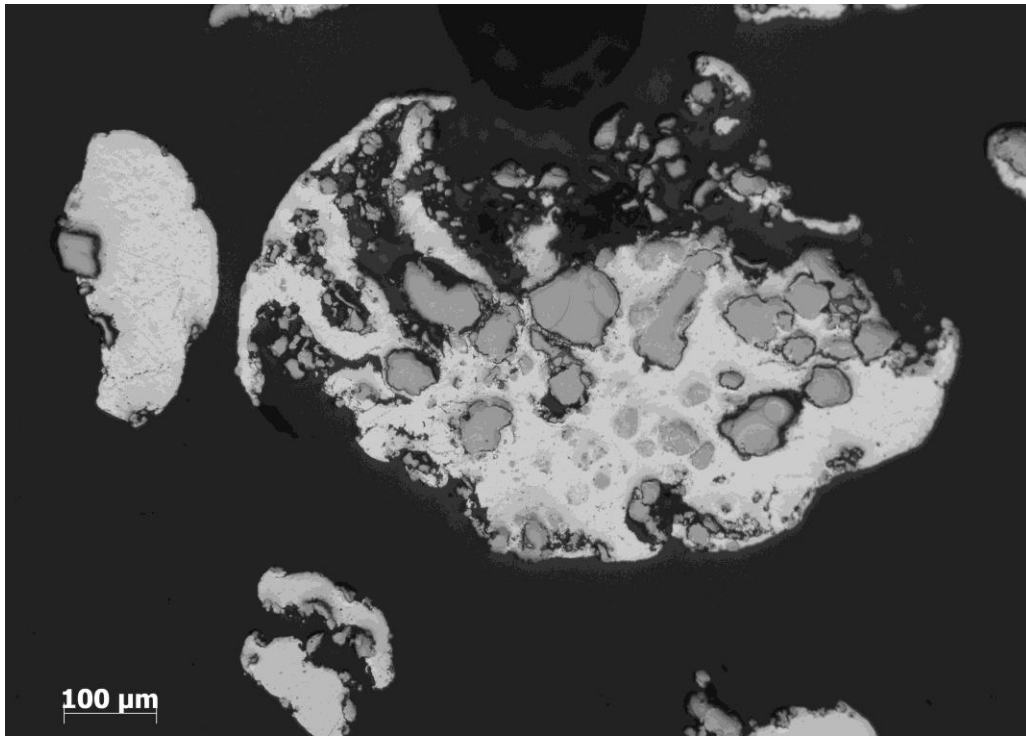


Immagine 3.113: campione C4 al microscopio ottico (200x).

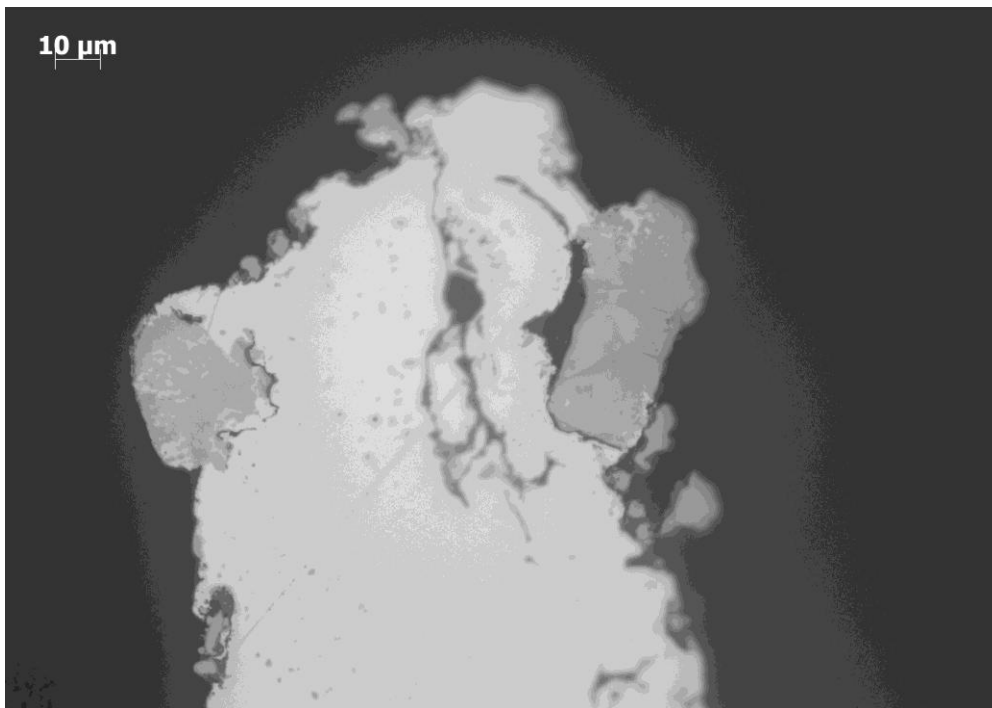


Immagine 3.114: grani trasformati campione C4 al microscopio ottico (500x).

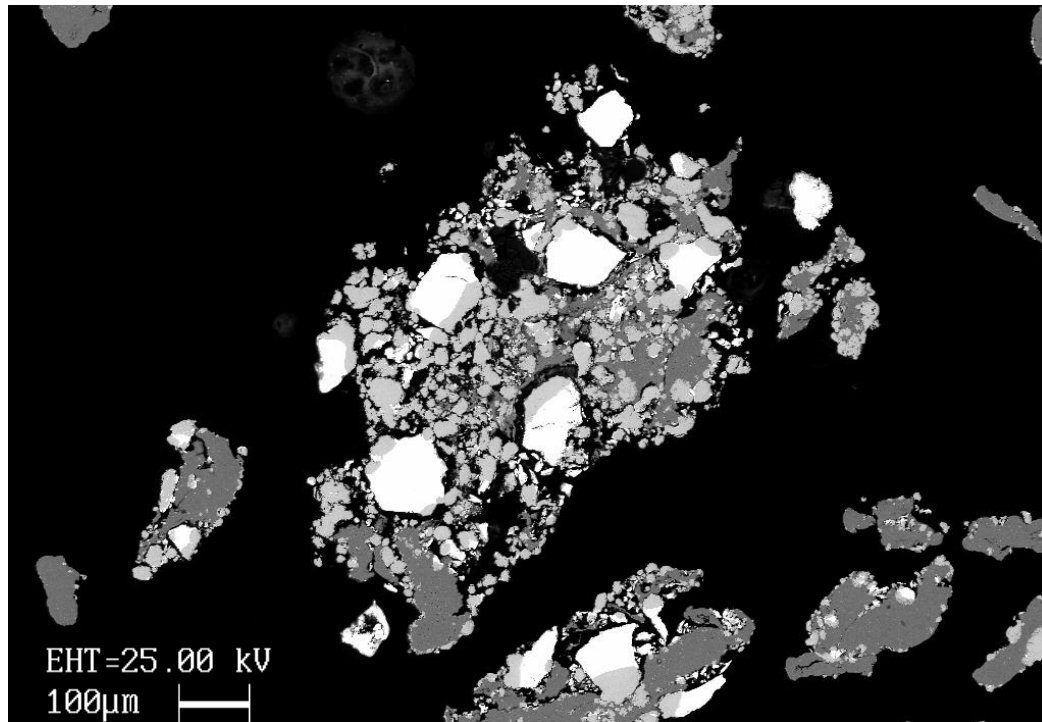


Immagine 3.115: intermetallico campione C4 al SEM.

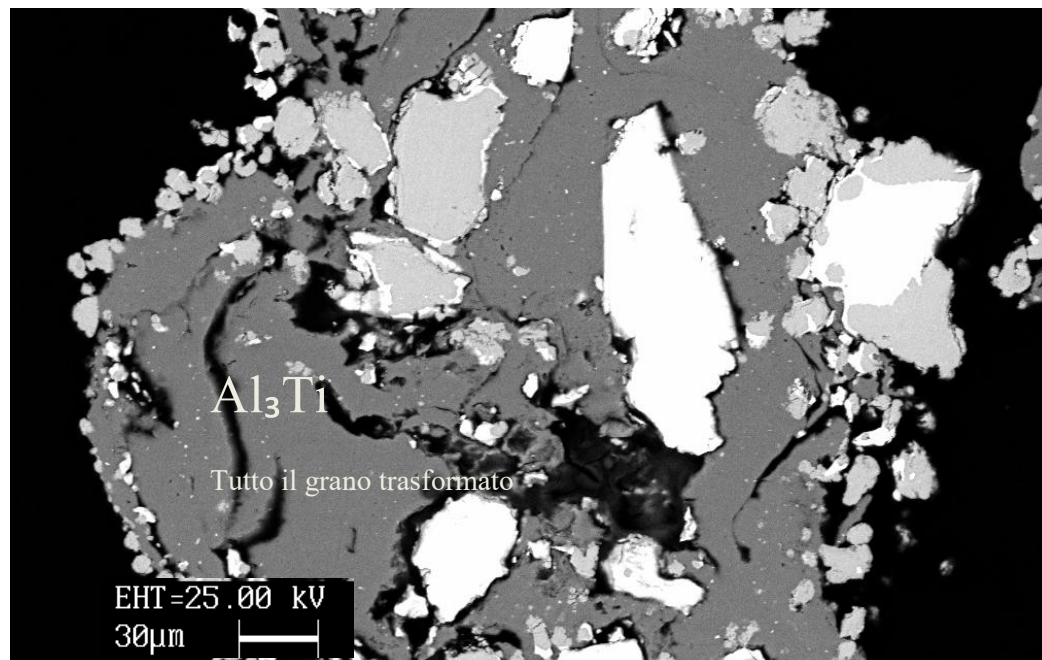


Immagine 3.116: intermetallico campione C4. Analisi quantitativa : 80 % Al 20 % Ti.

## CAMPIONE D4 (36% Al)

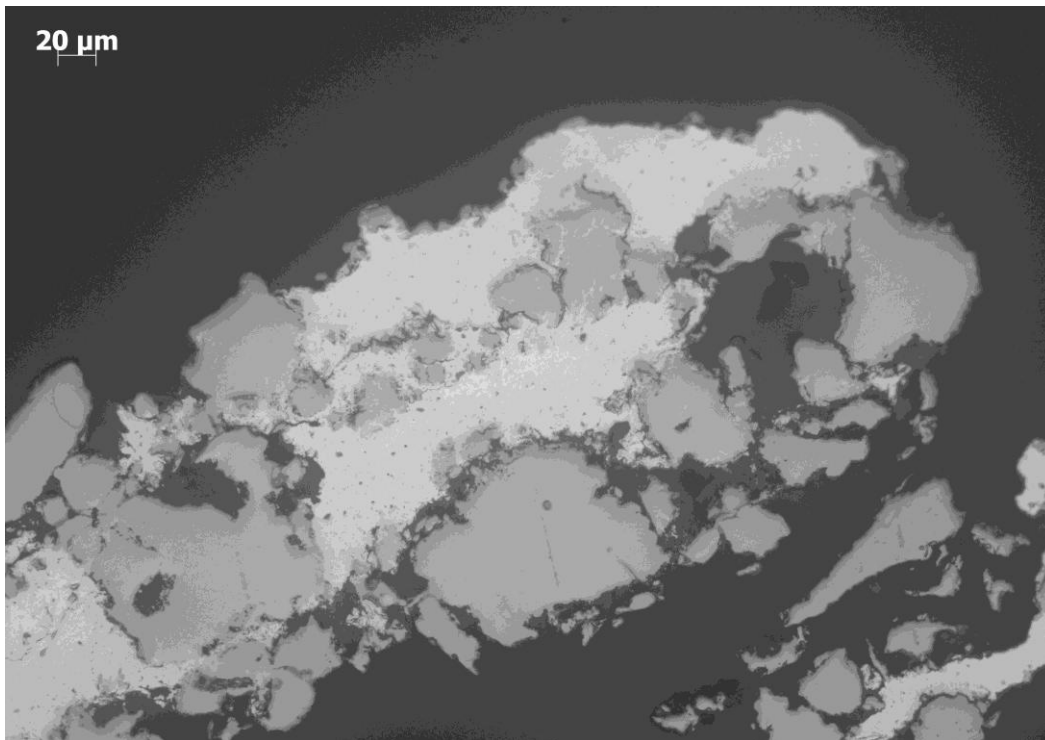


Immagine 3.117: campione D4 al microscopio ottico (200x).

