

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE
CORSO DI LAUREA MAGISTRALE IN INGEGNERIA DEI MATERIALI

Tesi di Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali

**STUDIO DI UNA SOLUZIONE PER LA MISURA
DELLA TEMPERATURA IN FORNI A NORMA
AMS 2750E, PER IL TRATTAMENTO TERMICO DI
LEGHE DA IMPIEGARE NEL SETTORE
AEROSPAZIALE**

Relatore: Prof. Manuele Dabalà
Relatore aziendale: Dino Mariani

Laureando: Alessandro Novello
Matricola 1085078

ANNO ACCADEMICO 2015-2016

**A chi mi è stato vicino
in questo lungo percorso**

Riassunto

Il presente elaborato è finalizzato alla identificazione di soluzioni coerenti con la normativa AMS 2750 E per la misura della temperatura nei forni destinati ai trattamenti termici di leghe metalliche da utilizzare nell'ambito aereo spaziale.

Sono state individuate e studiate le caratteristiche di processo e, con l'ausilio di software di selezione e test sulle componenti più critiche, sono state ingegnerizzate due possibili soluzioni.

Indice

Introduzione.....	11
Capitolo 1 – Il contesto.....	15
1.1 STORIOGRAFIA.....	15
1.2 ANALISI DI MERCATO.....	16
1.3 LA NORMATIVA.....	19
1.3.1 Sensori.....	20
1.3.2 Disposizioni per le attrezzature.....	22
1.3.3 SAT.....	23
1.3.4 TUS.....	24
Capitolo 2 – Metalli per il settore aeronautico.....	29
2.1 INTRODUZIONE.....	29
2.2 IL TITANIO.....	30
2.3 DALLE LEGHE ALLA LEGA.....	33
2.3.1 Il caso particolare.....	34
2.3.2 Fasi e strutture.....	35
2.3.3 Trattamenti termici.....	37
Capitolo 3 – Il forno.....	39
3.1 INTRODUZIONE.....	39
3.2 TIPOLOGIE.....	40
3.3 IL CASO DI STUDIO.....	42
3.4 I REFRATTARI.....	43
3.5 GLI ISOLANTI.....	47
3.6 L'ATMOSFERA.....	48
3.7 STUDIO SULLA TRASMISSIONE DEL CALORE.....	52
3.7.1 Generalità.....	52
3.7.2 Equazione unidimensionale di diffusione.....	54
3.7.3 Resistenza di contatto.....	56
3.7.4 Profilo termico.....	56

Capitolo 4 – Il termoelemento.....	61
4.1 INTRODUZIONE.....	61
4.2 LA TERMOCOPPIA.....	64
4.2.1 Tipologie normate.....	69
4.2.2 Disomogeneità.....	72
4.2.3 Calibrazione.....	73
4.2.4 Decalibrazione.....	75
4.2.5 Fabbricazione.....	75
4.2.6 Installazione.....	79
4.3 LA SCELTA DEL TERMOELEMENTO.....	81
4.3.1 Metalli base.....	81
4.3.1.1 Generalità tipo K.....	81
4.3.1.2 Problematiche.....	84
4.3.1.3 Test.....	91
4.3.1.4 L'alternativa.....	95
4.3.1.5 Il tipo N.....	98
4.3.2 Metalli nobili.....	103
4.3.2.1 Resistenza chimica.....	104
4.3.2.2 Trattamenti termici.....	108
Capitolo 5 – Il pozzetto termometrico.....	111
5.1 INTRODUZIONE.....	111
5.2 SHOCK E DIFFUSIVITÀ TERMICA.....	112
5.3 RESISTENZA ALLA FRATTURA.....	114
5.4 LA SELEZIONE.....	116
5.4.1 Carburo di silicio e nitruro di silicio.....	118
5.4.2 Nitruro di alluminio.....	128
5.4.3 Allumina.....	129
5.4.4 Haynes 230.....	131
Capitolo 6 – La giunzione.....	135
6.1 IL PROBLEMA.....	135
6.2 LE SOLUZIONI.....	137
CONCLUSIONI.....	143
APPENDICE.....	147
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	153
Ringraziamenti	

Introduzione

Questa tesi tratta di un tema che ha fatto la storia dell'uomo: la temperatura e la sua misura.

Gli uomini, a partire dalle loro origini, si sono ingegnati ad imparare a e gestire il fuoco ed il calore, finalizzandone l'impiego in diverse attività, necessarie alla sussistenza della specie.

Per raggiungere i propri scopi, l'uomo, ha avuto, nel corso del tempo, la necessità di realizzare degli strumenti di misura, per ottimizzare l'utilizzo della energia termica in funzione dei risultati attesi dal suo impiego.

La prima parte della presente relazione fornirà su un breve excursus sulla storia della termometria, con particolare riferimento a quella relativa ai termoelementi.