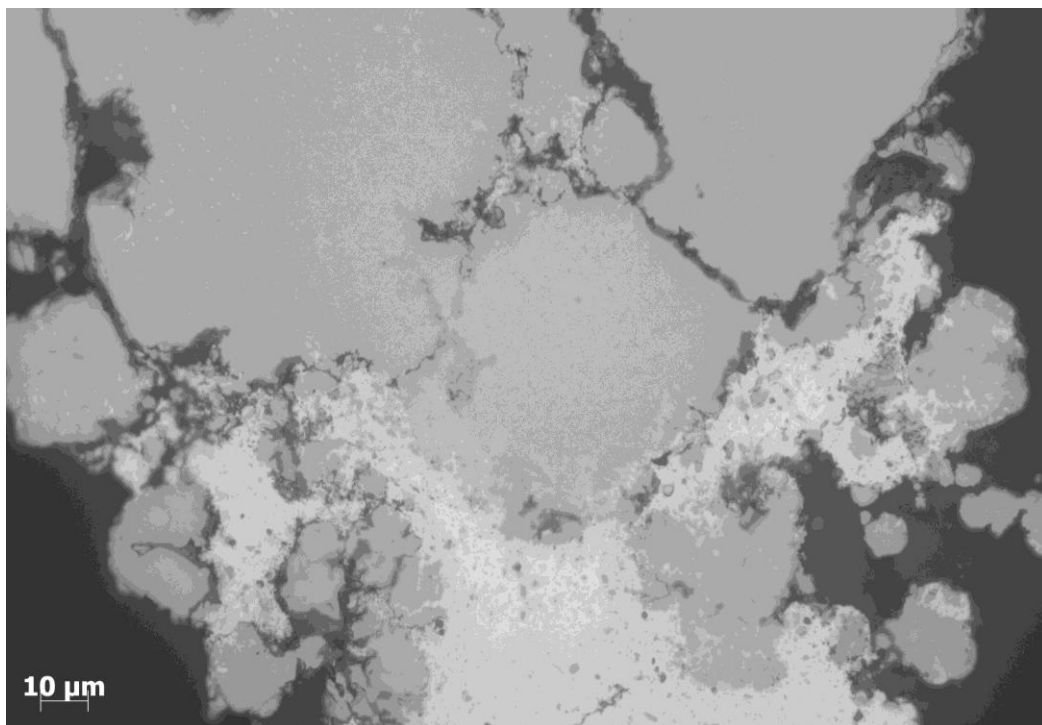


Immagine 3.118: grani trasformati campione D4 al microscopio ottico (500x).



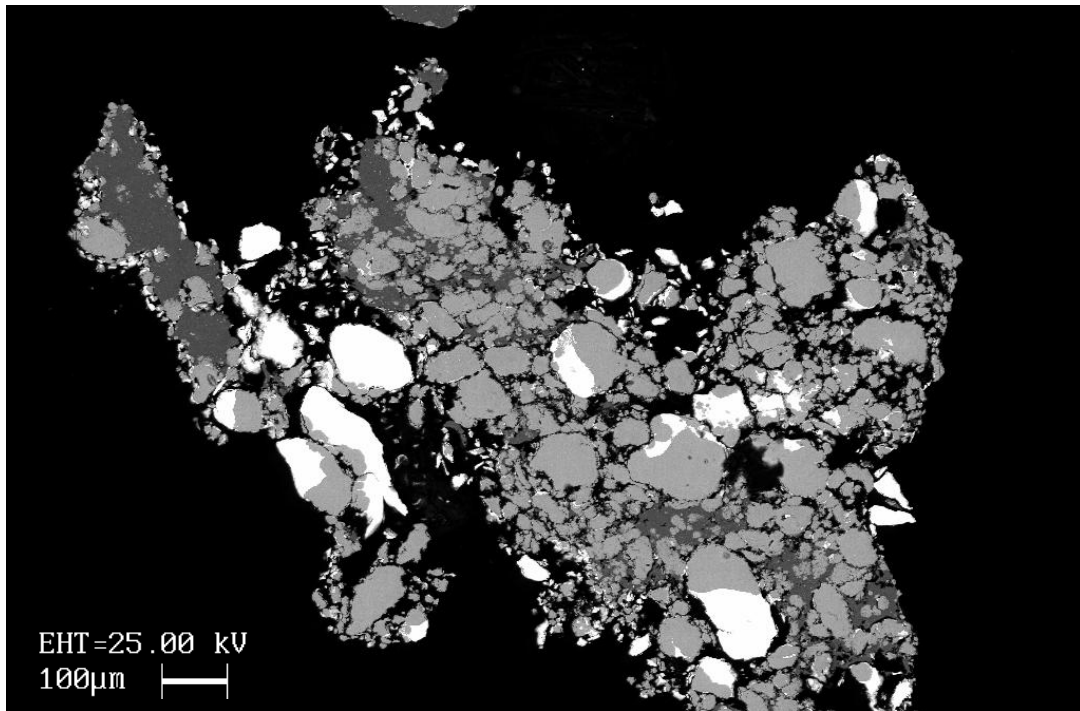


Immagine 3.119: intermetallico campione D4 al SEM.

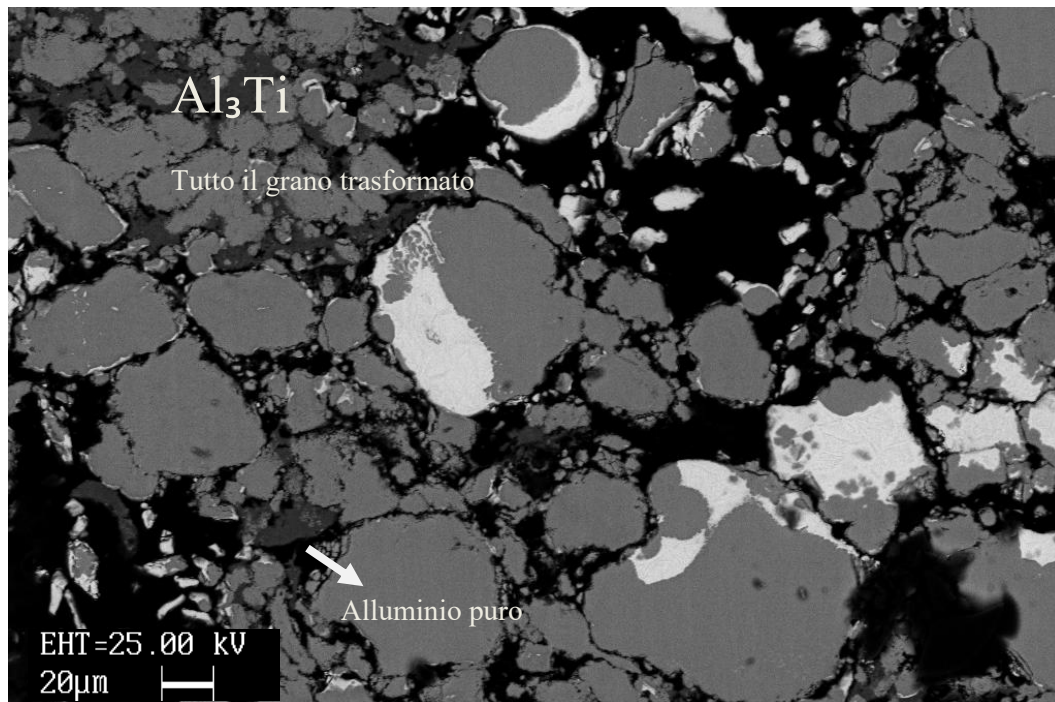


Immagine 3.120: intermetallico campione D4. Analisi quantitativa 79 % Al 21 % Ti.

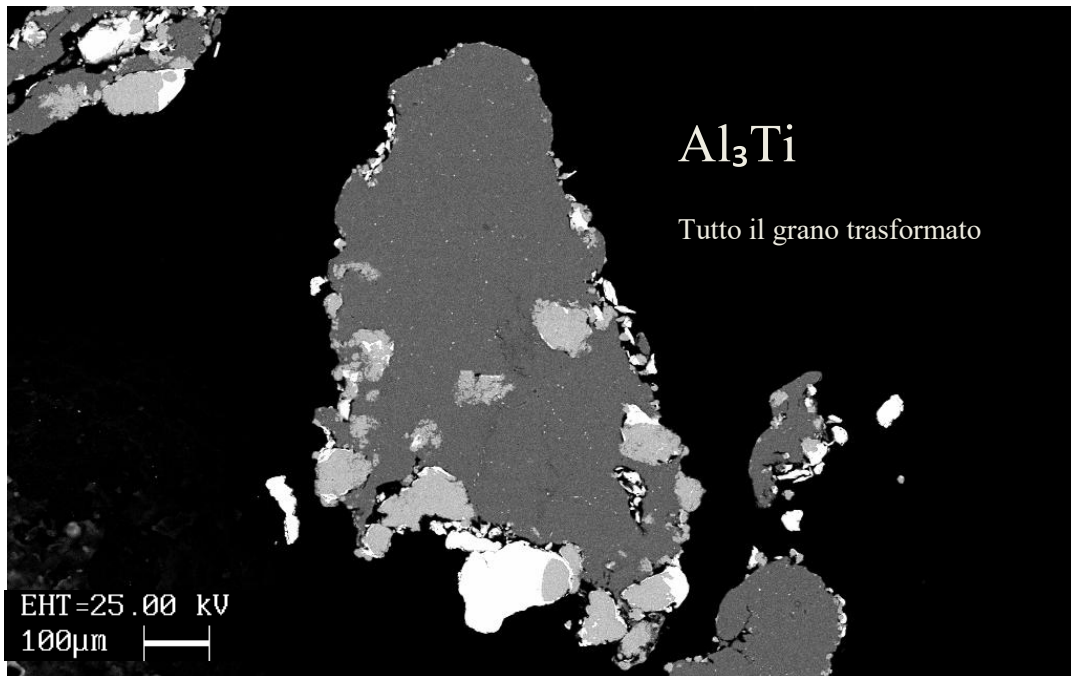


Immagine 3.121: intermetallico campione D4. Analisi quantitativa 79 % Al 21 % Ti.

### CAMPIONE E4 (50% Al)

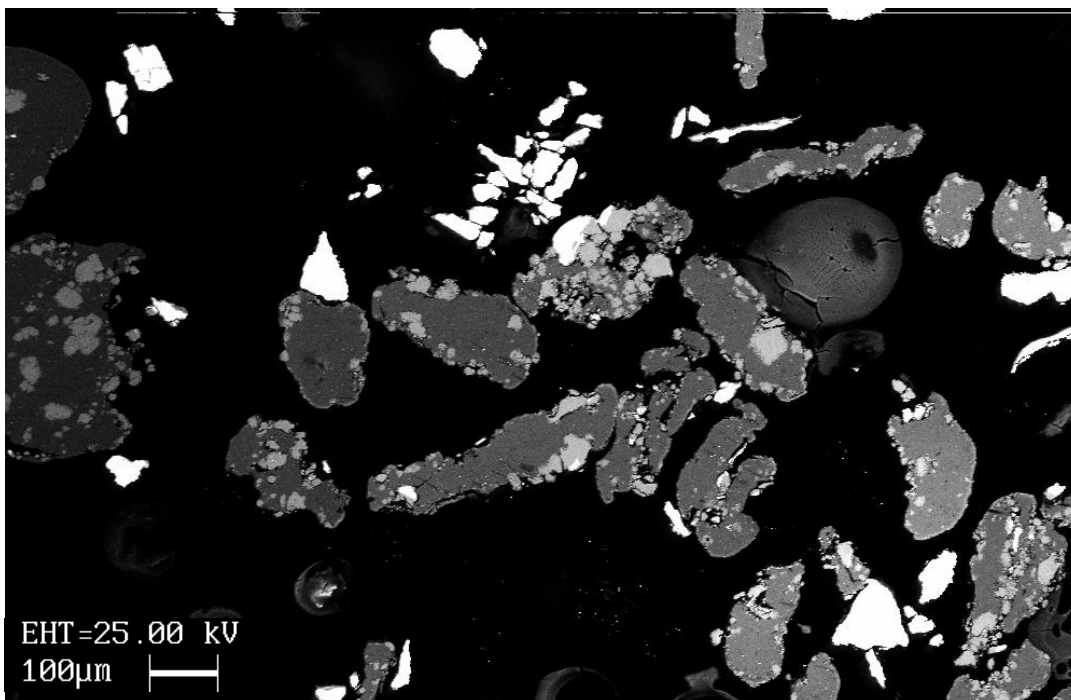


Immagine 3.121: intermetallico campione E4 al SEM.

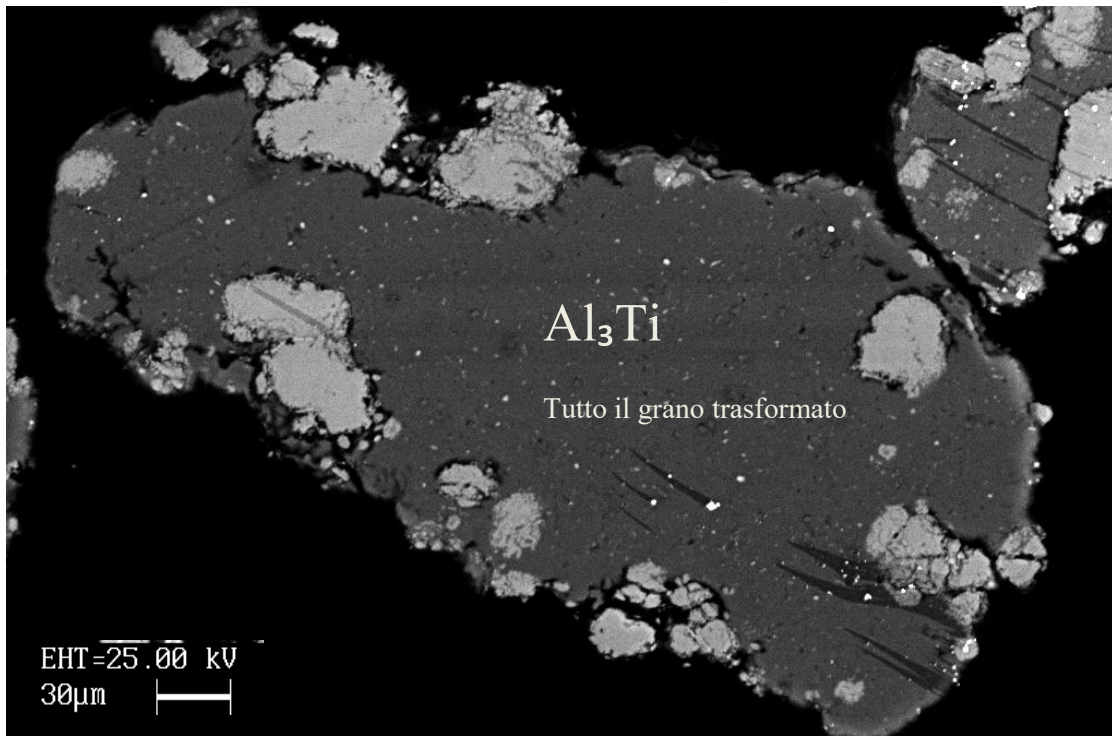


Immagine 3.122: intermetallico campione E4. Analisi quantitativa 77,29 % Al 22,71 % Ti.

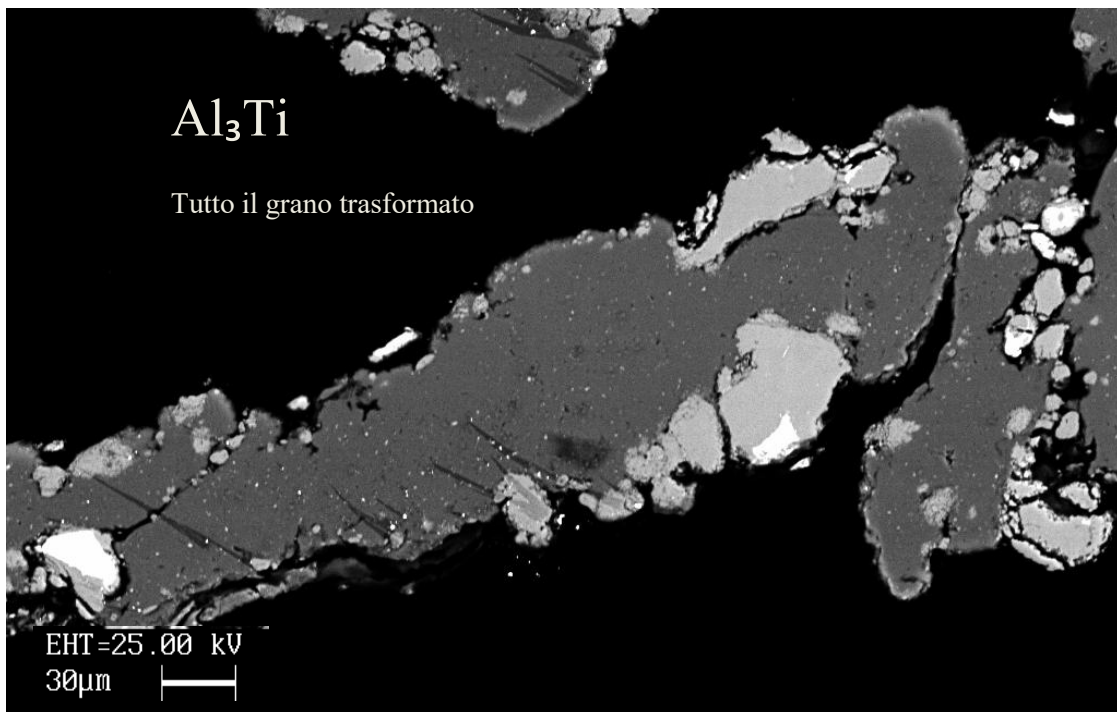


Immagine 3.123: intermetallico campione E4. Analisi quantitativa 77,41 % Al 22,59 % Ti.

## CAMPIONE F4 (36% Al)

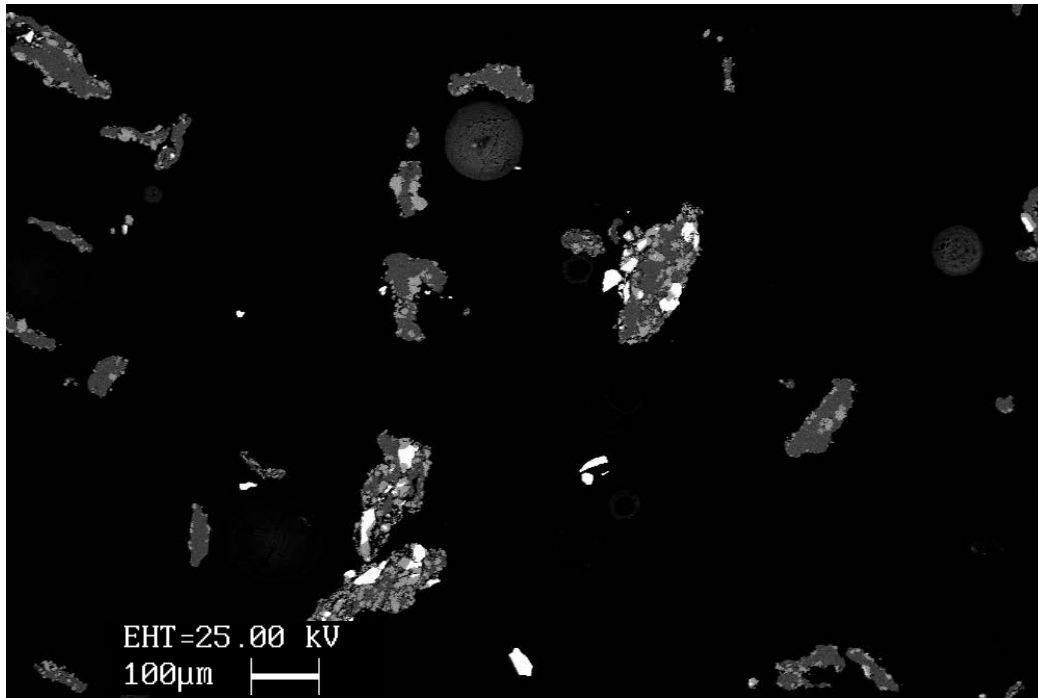


Immagine 3.124: intermetallico campione F4 al SEM.

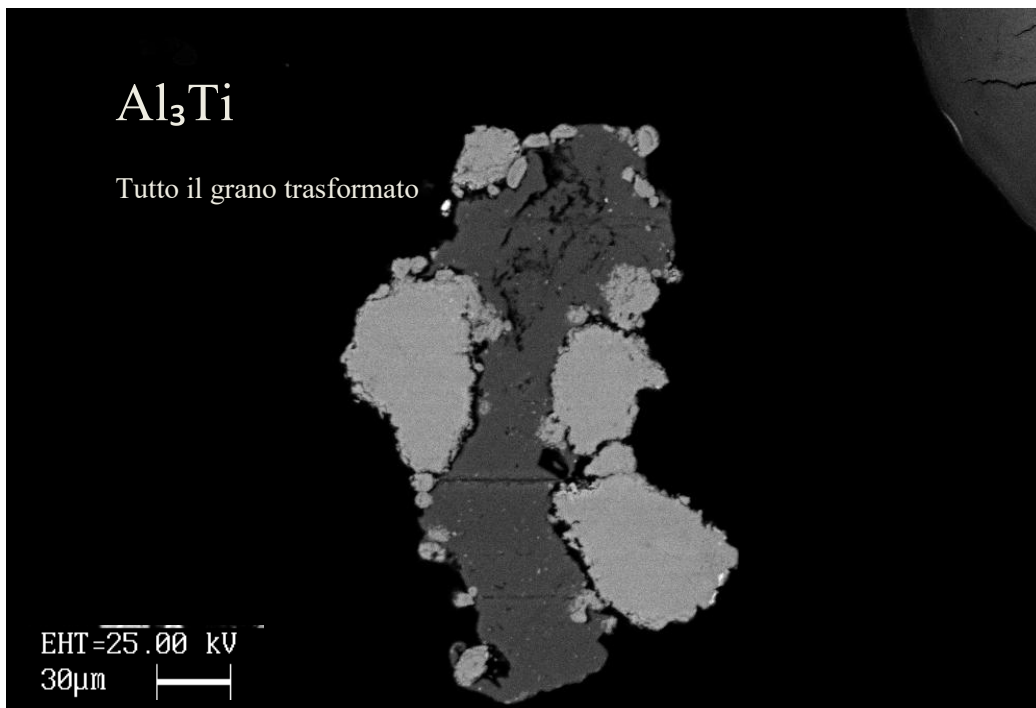


Immagine 3.125: intermetallico campione F4. Analisi quantitativa 74,96 % Al 25,04 % Ti.

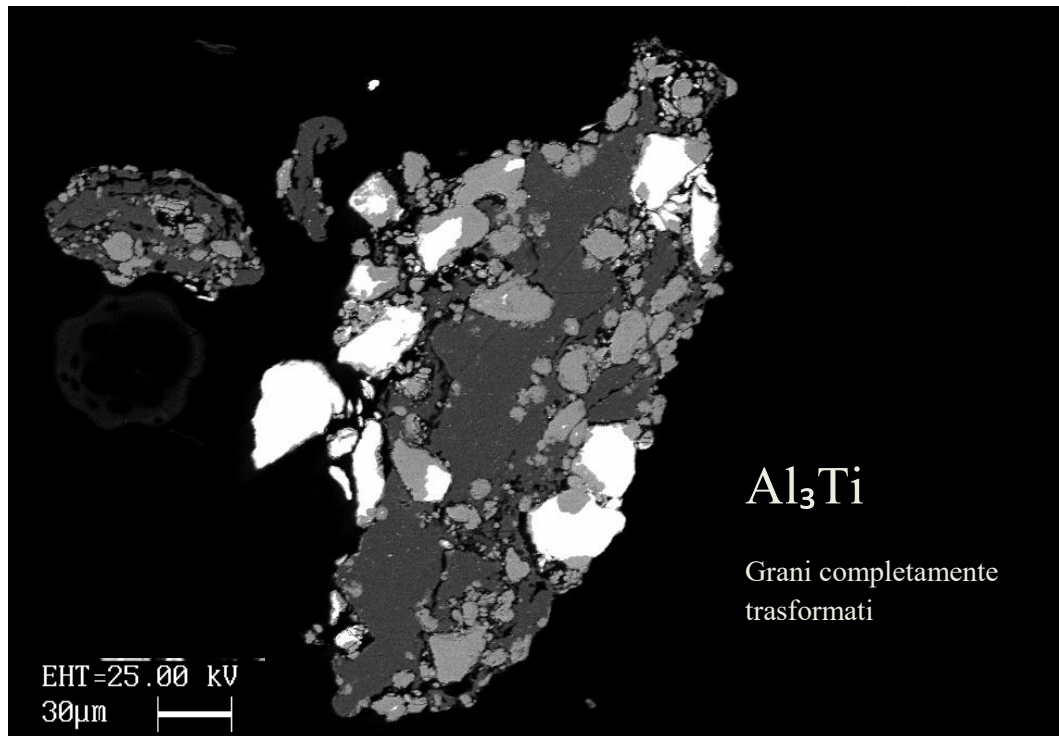


Immagine 3.126: intermetallico campione F4. Analisi quantitativa 74,69 % Al 25,31 % Ti.

### CAMPIONE G4 (50% Al)

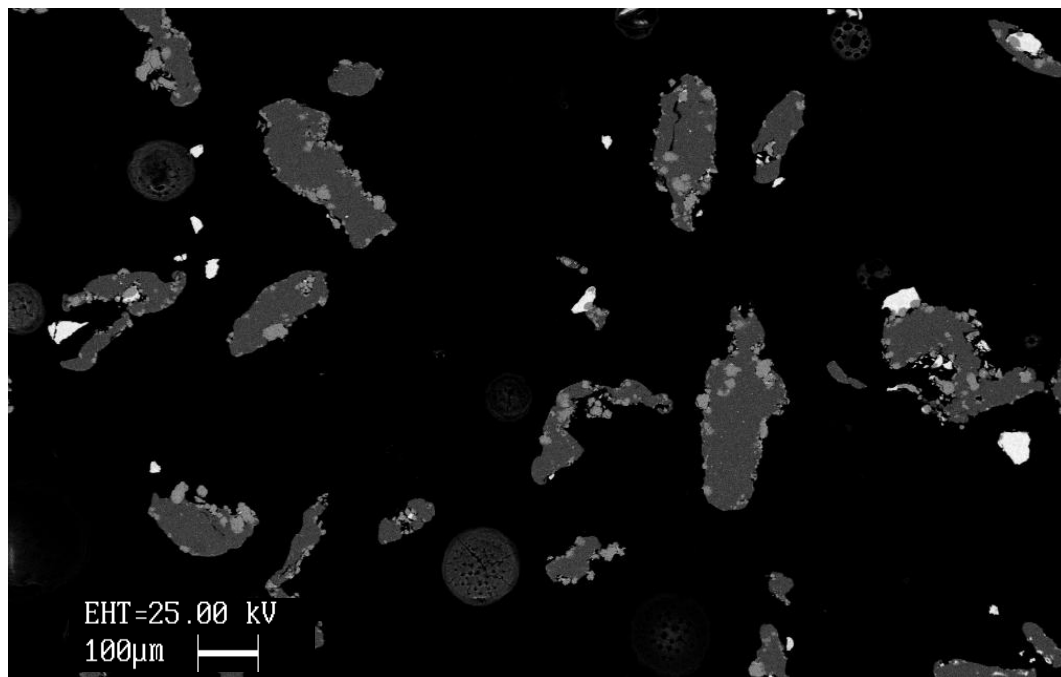


Immagine 3.127: intermetallico campione G4 al SEM.