In ambito industriale, e non solo, la temperatura rappresenta uno dei principali parametri sottoposti al controllo ed alla misurazione, al punto tale che i sensori di temperatura rappresentano la fetta più grossa nel mercato dei sensori di controllo di processo, spartendosi con quelli di pressione, i flussostati, i controlli di livello ed i sensori di prossimità.

(cfr. Frost & Sullivan 2000).

Nonostante la crisi globale che investe il mercato mondiale in questi ultimi anni, il controllo e la misura della temperatura, presentano ancora ottime opportunità di crescita in tutte le realtà produttive e non solo a livello delle economie emergenti.

Una gestione accorta della temperatura nei processi produttivi, oggi, è, anche, un problema cruciale per i paesi che hanno firmato il trattato di Kyoto; per rimanere dentro i parametri si deve controllare, in modo preciso e puntuale, ogni aspetto del processo in modo da eliminare quanto più possibile gli sprechi, siano essi energetici/termici oppure di prodotto. Inoltre, a causa di una concorrenza spietata, le aziende che vogliono rimanere sul mercato, devono investire continuamente in soluzioni in grado di innalzare sempre di più l'asticella della qualità dei loro prodotti. Proprio per garantire tale qualità, sono sorte, nel tempo, numerose agenzie riconosciute a livello locale o globale che, con lo scopo di standardizzare le numerose offerte di prodotti, hanno generato una importante mole di normative comprendenti anche la regolamentazione dei processi produttivi e non solo, quindi, le caratteristiche del prodotto finale.

Ed è in quest'ottica che viene sviluppato questo lavoro di tesi, svolto presso uno dei leader mondiali nella produzione di sistemi termometrici industriali (e di sensori per l'industria del processo in generale), Endress + Hauser Italia S.p.a.

Lo scopo finale è lo studio di una soluzione di misura della temperatura che permetta al costruttore di un forno, destinato al trattamento termico di materiali per il settore aerospaziale, di ottenere la certificazione di conformità alla norma AMS 2750E, prodotta dalla SAE International.

Il presente elaborato si articola in sei capitoli principali.

Nel primo capitolo, dopo il breve excursus storiografico, verrà motivata la ragione per cui si è deciso di focalizzare l'attenzione su questa particolare tipologia di sensori. A seguire, sarà presentata la normativa, vigente ed applicabile, enucleando ed esponendo, gli aspetti più attinenti a questo progetto.

Nel capitolo successivo, verrà trattato, in modo generale, il tipo di materiali impiegati nel settore aerospaziale, i trattamenti termici a cui gli stessi vengono sottoposti, arrivando ad individuare, anche sulla base di quello che rende disponibile il mercato, le soluzioni ritenute più idonee agli scopi di progetto.

Nel terzo capitolo verrà definita una tipologia di forno che, in base ai suggerimenti ricevuti in azienda sia "idealmente" impiegabile e, pertanto, ne verrà fornita una descrizione dettagliata.

A seguire, nel quarto capitolo, in funzione dei parametri di processo descritti in precedenza, verranno determinati e proposti due termoelementi dai costi e dalle prestazioni differenti, che, dimensionati in accordo alle prescrizioni specifiche della normativa vigente ed applicabile, possano individuare e risolvere anche eventuali problemi applicativi che i sensori, attualmente in produzione, potrebbero presentare.

Nel capitolo che segue, verranno ingegnerizzate due tipologie di pozzetto termometrico, applicando gli stessi criteri utilizzati per i termoelementi.

Nell'ultimo capitolo verranno presentate e descritte alcune soluzioni finalizzate alla risoluzione di problemi che si potrebbero, potenzialmente, riscontrare, in conseguenza all'utilizzo dell'attuale tecnologia per giuntare pozzetto ceramico e manicotto metallico.

Alla fine dell'elaborato verrà presentata una sintesi delle due soluzioni individuate, sempre in accordo con la normativa vigente ed applicabile.

Endress + Hauser Italia S.p.a. è l'azienda presso la quale è stata svolta l'esperienza.

Come già esposto, è una multinazionale leader mondiale nella strumentazione di misura per l'industria del processo, e copre tutte le principali applicazioni per le misure ed il controllo di livello, portata, pressione, temperatura e analisi di liquidi e gas.

La sua origine è datata nell'anno 1953, a Lörrach, Germania, grazie al sodalizio di Georg H. Endress, un ingegnere svizzero e Ludwig Hauser un funzionario di banca tedesco.

Il giovane ingegnere aveva intravisto le opportunità che offriva la nuova tecnologia elettronica, applicata, inizialmente, alla misura del livello. Fino ad allora, i valori dovevano essere misurati e letti manualmente.

La sinergia con il banchiere esperto, ha consentito lo sviluppo di un approccio attento al business e ha guidato l'azienda in modo sicuro attraverso i suoi primi anni.

Nel 1955 venne depositato il primo brevetto presso lo Swiss Confederate Office, mentre nel 1957 la società viene rinominata con il nome di Endress+Hauser.