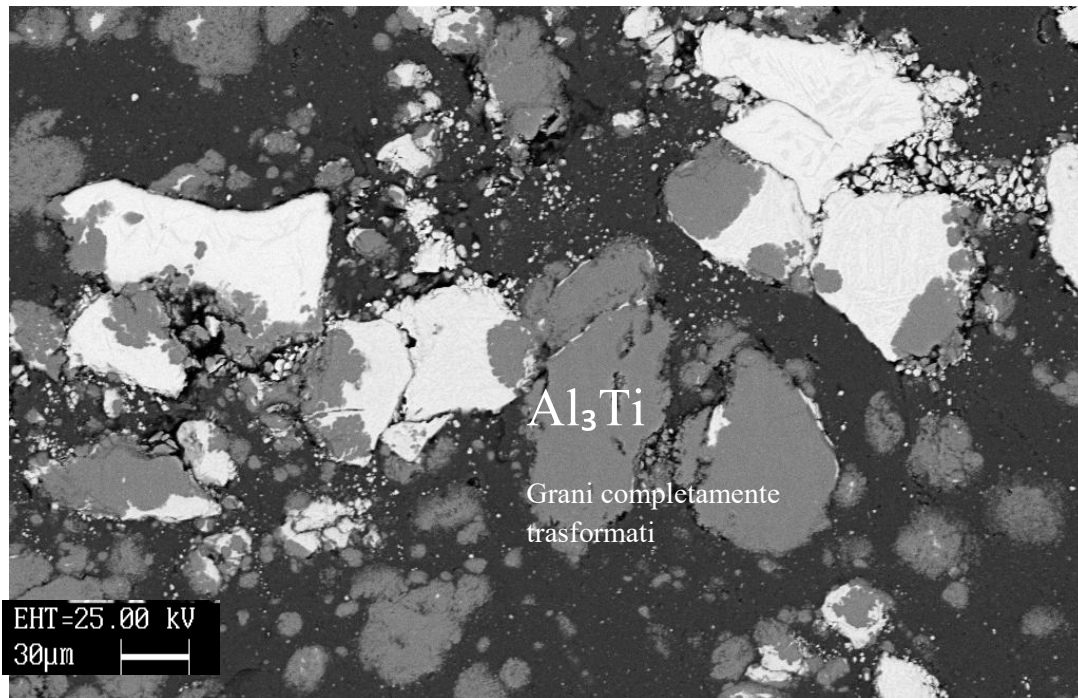


Immagine 3.128: intermetallico campione G4. Analisi quantitativa 76,90 % Al 23,10 % Ti.

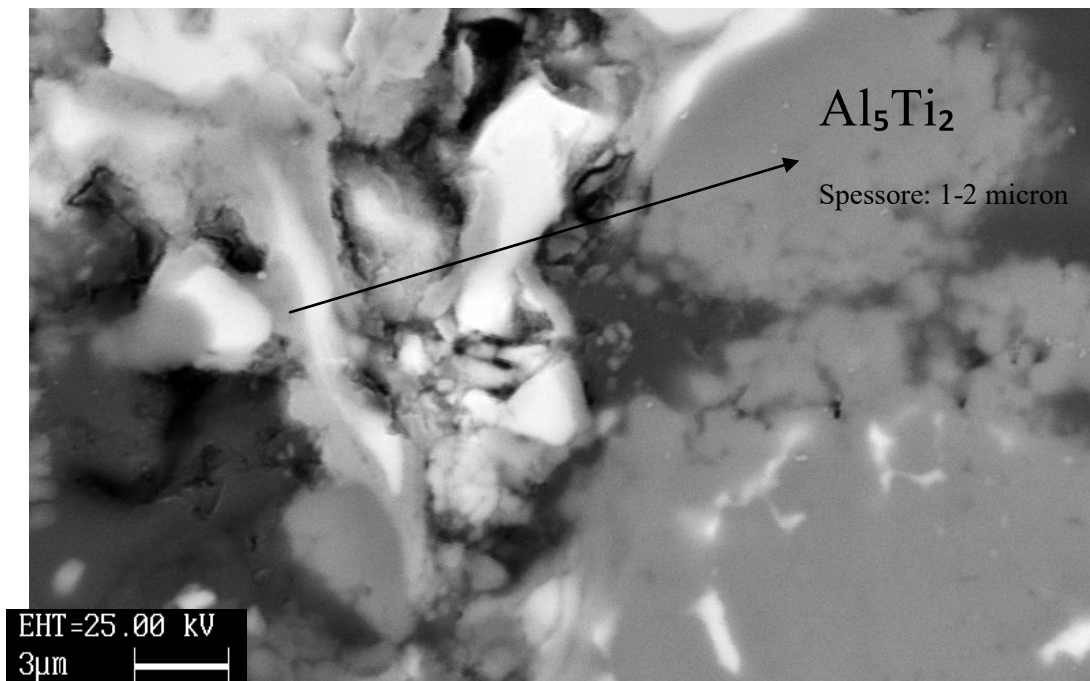


Immagine 3.129: intermetallico campione G4. Analisi quantitativa 69,21 % Al 30,79 % Ti.

## CAMPIONE H4 (36% Al)

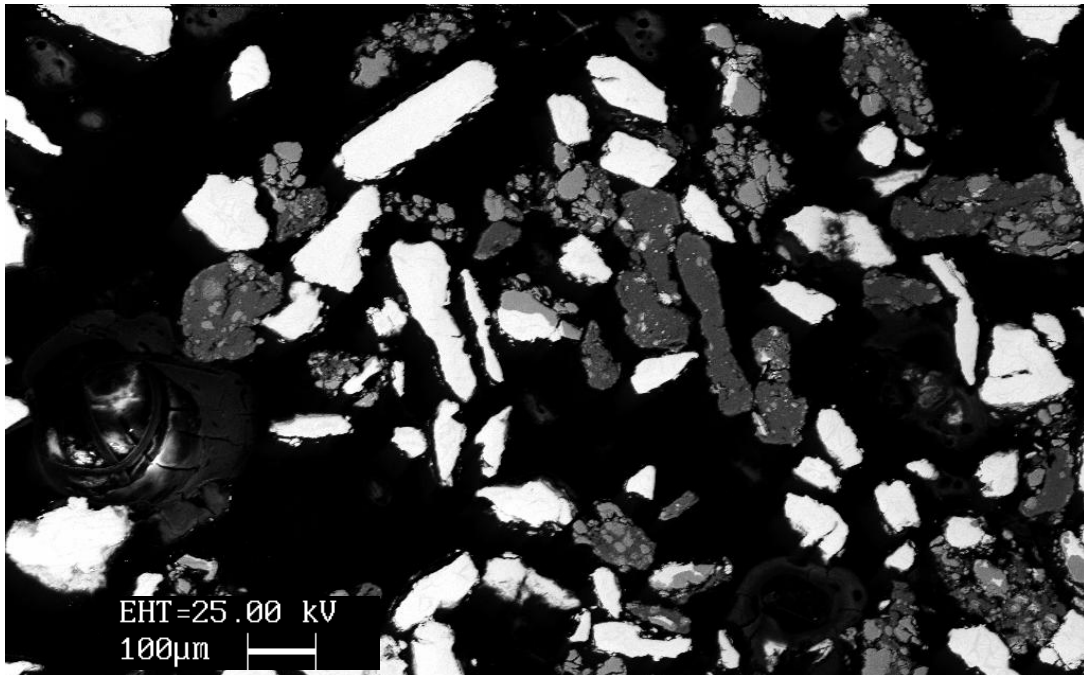


Immagine 3.130: intermetallico campione H4 al SEM.

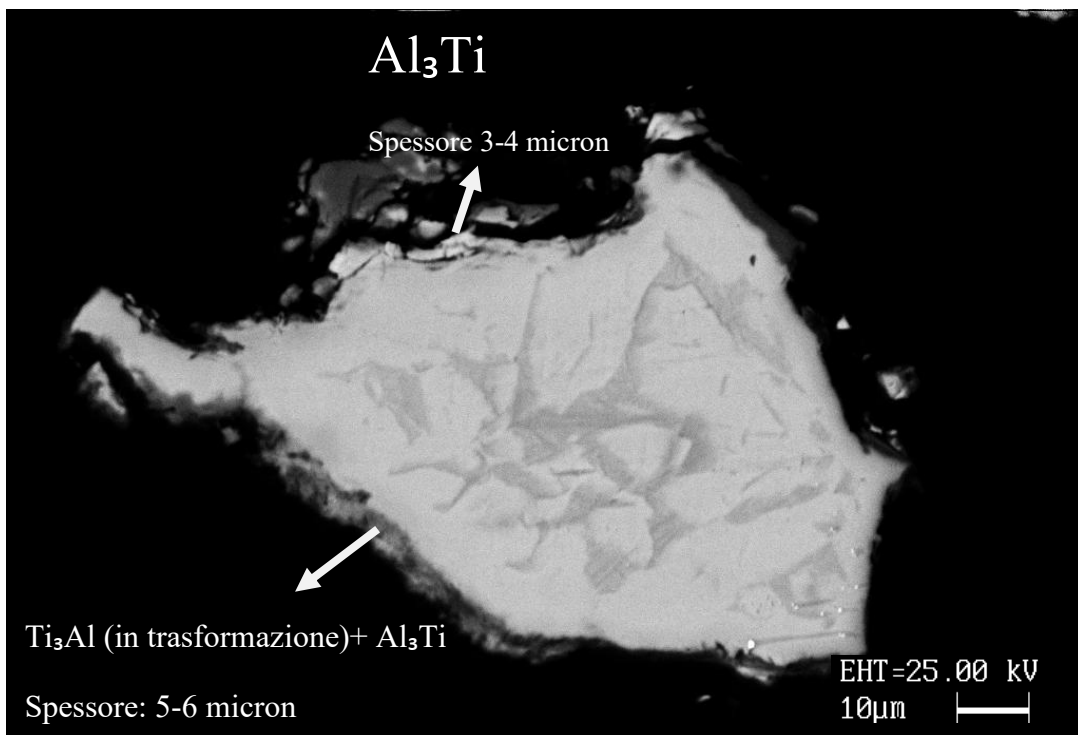


Immagine 3.131: intermetallico campione H4. Analisi quantitativa 76,90 % Al 23,10 % Ti.

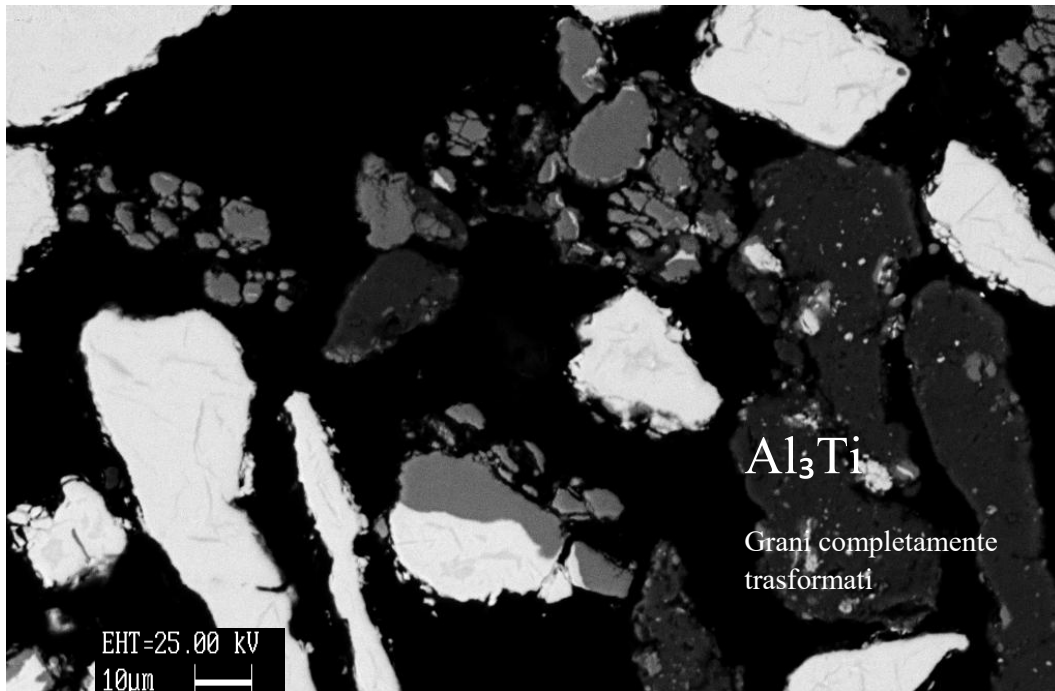


Immagine 3.132: intermetallico campione H4. Analisi quantitativa 76,90 % Al 23,10 % Ti.



## 3.2 Discussione ed elaborazione dei risultati

I risultati ottenuti sono stati esaminati dal punto di vista termodinamico, e un'attenzione particolare è stata rivolta all'influenza di alcuni parametri, tra cui: tempo di macinazione, temperatura di trattamento, tempo di trattamento e composizione delle polveri.

Tabella 3.2: risultati degli intermetalli emersi delle varie prove effettuate.

CAMPIONE	%Ti	%Al	t mac. (h)	trattamento termico	intermetallici (sem-eds)
A	34	66	3	nessuno	$Al_3Ti$ ( 2-3 micron)
A1	34	66	3	6 ore a 500 <sup>0</sup> C	$Al_3Ti$ (1-4 micron)
A2	34	66	3	10 ore a 500 <sup>0</sup> C	$Al_3Ti$ , $Al_2Ti$ , $AlTi$ (3-7 micron)
A3	34	66	3	6 ore a 600 <sup>0</sup> C	$Al_3Ti$ (6-15 micron)
A4	34	66	3	10 ore a 600 <sup>0</sup> C	$Al_5Ti_2$ (1 micron), $Al_3Ti$ (20 micron)
B	34	66	1,5	nessuno	nessuno evidente
B1	34	66	1,5	6 ore a 500 <sup>0</sup> C	nessuno evidente
B2	34	66	1,5	10 ore a 500 <sup>0</sup> C	
B3	34	66	1,5	6 ore a 600 <sup>0</sup> C	
B4	34	66	1,5	10 ore a 600 <sup>0</sup> C	
C	50	50	3	nessuno	nessuno evidente
C1	50	50	3	6 ore a 500 <sup>0</sup> C	$Al_2Ti$ , $Al_3Ti$ , $AlTi$ (1-3 micron)
C2	50	50	3	10 ore a 500 <sup>0</sup> C	$AlTi$ , $Ti_3Al$ , $Al_2Ti$ (1-4 micron)
C3	50	50	3	6 ore a 600 <sup>0</sup> C	$Al_3Ti$ (5-10 micron)
C4	50	50	3	10 ore a 600 <sup>0</sup> C	$Al_3Ti$ (15-20 micron )
D	66	34	3	nessuno	$AlTi$ (spessore 2 micron) ?
D1	66	34	3	6 ore a 500 <sup>0</sup> C	$Al_3Ti$ (spessore 3 micron)
D2	66	34	3	10 ore a 500 <sup>0</sup> C	$Al_3Ti$ (spessore 3-4 micron)
D3	66	34	3	6 ore a 600 <sup>0</sup> C	$Al_3Ti$ (5-10 micron), $AlTi$ (2-3 micron)
D4	66	34	3	10 ore a 600 <sup>0</sup> C	$Al_3Ti$ (15-20 micron)

<b>CAMPION E</b>	<b>%Ti</b>	<b>%Al</b>	<b>t mac. (h)</b>	<b>trattamento termico</b>	<b>intermetallici (sem-eds)</b>
E	50	50	4,5	nessuno	<b>AlTi</b> (spessore 1-2 micron)
E1	50	50	4,5	6 ore a 500 <sup>0</sup> C	<b>Ti<sub>3</sub>Al</b> (5 micron), <b>Al<sub>2</sub>Ti</b> ( 3micron), <b>Al<sub>3</sub>Ti</b> (2-9 micron)
E2	50	50	4,5	10 ore a 500 <sup>0</sup> C	<b>AlTi</b> (3-7 micron), <b>Ti<sub>3</sub>Al</b> (5 micron), <b>Al<sub>2</sub>Ti</b> (1 micron)
E3	50	50	4,5	6 ore a 600 <sup>0</sup> C	<b>Al<sub>3</sub>Ti</b> (10-15 micron ), <b>Al<sub>5</sub>Ti<sub>2</sub></b> (3 micron)
E4	50	50	4,5	10 ore a 600 <sup>0</sup> C	<b>Al<sub>3</sub>Ti</b> (grani completamente trasformati )
F	66	34	4,5	nessuno	<b>Ti<sub>3</sub>Al</b> (10 micron), <b>AlTi</b> (2-6 micron)
F1	66	34	4,5	6 ore a 500 <sup>0</sup> C	<b>Al<sub>3</sub>Ti</b> (2 micron)
F2	66	34	4,5	10 ore a 500 <sup>0</sup> C	nessuno evidente
F3	66	34	4,5	6 ore a 600 <sup>0</sup> C	<b>Al<sub>3</sub>Ti</b> (10-15 micron )
F4	66	34	4,5	10 ore a 600 <sup>0</sup> C	<b>Al<sub>3</sub>Ti</b> (grani completamente trasformati )
G	50	50	10	nessuno	<b>Al<sub>3</sub>Ti</b> (1-3 micron), <b>AlTi</b> (1-2 micron)
G1	50	50	10	6 ore a 500 <sup>0</sup> C	<b>AlTi</b> (4 micron), <b>Al<sub>2</sub>Ti</b> (4-6 micron), <b>Ti<sub>3</sub>Al</b> (5-9 micron)
G2	50	50	10	10 ore a 500 <sup>0</sup> C	<b>AlTi</b> (4 micron), <b>Al<sub>2</sub>Ti</b> (4-5 micron), <b>Ti<sub>3</sub>Al</b> (7 micron), <b>Al<sub>3</sub>Ti</b> ( 4 micron)
G3	50	50	10	6 ore a 600 <sup>0</sup> C	<b>Al<sub>3</sub>Ti</b> (> 30 micron )
G4	50	50	10	10 ore a 600 <sup>0</sup> C	<b>Al<sub>3</sub>Ti</b> (grani completamente trasformati )
H	66	34	10	nessuno	<b>Al<sub>3</sub>Ti</b> (2-3 micron), <b>AlTi</b> (1-2 micron)
H1	66	34	10	6 ore a 500 <sup>0</sup> C	<b>Al<sub>3</sub>Ti</b> (5 micron), <b>Al<sub>2</sub>Ti</b> (10 micron), <b>Ti<sub>3</sub>Al</b> (6-20 micron)
H2	66	34	10	10 ore a 500 <sup>0</sup> C	<b>AlTi</b> (3-4 micron), <b>Al<sub>2</sub>Ti</b> (2 micron), <b>Ti<sub>3</sub>Al</b> (6-7 micron)
H3	66	34	10	6 ore a 600 <sup>0</sup> C	<b>Al<sub>3</sub>Ti</b> (> 30 micron )
H4	66	34	10	10 ore a 600 <sup>0</sup> C	<b>Al<sub>3</sub>Ti</b> (grani completamente trasformati )

### 3.2.1 Analisi termodinamica del processo

Anche se il processo di alligazione meccanica non può essere considerato un processo di equilibrio termodinamico, è interessante vedere come questo possa influire sulla termodinamica di reazione degli intermetallici, in condizioni di equilibrio.

In accordo con uno studio effettuato sul sistema Ti-Al (Wagner-Schottky model), sono state calcolate le energie libere di Gibbs per le fasi  $\text{Al}_5\text{Ti}_2$ ,  $\text{Al}_3\text{Ti}$ ,  $\text{Al}_2\text{Ti}$ ,  $\text{AlTi}$  e  $\text{Ti}_3\text{Al}$ . Seguendo questo modello, è stato assunto che questi composti esistono solo al di sopra di una certa composizione e:

- Per la formazione di composti perfettamente ordinati è necessaria la presenza di due sottoreticoli ognuno dei quali occupato da atomi di Al e atomi di Ti.
- La deviazione dalla stechiometria o l'ordine perfetto può essere spiegato dalla presenza di atomi sostituzionali in ognuno dei due sottoreticoli.

composto	$\Delta G_f$ (J/mol)
$\text{Ti}_2\text{Al}_5$	$-40495.4 + 9.52964T$
$\text{TiAl}_3$	$-40349.6 + 10.36525T$
$\text{TiAl}_2$	$-43858.4 + 11.02077T$
$\text{TiAl}$	$-37445.1 + 16.79376T$
$\text{Ti}_3\text{Al}$	$-29633.6 + 6.70801T$

Tabella 3.3:  $\Delta G_f$  (J/mol) del sistema Ti-Al in funzione della temperatura.

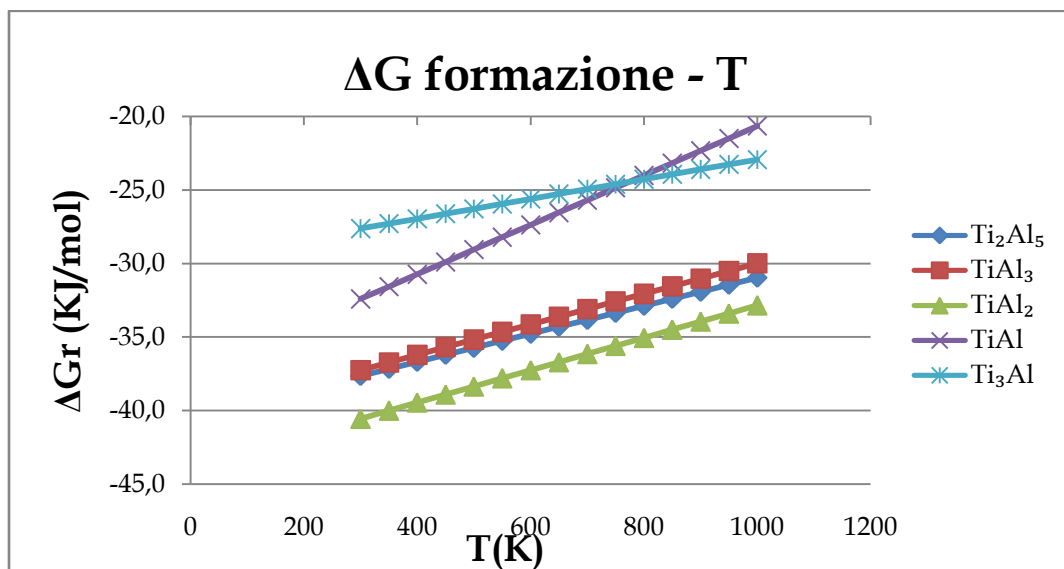


Grafico 3.1:  $\Delta G$  formazione del sistema Ti-Al in funzione della temperatura.

Studi recenti si sono concentrati sulla fase  $Ti_2Al_5$  prodotta direttamente dalla reazione tra  $Ti$  (s) e  $Al$  (s), considerata stabile in un range limitato di temperature attorno ai  $943\text{ }^\circ\text{C}$  e termodinamicamente favorita tra i  $25$  e i  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ , vista la bassa energia libera di formazione. Essa quindi si decompone o reagisce con  $Ti$  e  $Al$  per formare altre fasi intermetalliche. Di sotto sono riportate le reazioni e le rispettive energie libere di Gibbs in funzione della temperatura:

- $Ti_2Al_5$  (s) =  $TiAl_2$  (s) +  $TiAl_3$  (s) (R1)  
 $\Delta r1G$  (J.mol $^{-1}$ ) =  $-9505.8 + 7.816 \times T$ .
- $Ti_2Al_5$  (s) +  $Al$  (fcc) =  $2 TiAl_3$  (s) (R2)  
 $\Delta r2G$  (J.mol $^{-1}$ ) =  $-39329.0 + 16.215 \times T$ .
- $Ti_2Al_5$  (s) +  $1/2 Ti$  (fcc) =  $5/2 TiAl_2$  (s) (R3)  
 $\Delta r3G$  (J.mol $^{-1}$ ) =  $-48571.2 + 15.998 \times T$ .
- $Ti_2Al_5$  (s) +  $3 Ti$  (fcc) =  $5 TiAl$  (s) (R4)  
 $\Delta r4G$  (J.mol $^{-1}$ ) =  $-109589.2 + 101.530 \times T$ .

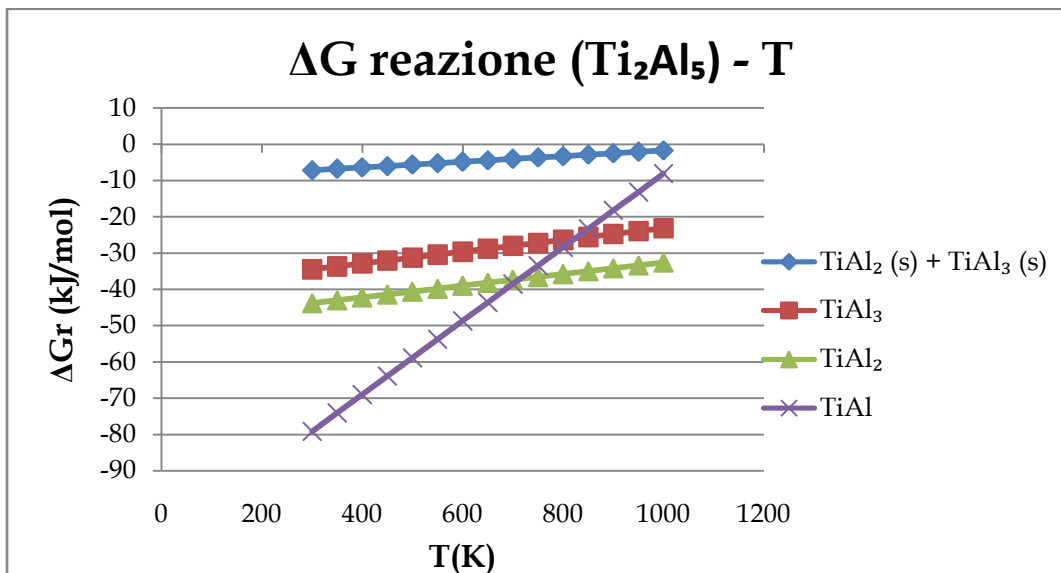


Grafico 3.2:  $\Delta G$  reazione del sistema  $Ti-Al$  partendo dalla fase  $Ti_2Al_5$ .