Georg H. Endress ha guidato la società per quattro decenni. Georg H. Endress ha guidato la società per quattro decenni. Nel corso di questi anni, Endress+Hauser ha acquisito ed inglobato altre aziende produttrici di strumenti di misura per il processo industriale, sviluppando una gamma di prodotti metrologici ed una competenza tale da farle assumere il rilevante ruolo che oggi occupa nel mercato mondiale.

Nel 1974 nasce la filiale italiana con sede a Milano, una società tra l'ing. G.H. Endress e l'ing A. Magri.

Endress+Hauser ha filiali in tutti i sei continenti e, ad oggi, il Gruppo impiega oltre 13.000 dipendenti nella produzione, nelle vendite e nei servizi.

In Italia, l'azienda conta 180 dipendenti, ed il suo quartier generale è a Cernusco sul Naviglio (MI). Nello stabilimento produttivo ex-Sicestherm, a Pessano con Bornago si sviluppa la progettazione e la realizzazione di sensori per la misura della temperatura per tutto il Gruppo. In questo contesto operano circa 190 dipendenti.

Capitolo 1

Il contesto

La temperatura è una definizione che indica una condizione fisica della materia, come la massa, la dimensione e il tempo.

Con la misura della temperatura si determina lo stato termodinamico del sistema preso in esame, cioè lo stato vibrazionale delle molecole e degli atomi costituenti il sistema.

È una proprietà scalare, descritta da un numero e dalla sua unità di misura.

1.1 Storiografia

Sin dall'antichità si cercava di dare un significato alla sensazione fisiologica di caldo e di freddo, mentre i primi tentativi di ottenere una misurazione quantitativa, si devono a Galileo tra il 1592 e il 1603.

Lo strumento, messo a punto da Galileo, consisteva in un bulbo in vetro, contenente aria, e connesso ad un lungo tubo immerso in un liquido colorato. Dopo un riscaldamento preliminare dell'aria contenuta nel bulbo, il successivo raffreddamento faceva risalire parte del liquido colorato lungo il tubo e, la colonna di liquido formatasi, saliva o scendeva in funzione della temperatura dell'ambiente, assorbita dall'aria nel bulbo; tuttavia, l'influenza della pressione atmosferica, rendeva la misurazione piuttosto approssimativa. Inoltre non era presente nessuna forma di graduazione, perciò si parlava di "termoscopio".

Successivamente si capì che al fine di avere una misura che fosse esente da influenze dovute alla pressione atmosferica era importante sigillare gli strumenti, graduarli e il gas utilizzato, venne sostituito da un liquido che a sua volta impose l'utilizzo di tubi più sottili a causa del minore coefficiente di dilatazione termica.

Questo tipo di strumento fu inventato dal Gran Duca di Toscana, Ferdinando II nel 1654 e, come fluido, venne usato lo "spirito del vino" cioè l'alcol etilico.

Nel 1650 l'Accademia fiorentina delle Scienze propose la sua versione di termometro che consisteva in un tubo avvolto a spirale, chiuso alle due estremità, graduato ma senza indicazioni numeriche. Provò anche a passare dall'alcol al mercurio ma senza successo, visto il basso coefficiente di dilatazione di questo metallo.

Col tempo iniziò a farsi sentire l'esigenza di standardizzare i termometri esistenti all'epoca mediante l'utilizzo di punti fissi di calibrazione, per cercare di rendere più confrontabili le misure.

Inizialmente si usava un solo punto di calibrazione, il resto (numero di suddivisioni e distanza) era completamente arbitrario. Il primo tentativo di standardizzare e calibrare i termometri fu fatto nel 1663 a Londra. Tra i vari tentativi di stabilire due punti fissi entro cui calibrare gli strumenti, una proposta, fu fatta nel 1669, da H. Fabri da Leida il quale suggeriva di utilizzare come punti fissi la temperatura della neve e della giornata più calda d'estate. Più tardi C. Rinaldi da Padova propose di utilizzare il punto di fusione del ghiaccio e la temperatura di ebollizione dell'acqua, mentre nello stesso anno, lo scienziato inglese E. Halley applicò il mercurio come liquido di riempimento.

Tra la fine del diciassettesimo secolo e agli inizi del diciottesimo, Rømer, un termometrista danese, propose la sua scala, con lo zero tarato sulla giornata più fredda dell'inverno, mentre la temperatura normale del corpo umano la associò al 24° grado. In questo modo la temperatura di ebollizione dell'acqua risultava essere a circa il 50°- 55° grado di questa scala inusuale, pensata per l'uso meteorologico dei termometri dell'epoca.

Un'ulteriore pietra miliare nella termometria è stata stabilita da D. G. Fahrenheit di Danzica (ora la città di Gdańsk in Polonia) che visitò il laboratorio di Rømer poco dopo che quest'ultimo proponesse la sua scala. Propose come punto di zero, la temperatura alla quale una miscela di acqua e sale congela e, come secondo punto di taratura, la temperatura del sangue, fissandola al punto di 96 °F.

Nel 1740 Anders Celsius di Uppsala in Svezia ideò una scala indicando con 0 al punto di formazione del vapore acqueo e con 100 al punto di congelamento dell'acqua.

Alcuni anni più tardi, dopo la sua morte, la scala fu invertita da Linneo e diventò la scala che conosciamo tutt'ora. L'adozione del nome "grado Celsius" al posto di "grado centigrado" si deve alla necessità di evitare confusione con altri tipi di scale graduate da zero a cento.

L'attuale definizione di "scala Celsius" stabilisce come valore 0,01°C il punto triplo dell'acqua e un grado come 1/273,16 della differenza di temperatura tra il punto triplo dell'acqua e lo zero assoluto.

1.2 Analisi di mercato

Il mercato dei sensori di misura della temperatura si divide in cinque segmenti³⁸:

- S. a semiconduttore - produce un output proporzionale alla temperatura assoluta basata sulla differenza di temperatura tra due giunzioni *pn*. Il volume d'affari è stimato in oltre 200 mln di dollari, e l'impiego di questi dispositivi è principalmente nell'industria dell'elettronica di consumo.

- S. ad infrarossi - rileva la temperatura attraverso la misura dell'intensità della radiazione nel campo dell'infrarosso di un oggetto. La quota di mercato si aggira attorno ai 300,6 mln di dollari.
- S. a termo resistenza (RTD) - correla il cambio di resistenza di un metallo alla sua temperatura. La sua quota di mercato è di 360 mln di dollari, circa, e si stima essere in significativa crescita a causa dell'aumento della domanda nell'industria del food & beverage, dovuta anche alla necessità per le aziende di rientrare nella normativa ISO 9000.
- S. a termistore - misura la temperatura attraverso la significativa variazione della resistenza. La sua quota di mercato è la più elevata, oltre 700 mln di dollari, e questo è il tipo di sensore elettronico più utilizzato a causa della sua affidabilità e del suo costo irrisorio.
- S. a termocoppia - rileva la temperatura attraverso una differenza di potenziale, dell'ordine dei mV, che si genera nella giunzione tra due metalli diversi. Il giro d'affari si stima essere attorno ai 315,6 mln di dollari, e questa è una delle più semplici tecnologie per la misurazione della temperatura. È stata anche una delle prime ad essere applicata in ambito industriale.

Per la misurazione delle alte temperature (sopra i 600 °C) gli infrarossi (chiamati anche pirometri) si contendono, insieme alle termocoppie, il mercato. Il vantaggio indubbio che la tecnologia IR può offrire al mondo industriale, è la possibilità di ottenere una misurazione senza dover entrare a contatto con il processo e quindi senza il rischio di contaminarlo. Le temperature alle quali, questi dispositivi, possono essere impiegati, vanno da 40 °C fino a 4000 °C, e, normalmente, vengono impiegati nel campo più alto di temperatura, grazie al fatto che possono essere messi a distanza di sicurezza senza l'utilizzo di complicati sistemi di protezione. Gli utenti finali sono principalmente le industrie metallurgiche, chimiche, petrolchimiche, alimentari, dei semiconduttori e del vetro. Il costo piuttosto alto, li rende una scelta obbligata per chi deve misurare temperature molto alte oppure ha problemi di inquinamento del prodotto. A temperature più basse la competizione con le termocoppie le vede sfavorite, infatti il costo medio dei termoelementi arriva ad essere di uno o addirittura due ordini di grandezza più piccolo rispetto quello dei pirometri. Il volume di vendite delle termocoppie risulta nettamente superiore e sebbene il mercato tenda ad essere abbastanza saturo, la domanda rimarrà in lieve crescita³⁸. Tipiche industrie che ne fanno utilizzo sono quelle metallurgiche, chimiche, petrolchimiche, alimentari e dei semiconduttori. Il loro livello di precisione inoltre risulta essere comparabile con quello dei pirometri, tuttavia sebbene la tecnologia sia molto più semplice, il loro uso è complesso e bisogna sempre tenere presente che ci sono numerose variabili che potrebbero concorrere per dare una lettura errata.

Nel campo del trattamento termico dei metalli non si arriva a temperature tali da non essere gestibili da una semplice termocoppia, di conseguenza risulta anti-economico investire nella tecnologia degli infrarossi.

1.3 La normativa

La norma AMS (Aerospace Material Specification) 2750 revisione E che sostituisce la revisione D, è uscita nel 2012, con lo scopo di coprire le specifiche pirometriche delle attrezzature per il trattamento termico. Comprende in particolare i sensori di temperatura, la strumentazione, gli apparecchi per il trattamento, i test di precisione del sistema (System Accuracy Tests) e i rilevamenti per l'uniformità della temperatura (Temperature Uniformity Surveys) in modo da assicurare che i materiali grezzi siano lavorati in accordo con le specifiche applicabili (come quelle emesse da altri enti certificatori).