Dal grafico soprastante si può notare come la fase più stabile dal punto di vista termodinamico a temperatura ambiente (273 K), cioè la temperatura di macinazione, sia AlTi. A temperatura superiori ai 450 °C (circa 700 K), TiAl<sub>3</sub> sarà formato all'interfaccia Ti<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> / Al mentre AlTi e Al<sub>2</sub>Ti si formeranno all'interfaccia Ti<sub>2</sub>Al<sub>5</sub> / Ti. La successiva formazione della fase Ti<sub>3</sub>Al, non ancora menzionata, si formerà dalla seguente reazione:



$$\Delta r5G (\text{J.mol}^{-1}) = -161396,4 + 17,992 \times T.$$

Vista la bassa energia libera di Gibbs, è auspicabile trovare la fase Ti<sub>3</sub>Al nell'intervallo di temperatura compreso tra i 450 e i 900°C.

Studi effettuati a temperature prossime a quella di fusione dell'alluminio (670°C) e superiori ai 700°C dimostrano la presenza della sola fase Al<sub>3</sub>Ti e della fase Al<sub>5</sub>Ti<sub>2</sub>. Altri composti intermetallici più ricchi di Ti sono invece termodinamicamente sfavoriti, inoltre la presenza di fase liquida di Al e la diffusione del Ti favoriscono la nucleazione e l'accrescimento di una fase più ricca di Al, cioè la fase Al<sub>3</sub>Ti.

A 500 °C e 600 °C, temperature di trattamento termico adottate in questo esperimento, vi è la possibilità di trovare contemporaneamente tutte le fasi intermetalliche descritte in precedenza (Al<sub>3</sub>Ti, Al<sub>5</sub>Ti<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>Ti, AlTi e Ti<sub>3</sub>Al), in quanto le energie libere di reazione di Gibbs assumono valori simili entro un certo range.

Nel nostro caso i risultati ottenuti dimostrano questa teoria, in particolare per i campioni trattati a 500 °C.

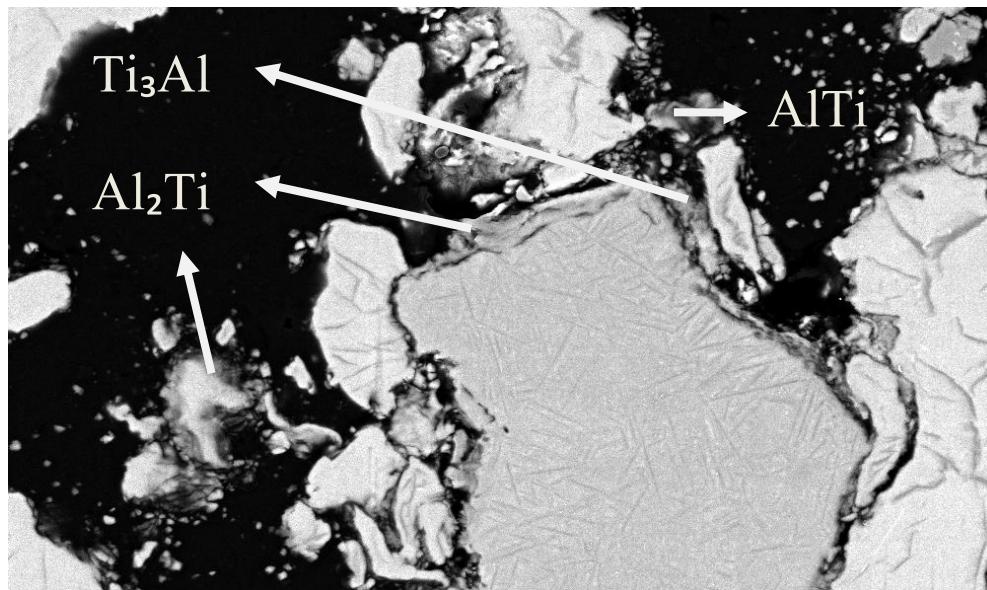


Immagine 3.133: 10 ore macinazione più trattamento termico a 500°C per 10h.

A 600 °C invece, per tempi di 6 e 10 ore, risulta evidente solamente la fase  $\text{Al}_3\text{Ti}$  e in alcuni casi, come evidenziato nella figura sottostante, anche la fase  $\text{Al}_5\text{Ti}_2$  all'interfaccia alluminio-titanio.

Questo si può spiegare dal fatto che a 600 °C ci si trovi vicino alla temperatura di fusione dell'alluminio e che, inoltre, le reazioni esotermiche di formazione degli intermetalli comportino un ulteriore aumento della temperatura, spostando l'equilibrio verso la formazione di intermetalli più ricchi di Al. Da non trascurare l'effetto del tempo di permanenza a 600 °C, dove per tempi più lunghi viene favorita la diffusione dell'alluminio all'interno delle particelle di titanio.

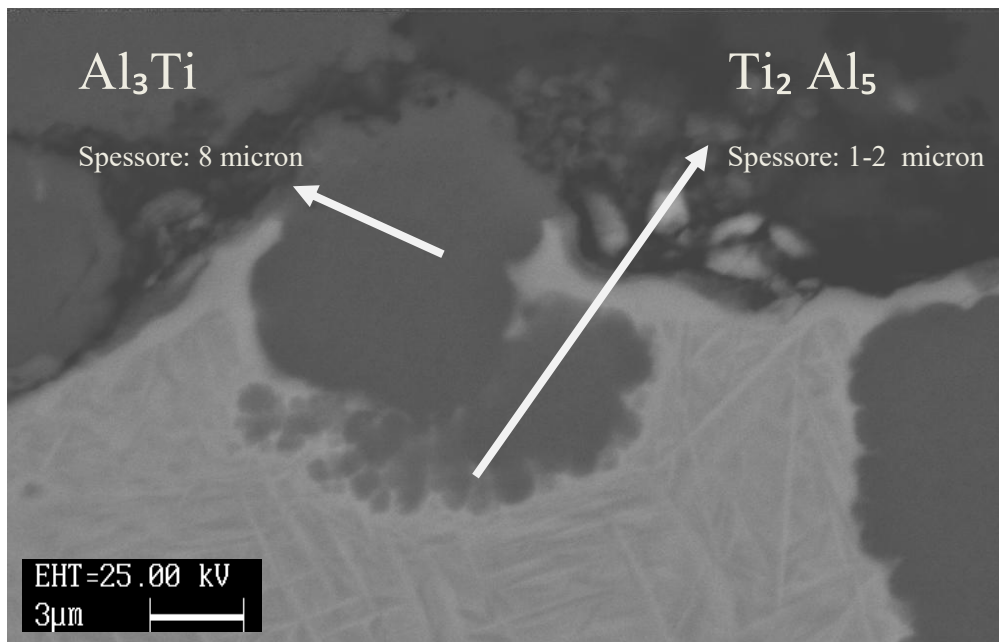


Immagine 3.134: campione A4 a 600 °C per 10h. Fase  $\text{Al}_5\text{Ti}_2$  all'interfaccia Al-Ti formata dalla reazione tra  $\text{Ti (s)}$  e  $\text{Al (s)}$  e fase  $\text{Al}_3\text{Ti}$  formata dalla reazione  $-\text{Ti}_2\text{Al}_5 \text{ (s)} + \text{Al (s)} = 2 \text{TiAl}_3 \text{ (s)}$ ".

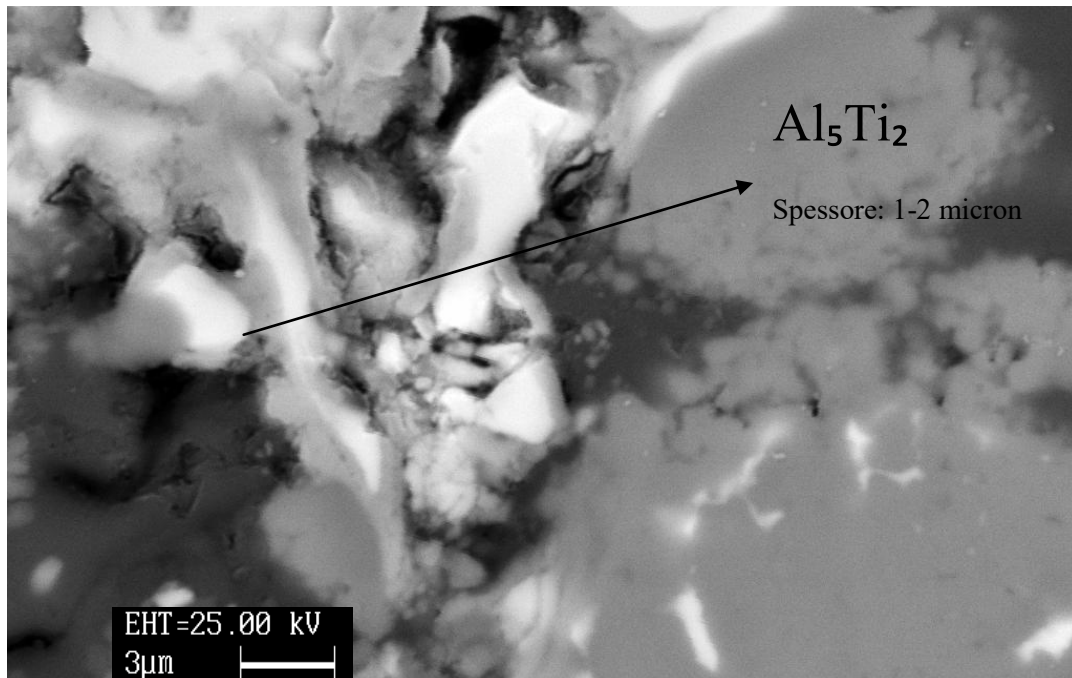


Immagine 3.5: intermetallico campione G4. Fase  $Al_5Ti_2$  all'interfaccia Al-Ti.

### 3.2.1 Influenza dell'alligazione meccanica

CAMPIONE	%Ti	%Al	t mac. (h)	trattamento termico	intermetallici (spessore)
D	66	34	3	nessuno	AlTi (spessore 1 micron)
F	66	34	4,5	nessuno	$Ti_3Al$ (7 micron), AlTi (2-6 micron)
H	66	34	10	nessuno	$Al_3Ti$ (2-3 micron), AlTi (1-2 micron)
C	50	50	3	nessuno	nessuno evidente
E	50	50	4,5	nessuno	AlTi (spessore 1-2 micron)
G	50	50	10	nessuno	$Al_3Ti$ (1-3 micron), AlTi (1-2 micron)

Tabella 3.4: influenza del tempo di macinazione su campioni a 66% Ti e 50% Ti, senza trattamento termico.

Concentrandosi sulla pura alligazione meccanica senza trattamento termico e a composizioni di 66% Ti e 50% Ti, si può notare la presenza più numerosa dell'intermetallico AlTi, come auspicabile dal  $\Delta G$  reazione. Non mancano però intermetallici termodinamicamente più

sfavoriti come  $\text{Al}_3\text{Ti}$ , i quali evidenziano il fatto che l'alligazione meccanica comporti formazione di fasi di non equilibrio dovute a una maggiore energizzazione del sistema. Analizzando lo spessore dell'intermetallico, si nota un lieve aumento all'aumentare del tempo di macina. La composizione iniziale delle polveri sembra invece non avere un'influenza significativa sulla natura della fase prodotta, vedi ad esempio i campioni G ed H che presentano entrambi  $\text{Al}_3\text{Ti}$  e  $\text{AlTi}$ .

Campioni trattati a 3h di macinazione presentano pochi intermetallici e di spessori attorno al micron e, in alcuni casi, come nel campione C, non è stato possibile individuarli.

CAMPIONE	%Ti	%Al	t mac. (h)	trattamento termico	intermetallici (spessore)
C1	50	50	3	6 ore a 500°C	$\text{Al}_2\text{Ti}$ , $\text{Al}_3\text{Ti}$ , $\text{AlTi}$ (1-3 micron)
E1	50	50	4,5	6 ore a 500°C	$\text{Ti}_3\text{Al}$ (5 micron), $\text{Al}_2\text{Ti}$ (3 micron), $\text{Al}_3\text{Ti}$ (2-9 micron)
G1	50	50	10	6 ore a 500°C	$\text{AlTi}$ (4 micron), $\text{Al}_2\text{Ti}$ (4-6 micron), $\text{Ti}_3\text{Al}$ (5-8 micron)

CAMPIONE	%Ti	%Al	t mac. (h)	trattamento termico	intermetallici (sem-eds)
C2	50	50	3	10 ore a 500°C	$\text{AlTi}$ , $\text{Ti}_3\text{Al}$ , $\text{Al}_2\text{Ti}$ (1-4 micron)
E2	50	50	4,5	10 ore a 500°C	$\text{AlTi}$ (3-7 micron), $\text{Ti}_3\text{Al}$ (5 micron), $\text{Al}_2\text{Ti}$ (1 micron)
G2	50	50	10	10 ore a 500°C	$\text{AlTi}$ (4 micron), $\text{Al}_2\text{Ti}$ (4-5 micron), $\text{Ti}_3\text{Al}$ (7 micron), $\text{Al}_3\text{Ti}$ (4 micron)

Tabelle 3.5 e 3.6: influenza del tempo di macinazione su campioni trattati a 500 °C per 6 e 10 ore.