La norma consta di otto capitoli, di cui si dà un brevemente cenno:

- **Scopo.** In questo capitolo viene dichiarato il fine del documento.
- **Documentazione valida.** Vengono elencate le pubblicazioni ASTM che sono complementari a questa, come i test standard per la calibrazione delle termocoppie attraverso il metodo comparativo. Vengono inoltre date le definizioni dei termini utilizzati nel corso di tutto il documento.
- **Requisiti tecnici.** Vengono stilati tutti i requisiti per ogni attrezzatura che partecipa al trattamento termico, dalle tempistiche di calibrazione e di test, alle caratteristiche di omogeneità della temperatura del forno. Di questo capitolo vedremo nel dettaglio gli aspetti che sono più attinenti agli argomenti trattati.
- **Disposizioni per il controllo della qualità.** Vengono stabilite le regole per la assicurazione della qualità del processo, come le responsabilità, le azioni da intraprendere in caso di guasti e le tavole delle specifiche tecniche come quelle relative ai termoelementi.
- **La preparazione per la consegna.**
- **I riconoscimenti.**
- **I rigetti.**
- **Le note.**

1.3.1 Sensori

Le specifiche tecniche iniziano trattando le caratteristiche richieste dai sensori di temperatura.

Nella tabella che segue vengono specificati, per destinazione d'uso, la tipologia di sensore impiegabile (metallo base e, o metallo nobile), l'intervallo di calibrazione, il tipo di sensore da utilizzare per fare la calibrazione e l'errore massimo ammesso.

Sensore	Tipo di sensore	Uso	Calibrazione		Massimo errore permesso
			Periodo	Contro	
Standard di riferimento	A metallo nobile R od S	Calibrazione dello standard primario	5 anni	NIST/ Standard di riferimento ¹	Nessuno
Standard primario ²	A metallo nobile R od S	Calibrazione dello standard secondario	3 anni	Standard di riferimento	± 1.0 °F (± 0.6 °C) or $\pm 0.1\%$
Standard secondario ³	Metallo base o tipo R o S	Calibrazione dei sensori	Dopo il primo uso. Ricalibrazione dopo 2 anni R & S; dopo 1 anno metallo base	Standard primario	Metallo base: ± 2 °F (± 1.1 °C) or $\pm 0.4\%$ Metallo nobile: ± 1.5 °F (± 1.0 °C) or $\pm 0.25\%$
	Tipo B		2 anni		± 1.0 °F (± 0.6 °C) or $\pm 0.5\%$,
TUS ⁴	Metallo base o tipo B, R o S	Temperature Uniformity Survey	Dopo il primo uso. Ricalibrazione 6 mesi – Tipi B, R ed S 3 mesi – metalli base Tipi E & K non permessi	Standard primario o secondario	± 4 °F (± 2.2 °C) or $\pm 0.75\%$
SAT ⁵	Metallo base o tipo B, R o S	System accuracy tests		Standard primario o secondario	Metallo base ± 2 °F (± 1.1 °C) or $\pm 0.4\%$; Metallo nobile ± 1.5 °F (± 1.0 °C) or $\pm 0.25\%$ – oppure – $\pm 0.25\%$, Tipo R & S; $\pm 0.50\%$, Tipo B
Controllo, registrazione e monitoraggio	Metallo base o tipo B, R o S	Installazione nell'apparato	Dopo il primo uso.	Standard primario o secondario	Classe 1&2: ± 2 °F (± 1.1 °C) or $\pm 0.4\%$ Classe 3 to 6: ± 4 °F (± 2.2 °C) or $\pm 0.75\%$
Carico	Metallo base o tipo B, R o S	Rilevazione delle temperature del carico	Dopo il primo uso. Ricalibrazione: 6 mesi - Tipi B, R, & S non permessi – altri metalli base	Standard primario o secondario	± 4 °F (± 2.2 °C) or $\pm 0.75\%$

Tab. 1 Destinazione d'uso e tempi di ricalibrazione dei sensori impiegabili.

Note

1. Standard di riferimento. Uno standard di riferimento che è stato calibrato come richiesto nella tabella o in modo pertinente con le norme nazionali (nel caso degli U.S.A. calibrato secondo le regole del NIST).
2. Standard primario. Sensore che viene calibrato (secondo la normativa ASTM E 220) a partire dallo standard di riferimento, usato per calibrare lo standard secondario oppure direttamente i sensori di processo.
3. Standard secondario. Sensore calibrato direttamente contro lo standard primario, utilizzato per la calibrazione dei sensori di processo.
4. Temperature Uniformity Survey (TUS). Un test o una serie di test dove sensori e strumenti da campo sono utilizzati per misurare la variazione di temperatura all'interno della zona di lavoro del forno prima e dopo la stabilizzazione termica. Per zona di lavoro si intende quella parte del forno strettamente correlata al volume occupabile dai pezzi da lavorare, secondo la definizione data dalla normativa "la porzione definita di un volume del forno dove la variazione della temperatura è conforme alle tolleranze di uniformità richieste".
5. System Accuracy Test (SAT). È un confronto in loco del sensore e della strumentazione di controllo della fornace, viene eseguito per verificare la precisione del sensore.