Per trattamenti termici a 500°C per 6 e 10 ore (tabelle 3.5 e 3.6), si nota invece un'influenza più rimarcata del tempo di macinazione sugli spessori degli intermetallici, da 1 a 7 micron di spessore. La composizione delle polveri, come per la pura alligazione meccanica non sembra influire in modo significativo sulla natura dell'intermetallico. Stesso ragionamento si può fare per i campioni trattati a 600 °C, dove l'unica fase stabile presente è  $\text{Al}_3\text{Ti}$  (come enunciato in precedenza nell'analisi termodinamica). In questo caso gli spessori passano da 5-10 micron per 3h di macinazione, fino a 30 micron per 10 ore di macinazione.



CAMPIONE	%Ti	%Al	t mac. (h)	trattamento termico	intermetallici (sem-eds)
C3	50	50	3	6 ore a 600°C	Al <sub>3</sub> Ti (5-10 micron )
E3	50	50	4,5	6 ore a 600°C	Al <sub>3</sub> Ti (10-15 micron ), Al <sub>5</sub> Ti <sub>2</sub> (3 micron)
G3	50	50	10	6 ore a 600°C	Al <sub>3</sub> Ti (> 30 micron )

CAMPIONE	%Ti	%Al	t mac. (h)	trattamento termico	intermetallici (sem-eds)
C4	50	50	3	10 ore a 600°C	Al <sub>3</sub> Ti (15-20 micron )
E4	50	50	4,5	10 ore a 600°C	Al <sub>3</sub> Ti (grani completamente trasformati )
G4	50	50	10	10 ore a 600°C	Al <sub>3</sub> Ti (grani completamente trasformati )

Tabelle 3.7 e 3.8: influenza del tempo di macinazione su campioni trattati a 600 °C per 6 e 10 ore.

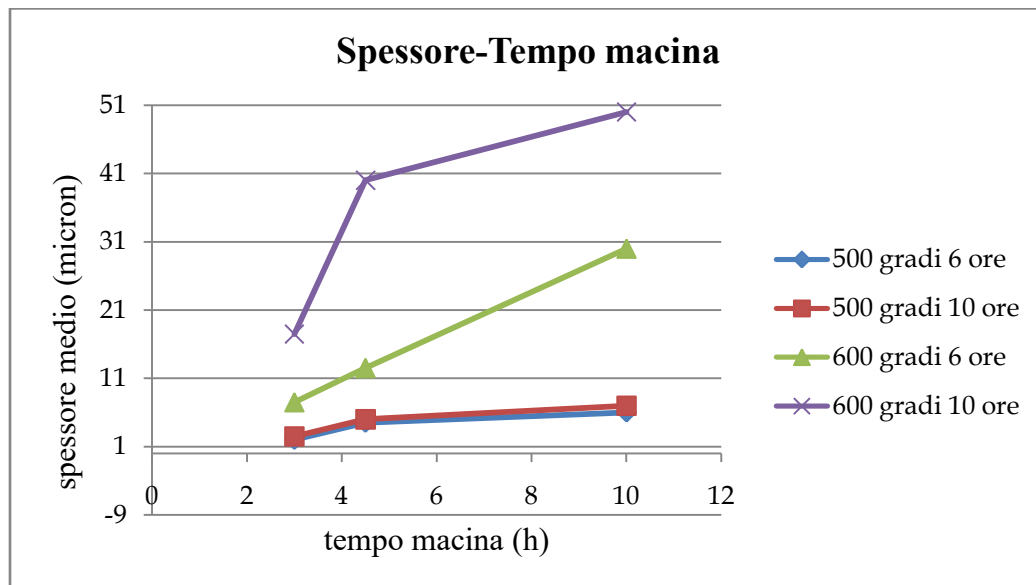


Grafico 3.3: andamento degli spessori in funzione del tempo di macina a trattamenti termici differenti.

Un aspetto interessante, che è emerso nei campioni trattati a 10 ore di macinazione, è invece come può influire la composizione locale, legata all'interfaccia titanio-alluminio, sulla natura dell'intermetallico prodotto.

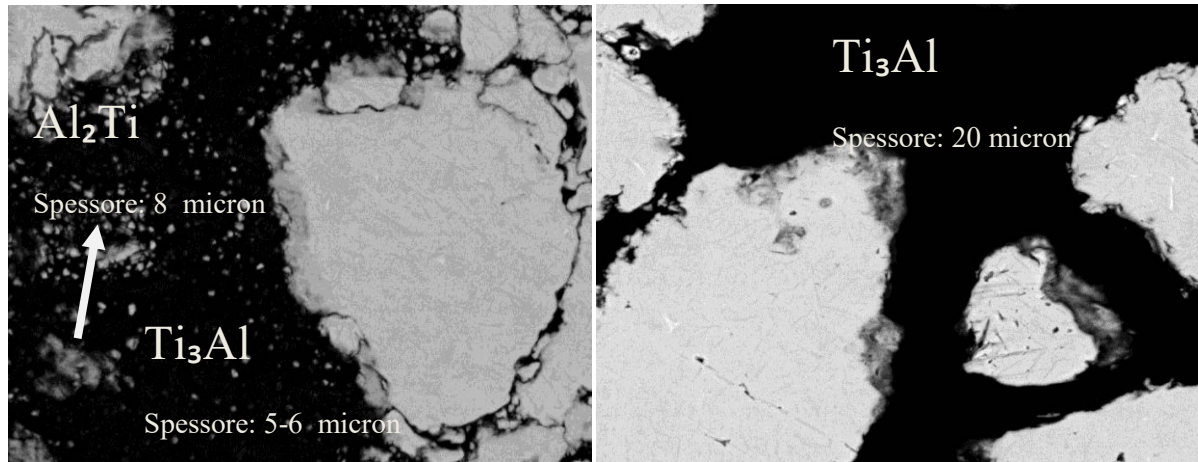


Immagine 3.135: intermetallico campione G1(a sinistra) e H1 (a destra).

Il campione H (66% Ti) presenta una percentuale di titanio maggiore rispetto al campione G (50% Ti), perciò vi è la maggiore possibilità di trovare particelle di titanio isolate o che interagiscono con una bassa percentuale di alluminio. Si crea una configurazione in cui si ha una composizione locale di titanio decisamente maggiore rispetto all'alluminio: la forza motrice e l'energia interna accumulata dal processo di macinazione, seguite da trattamento termico a 500°C per 6 ore, tendono a far reagire completamente l'alluminio formando  $Ti_3Al$ , con spessori molto elevati, anche di 20 micron. Questo non implica che  $Ti_3Al$  si formi solo in presenza di una composizione locale molto bassa di alluminio (vedi campione G1), ma si può affermare che quest'ultima ne determini uno maggiore spessore. Evidentemente in presenza di una interfaccia più ricca di alluminio si formano anche intermetallici più ricchi di Al, come  $Al_3Ti$  e  $Al_2Ti$ , determinando una minore forza motrice per la crescita di  $Ti_3Al$ .

### 3.2.2 Prove di microdurezza

Le prove di microdurezza sono state eseguite sui campioni trattati a 600 gradi per 10 ore e a tempi differenti di macinazione, in quanto gli unici a presentare degli intermetallici individuabili tramite microscopio ottico.

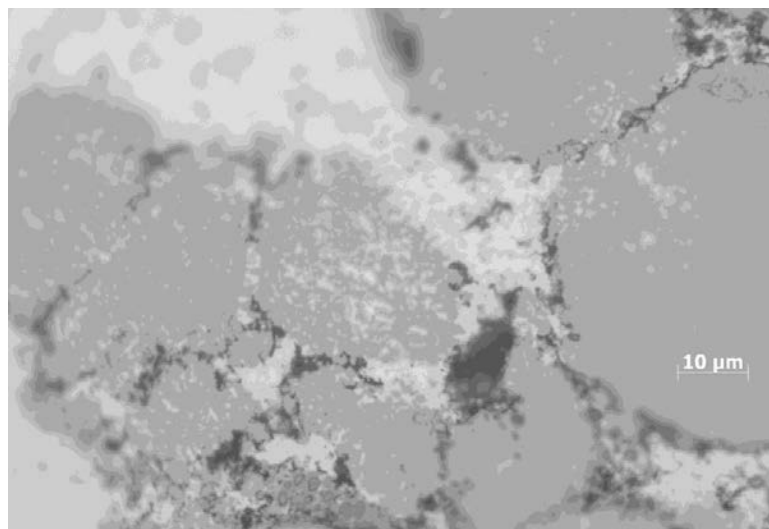


Immagine 3.136: grani trasformati campione A4 al microscopio ottico (1000x).

Tabella 3.9: Prove di microdurezza **campione A4** con peso applicato di 50g.

GRANI DI TITANIO TRASFORMATI (dimensione impronta in micron)	DUREZZA (HV)
16,5	340
15	412
13	549
14	473
14,5	441

Tabella 3.10: Prove di microdurezza **campione E4** con peso applicato di 50g.

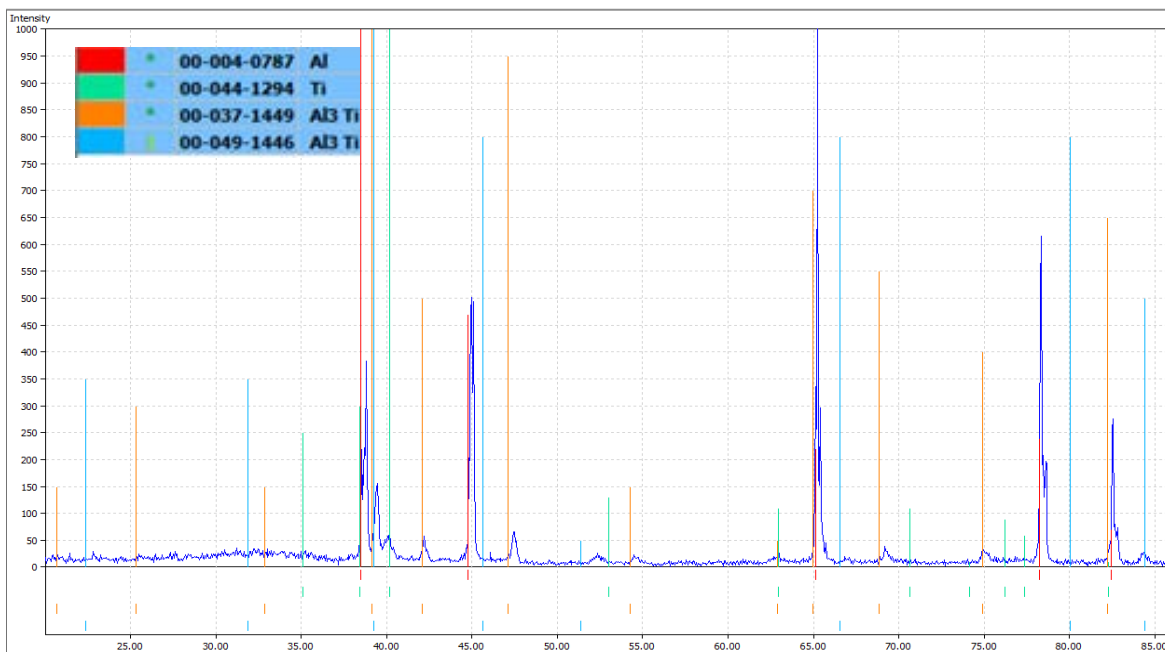
GRANI DI TITANIO TRASFORMATI (dimensione impronta in micron)	DUREZZA (HV)
13	549
17,5	303
14	473
14	473
13	549

Tabella 3.11: Prove di microdurezza **campione G4** con peso applicato di 50g.

GRANI DI TITANIO TRASFORMATI (dimensione impronta in micron)	DUREZZA (HV)
15,5	386
13	549
15	412
13,5	509
13	549

L'analisi di microdurezza è stata effettuata su campioni aventi una microstruttura composta essenzialmente dall'intermetallico  $Al_3Ti$ . I risultati sono molto interessanti ed evidenziano un aumento di durezza significativo, da 232 HV per il titanio puro (corrispondente ad una impronta di 20 micron), fino a 549 HV per la fase intermetallica  $Al_3Ti$ . Da quanto precedentemente enunciato il tempo di macinazione non avrà alcun effetto sul tipo di intermetallico prodotto, perciò si avranno valori di durezza simili per tempi differenti di macinazione.

### 3.2.2 Analisi XRD

Immagine 3.137 : XRD campione G3 con presenza della fase  $Al_3Ti$  (tetragonale e cubica), Ti e Al.