Il tipo di termocoppie usabili sono quelle elencate nella successiva tabella, oppure altri tipi che posseggono un'accuratezza uguale o migliore. La normativa inoltre distingue i sensori definiti come "dispositivi progettati per rilevare o misurare la temperatura" riferendosi ai meri termoelementi (senza trasmettitore), dagli strumenti (digitali) definiti come "uno strumento che visualizza le misurazioni di processo in un formato di visualizzazione digitale".

Tipo	Termocoppia		
	Composizione dell'elemento positivo (in % ponderale)	Composizione dell'elemento negativo (in % ponderale)	Codice dei colori per l'elemento
J	Fe	55Cu/45Ni	Bianco/Rosso
E	90Ni/10Cr	55Cu/45Ni	Viola/Rosso
K	90Ni/10Cr	95Ni/5, Al+Si	Giallo/Rosso
N	84.5Ni/14Cr/1.5Si	95.4Ni/4.5Si/0.1Mg	Arancione/Rosso
R	87Pt/13Rh	Pt	Nero/Rosso
B	70Pt/30Rh	94Pt/6Rh	Grigio/Rosso
S	90Pt/10Rh	Pt	Nero/Rosso
T	Cu	55Cu/45Ni	Blu/Rosso

Tab. 2 Tipologie di sensori impiegabili

La calibrazione deve essere effettuata seguendo le raccomandazioni della tabella 1, inoltre deve essere effettuata in accordo con ASTM E 220, ASTM E 207 o altri standard nazionali, utilizzando come range ultimo di temperatura di calibrazione, il range nominale di utilizzo. Le tarature vanno effettuate a step di 140 °C ad eccezione di quelle calibrate coi punti fissi. L'estrapolazione dei fattori correttivi al di fuori dei limiti raggiungibili dagli strumenti di calibrazione può essere

effettuata solo nei centri accreditati (come il NIST). Tutti i sensori devono avere un certificato di conformità riportante ad esempio la data di calibrazione, le temperature di test, le letture, la tecnica di calibrazione, ecc.

La norma prevede anche la possibilità di riutilizzare le termocoppie danneggiate e i sensori consumabili (che non sono oggetto di questa trattazione), con opportuni accorgimenti.

1.3.2 Disposizioni per le attrezzature

La normativa definisce inoltre le classi di appartenenza dei forni, in base al grado di uniformità della temperatura presente all'interno della zona di lavoro. Inoltre ogni forno deve essere suddiviso in zone di controllo così definite: "Una porzione della zona di lavoro avente sensori, strumenti, fonti di calore e di controllo della temperatura separati. Questa zona del forno viene controllata in modo indipendente dalle altre."

Classe del forno	Range di uniformità (in F)	Range di uniformità (in °C)
1	±5	±3
2	±10	±6
3	±15	±8
4	±20	±10
5	±25	±14
6	±50	±28

Tab. 3 Classi di forni in base alla omogeneità della temperatura.

Queste classi definiscono il tipo di materiale che un forno può trattare (in base alle specifiche tolleranze del materiale stesso). Inoltre ogni classe ha i propri intervalli temporali per l'effettuazione di una SAT, di un TUS e per la ri-calibrazione degli strumenti.

Per ogni zona di controllo deve essere presente un sensore e uno strumento che controllino e visualizzino la temperatura questo è il requisito minimo valido per tutte le classi. Inoltre per le classi a partire dalla 5^a, possono essere integrati altri sensori (con relativa strumentazione), ad esempio due sensori addizionali per ogni zona di controllo che rilevino le temperature della zona più calda e di quella più fredda della zona di lavoro (in base a quanto rilevato col TUS), un sensore per il controllo della temperatura del carico e un sensore per la protezione da sovratemperatura (che può coincidere col sensore della zona più calda). Non vengono posti limiti all'aggiunta di nuovi sensori, purché il loro uso e il loro scopo sia ben definito.

1.3.3 SAT

Il SAT è un metodo di comparazione in linea delle letture dei sensori/strumenti per determinare se le deviazioni sono entro i limiti previsti dalla norma per ogni zona di controllo. Una prova SAT viene fatta per assicurare l'accuratezza e le performance della misura e della registrazione in ogni zona di controllo, con strumenti e sensori conformi a quanto già stabilito.

Il test deve essere fatto all'inizio della carriera produttiva del forno e poi periodicamente, inoltre deve essere effettuato dopo ogni campagna di manutenzione che possa aver influenzato l'accuratezza del sistema. Non è richiesto il test per sensori usati solamente come protezione dalle sovratemperature. Se il SAT non può essere eseguito nei tempi prestabiliti, il forno non deve prestare servizio, l'intervallo temporale, fra i vari test, è come già specificato dipendente dalla classe del forno.

La punta misurante del sensore SAT deve essere il più vicina possibile al sensore da testare, la termocoppia SAT può avere una sistemazione temporanea od essere residente. Le termocoppie residenti devono essere ristrette alle sole tipologie B, N, R o S e per temperature sopra i 538 °C non devono essere usa e getta e devono essere di tipologia differente rispetto al sensore che andranno a testare.

	Sensore di controllo, monitoraggio o registrazione				
Sensore residente	B	R	S	N	Tutti gli altri tipi
B	No	Si	Si	Si	Si
R	Si	No	No	Si	Si
S	Si	No	No	Si	Si
N	Si	Si	Si	No	Si

Tab. 3 Tipologie utilizzabili per la SAT in funzione del tipo di termocoppia da verificare.

Le differenze riscontrate nelle letture devono essere riportate e successivamente applicate algebricamente allo strumento per compensare la deviazione. Se la differenza col SAT eccede il limite minimo permesso (vedi appendice 1), il guasto deve essere documentato, le cause della differenza determinate e delle azioni correttive devono essere intraprese e poi il test deve essere ripetuto.

Tra le azioni correttive che si possono intraprendere ci sono:

- La sostituzione dei sensori fuori tolleranza,
- Ri-calibrazione degli strumenti fuori tolleranza,

- Se la causa è dovuta dallo spostamento del sensore da testare dalla sua posizione documentata, si deve rimetterlo in posizione e ripetere il SAT.

Questo test non è obbligatorio nel caso ad esempio in cui in aggiunta a tutta la strumentazione descritta sopra, ci sono anche due sensori nel carico per ogni zona di controllo. Alla fine del test per ogni sensore deve essere stilato un report.

1.3.4 TUS

Il TUS è un esame di uniformità della temperatura del forno che deve essere effettuato già all'inizio, in modo da stabilire quali siano zone di lavoro accettabili ed i range di temperatura qualificati. Questo è per sommi capi ciò che la normativa prescrive per tale analisi.

I TUS devono essere ripetuti in accordo con gli intervalli richiesti dalla classe del forno ed dal tipo di strumentazione impiegata (vedi appendice 2).

Inoltre come per la SAT deve essere effettuato dopo ogni modifica che possa influire sulla temperatura alla quale si è stati qualificati per operare. Le riparazioni e le manutenzioni programmate, come tutte quelle operazioni che sono mirate a riportare la fornace alle sue caratteristiche originarie (ad esempio la sostituzione del bruciatore con uno uguale, la riparazione del refrattario con materiale dalle proprietà termiche simili) non richiedono il test.

La normativa inoltre prescrive che il TUS iniziale deve essere fatto alla minima e alla massima temperatura di esercizio, tenendo presente che il massimo range di temperature alle quali si può fare questo tipo di test è di 335°C, quindi se un forno opera con range più ampi bisogna prevedere più step successivi.

Durante ogni analisi, tutti i parametri devono assumere dei valori che sono normali durante il naturale svolgimento del ciclo produttivo. Se il carico viene inserito a forno freddo, non si deve preriscaldare il forno prima di eseguire la prova. Quando un TUS viene fatto simulando una condizione di lavoro con un carico, se i sensori sono solidali al carico, questo deve rispettare le dimensioni del prodotto normalmente processato. L'atmosfera del forno deve essere la stessa utilizzata per la normale produzione.

La norma definisce anche il numero dei sensori da utilizzare e la disposizione

Per forni a camera (discontinui) con volumi di lavoro inferiori a 0,085 m³ quattro sensori devono essere sistemati ai quattro angoli ed uno al centro. Se il volume è superiore si devono mettere 8 sensori uno ad ogni angolo più uno al centro. Nel caso di volumi ancora più grandi (superiori ai 6,4 m³) il numero di sensori aggiuntivi deve essere sistemato in modo da meglio rappresentare la zona

di lavoro. La seguente tabella prescrive il numero di sensori minimo da impiegare in base al volume considerato.

Volume massimo zona lavoro	0,085 m ³	6,4 m ³	8,5 m ³	11 m ³	17 m ³	23 m ³	28 m ³	57 m ³	85 m ³
N° sensori classe 1, 2	5	9	14	16	19	21	23	30	35
N° sens. Classe 3 - 6	5	9	12	13	14	15	16	20	23

Tab. 4 Numero di sensori impiegabili per la TUS in base al volume di area da controllare.

Per i forni continui o semi-continui, i sensori possono essere arrangiati secondo un metodo volumetrico o uno piano. Se si usa il metodo volumetrico i sensori sono allocati tridimensionalmente in modo da rappresentare l'intero volume della zona di lavoro. Usando il metodo piano invece i sensori sono sistemati in un singolo piano perpendicolare al movimento del materiale in modo che attraverso il passaggio di questo piano lungo tutto il forno si riesca a misurare tutto il volume di lavoro.