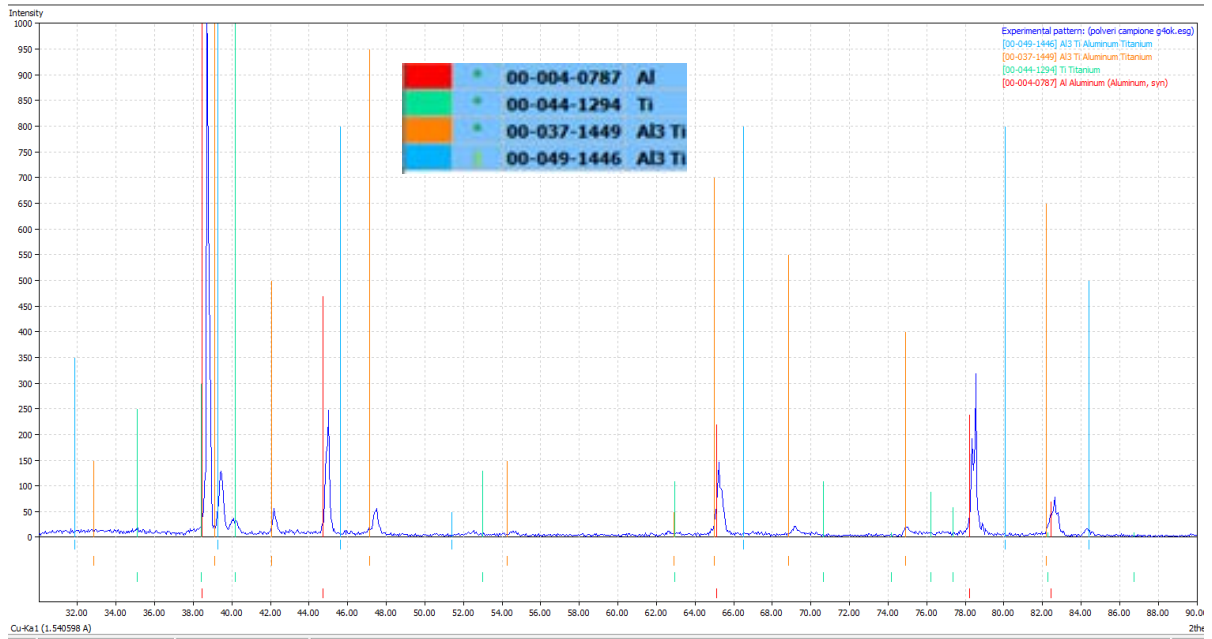


Immagine 3.138: XRD campione G4 con presenza della fase  $Al_3Ti$  (tetragonale e cubica), poco Ti e Al.

$Al_3Ti$  (arancio)

**Published crystallographic data**  
**Space group** I4/mmm (139)  
**Crystal system** tetragonal  
**Cell parameters** a=3.8537 Å c=8.5839 Å  
**Cell volume** 127.48 Å<sup>3</sup>  
**Z** 2

$Al_3Ti$  (azzurro)

**Published crystallographic data**  
**Space group** Pm3m (221)  
**Crystal system** cubic  
**Cell parameters** a=3.972 Å  
**Cell volume** 62.67 Å<sup>3</sup>  
**Z** 1

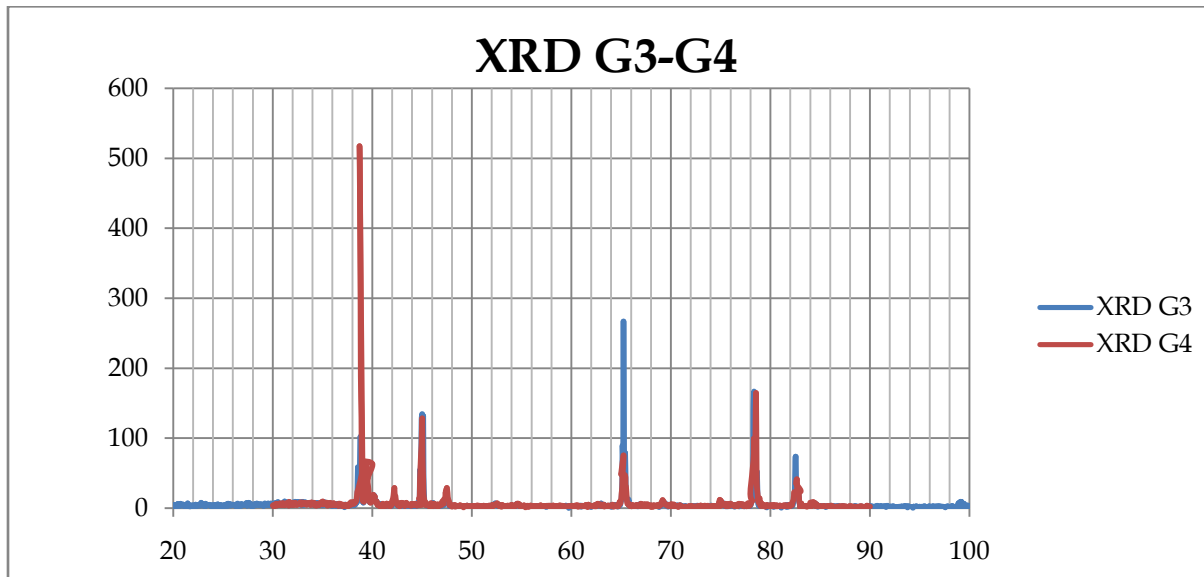


Grafico 3.4: XRD campioni G3 e G4 a confronto.

L'analisi XRD sui campioni G3 e G4 evidenzia la presenza della sola fase intermetallica  $\text{Al}_3\text{Ti}$ , presente nelle due forme: tetragonale e cubica. La forma tetragonale è presente in maggiore quantità rispetto a quella cubica, data l'intensità più rilevante dei picchi. Essa risulta essere quella termodinamicamente più stabile al di sotto della temperatura di fusione dell'alluminio. Altro dato che conferma che il processo segue un trend di equilibrio termodinamico. Nel campione G4 i picchi di intensità della fase  $\text{Al}_3\text{Ti}$  sono più significativi, mentre risulta essere meno evidente la presenza di titanio. Infatti per 600 °C e 10 ore di trattamento si ha una notevole trasformazione dei grani di titanio, con una microstruttura costituita essenzialmente da alluminio e  $\text{Al}_3\text{Ti}$ .

# Conclusioni

In conclusione si possono rilevare diverse considerazioni sull'effetto dell'alligazione meccanica su polveri di Al e Ti e sulle fasi intermetalliche prodotte:

- non vi è alcuna influenza sulla natura dell'intermetallico prodotto per diverse composizioni iniziali delle polveri (34, 50, 66 % Ti), sia dopo macinazione ad alta energia (fino a 10 ore) che per i successivi trattamenti termici.
- Il tempo di macinazione ha un'influenza significativa sull'alligazione delle polveri. Infatti l'alligazione risulta quasi trascurabile al di sotto delle tre ore di macinazione.
- Il tempo di macinazione influisce in maniera determinante sullo spessore dell'intermetallico. Questo fenomeno risulta maggiormente evidente per trattamenti termici a 600 °C per 6 e 10 ore.
- L'analisi termodinamica ha evidenziato una corrispondenza tra le fasi intermetalliche emerse in questa esperienza e le fasi generate in condizioni di equilibrio da reazione di  $Al_5Ti_2$  con Ti(s) e Al (s). Questa considerazione risulta valida per trattamenti termici di 500-600 °C per 6 -10 ore e su campioni macinati fino a 10 ore. A temperatura ambiente invece (T macinazione), l'alligazione meccanica non corrisponde con l'analisi termodinamica, indice che il processo induce un aumento dell'energia interna del sistema con formazione di fasi termodinamicamente sfavorite.
- Le prove di microdurezza effettuate sulla fase  $Al_3Ti$  hanno evidenziato una tra le tante potenzialità che hanno questi composti. Infatti si nota come la durezza passi da valori di 232 HV, per le particelle di titanio puro, fino a 549 HV per il composto intermetallico.





# Riferimenti bibliografici

1. C. Suryanarayana: "Mechanical alloying and milling", progress in Materials Science 46 (2001).
2. A. Skolakova, et al.: "Kinetic and thermodynamic description of intermediary phases formation in Ti-Al system during reactive sintering", Materials Chemistry and Physics 230 (2019) 122–130.
3. J.Mackowiak: "The nature and the growth of interaction layers formed during the reaction between solid titanium and liquid aluminium", J Less-Common Met 1 (1959) 456-466.
4. S. P. Kiselev, E. V. Zhironov: "Molecular-dynamics simulation of the synthesis of intermetallic Ti-Al", Volume 49 (June 2014) 106-114.
5. U.R. Kattner, J.-C. Lin, and Y.A Chang: "Thermodynamic Assessment and Calculation of the Ti-Al System", volume 23A 2081-2089
6. Kwangjae Park, Dasom Kim, Kyungju Kim, Seungchan Cho: "Behavior of Intermetallic Compounds of Al-Ti Composite Manufactured by Spark Plasma Sintering", (2019) 1-14
7. Martelli, N. Burgio, M. Magini, F. Padella, E. Paradiso: "Mechanical alloying of the Ti-Al system", Journal of materials science 26 (1990) 6190-6196.
8. V.L. Kvanin, N.T. Balikhina, S.G. Vadchenko, I.P. Borovinskaya, A.E. Sychev: "Preparation of  $\gamma$ -TiAl intermetallic compounds through self-propagating high-temperature synthesis and compaction", Inorg. Mater. 44 (2008) 1194–1198.
9. B.P. Bewlay, S. Nag, A. Suzuki, M.J. Weimer: "TiAl alloys in commercial aircraft engines", Mater. A. T. High. Temp. 33 (2016) 549–559.
10. K. Hashimoto, M. Kimura, R. Suyama: "Alloy design of gamma titanium aluminide, intermetallic compound", Nippon Steel Tech. Rep. 62 (1994) 98–103.
11. V.I. Vershinnikov, I.P. Borovinskaya: "Fine TiAl and NiAl powders by SHS with a reduction stage", Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 18 (2009) 97–101.
12. T. Noda: "Application of cast gamma TiAl for automobiles", Intermetallics 6 (1998) 709–713.

13. F. Zhang, S.L. Chen, Y.A. Chang, U.R. Kattner: "A thermodynamic description of the Ti-Al system", *Intermetallics* 5 (1997) 471–482.
14. D. Lee, M.L. Santella, I.M. Anderson, G.M. Pharr: "Thermal aging effects on the microstructure and short-term oxidation behavior of a cast Ni<sub>3</sub>Al alloy", *Intermetallics* 13 (2005) 187–196.
15. X.W. Li, H.F. Sun, W.B. Fang, Y.F. Ding: "Structure and morphology of Ti-Al composite powders treated by mechanical alloying", *T Nonferr Metal Soc* 21 (2011) 338–341.
16. W.Y. Yang, G.C. Weatherly: "A study of combustion synthesis of Ti-Al intermetallic compounds", *J. Mater. Sci.* 31 (1996) 3707–3713.
17. Y. Ma, Q. Fan, J. Zhang, J. Shi, G. Xiao, M. Gu: "Microstructural evolution during self-propagating high-temperature synthesis of Ti-Al system", *J. Wuhan Univ. Technol.* 23 (2008) 381–385.
18. T. Wang, Y. Lu, M. Zhu, J. Zhang, S. Ji: "DSC research on critical temperature in thermal explosion synthesis reaction  $Ti + 3Al \rightarrow TiAl_3$ ", *J. Therm. Anal. Calorim.* 67 (2002) 605–611.
19. F.J.J. Van Loo, G.D. Rieck: "Diffusion in the titanium-aluminium system—I. Interdiffusion between solid Al and Ti or Ti-Al alloys", *Acta Metall.* 21 (1973) 61–71.
20. A. Školáková, P. Salvetr, P. Novák, D. Vojtěch: "Formation of Ti-Al phases during SHS process", *Acta Phys. Pol., A* 134 (2018) 743–747.
21. Dimiduk, D.M.: "Gamma titanium aluminide alloys—an assessment within the competition of aerospace structural materials". *Mater. Sci. Eng. A* **1999**, 263, 281–288. *Materials* **2019**, 12, 331–344.
22. Long, M.; Rack, H.J. "Titanium alloys in total joint replacement—a materials science perspective". *Biomaterials* **1998**, 19, 1621–1639.
23. Mohandas, T.; Banerjee, D.; Rao, V.V.K. "Observations on impact toughness of electron beam welds of an  $\alpha + \beta$  titanium alloy". *Mater. Sci. Eng. A* **1998**, 254, 147–154.
24. Ryu, J.R.; Moon, K.I.; Lee, K.S. "Microstructure and mechanical properties of nanocrystalline Al-Ti alloys consolidated by plasma activated sintering." *J. Alloy. Compd.* **2000**, 296, 157–165.

25. Nagae, T.; Saji, S.; Yanagimoto, T.; Nose, M.; Yokota, M. –Preparation of functionally graded materials by pulse current pressure sintering of ball milled Al-50 at% Ti powder”. Mater. Trans. JIM **2000**, 41, 457–460.
26. Imayev, R.M.; Kaibyshev, O.A.; Salishchev, G.A. –Mechanical behaviour of fine grained TiAl intermetallic compound—I. Superplasticity”. Acta Metall. Mater. **1992**, 40, 581–587.
27. Pope, D.P.” High temperature ordered intermetallic alloys”. MRS Proc. **1986**, 81, 3.
28. Milman, Y.V.; Miracle, D.B.; Chugunova, S.I.; Voskoboinik, I.V.; Korzhova, N.P.; Legkaya, T.N.; Podrezov, Y.N. –Mechanical behaviour of Al<sub>3</sub>Ti intermetallic and L12 phases on its basis”. Intermetallics **2001**, 9, 839–845.

SITI WEB:

- (<http://www.ing.unitn.it>)
- <https://cordis.europa.eu>
- (<http://www.sciencedirect.it>)