In altre parole il metodo piano prevede che i sensori siano fissati ad una rastrelliera e passino attraverso il forno. Un primo passaggio deve essere effettuato alla massima velocità e ed un secondo alla minima velocità di attraversamento usata in produzione. Il numero di sensori e la loro posizione dipende dall'area della zona di lavoro da testare. Per aree superiori a 1,5 m³ si devono impiegare almeno 9 sensori, di cui 4 disposti ad una distanza massima di 76 mm dagli angoli della zona di lavoro, uno al centro e gli altri distribuiti simmetricamente. Qualora sia impossibile usare questo metodo per testare il forno si possono usare altri metodi come l'analisi delle proprietà del prodotto finito.

Durante lo svolgimento del test, ad eccezione dei sensori posizionati negli angoli, agli altri viene concesso di rompersi senza determinare il fallimento del test, a meno che non si guastino due sensori adiacenti o il numero di sensori saltati sia superiore ad un limite massimo dipendente dalla quantità di sensori presente nel forno.

L'insuccesso del test può essere dovuto alla mancato rispetto delle tolleranze previste per la classe del forno, le cause della deviazione devono essere quindi determinate e documentate. Il forno non può essere utilizzato fintantoché non si rientrerà nei parametri corretti. Il TUS si applica solo all'intervallo sul quale viene eseguito, un forno quindi con un intervallo esteso, deve superare il test in ogni sotto intervallo altrimenti non verrà certificato..

Gli strumenti utilizzati per questa analisi devono essere calibrati indipendentemente in accordo con requisiti già presentati precedentemente. Strumenti utilizzati per il monitoraggio delle temperature di processo non devono essere impiegati.

La norma prescrive anche il rilevamento dell'irraggiamento nel trattamento termico delle leghe di alluminio. Quando la fonte di calore è nelle pareti (ad esempio elementi riscaldanti elettrici), una indagine deve essere condotta alla massima temperatura di utilizzo del forno. I sensori per questo tipo di test devono essere aggiunti a quelli normalmente richiesti per il TUS, la direttiva prescrive quindi che questi sensori aggiuntivi devono essere saldati al centro di pannelli di alluminio 6061 di dimensioni ben specificate e posti parallelamente alle pareti del forno, al limitare della zona di lavoro.

Nella parte finale vengono fornite le specifiche anche per forni da laboratorio, usati per studiare la risposta dei materiali al trattamento termico e termina con le disposizioni per la garantire la qualità del processo.

Capitolo 2

Metalli per il settore aeronautico

2.1 Introduzione

Agli albori della storia dell'aviazione il legno e la tela, la facevano da padrone, in quanto erano i materiali più leggeri e resistenti che si potevano impiegare. Col tempo le costruzioni metalliche che garantivano prestazioni migliori in termini di costanza dei risultati e durata nel tempo, hanno preso il sopravvento, segnando una svolta nel campo delle prestazioni e dell'affidabilità. Stessa rivoluzione avvenuta nei primi decenni del secolo scorso tra legno e metallo, sta avvenendo anche in epoca più recente con la sempre più massiccia sostituzione di elementi metallici con elementi plastici o compositi, tuttavia per impieghi strutturali l'utilizzo del metallo rimane fondamentale. Gli obiettivi che tali componenti devono perseguire sono la massima riduzione di peso, la massima resistenza e durata, bisogna quindi ricorrere a materiali dall'elevata resistenza specifica. Vengono impiegati quindi acciai alto resistenti (generalmente al cromo-molibdeno o al nickel-cromo-molibdeno) per la costruzione di particolari strutturali eccezionalmente sollecitati e le leghe di alluminio (famosissima la lega avional) per la maggior parte delle altre componenti, soprattutto quelle che richiedono resistenza a corrosione. Successivamente alle leghe di Al sono state sviluppate ed impiegate altre leghe, come quelle di titanio e di magnesio, utilizzate principalmente per applicazioni particolari (ad esempio parti che devono lavorare ad alte temperature) o per aeromobili ad alte prestazioni. Negli ultimi 15 anni si sono affermati in maggiore misura i materiali compositi in quanto combinando ottime caratteristiche di rigidità e leggerezza, permettono la realizzazione di strutture dall'eccezionale rapporto peso/resistenza

Ma che tipo di leghe sono presenti negli aeromobili? E a che tipo di trattamenti termici vengono sottoposte? Tra le leghe più importanti dopo l'acciaio e quelle dell'alluminio ci sono quelle del titanio, numerose aziende metallurgiche che vogliono entrare in questo settore stanno investendo in questa lega (relativamente giovane) poiché solo questo materiale ha buone probabilità di veder incrementare il suo utilizzo nei prossimi anni. Come è ben risaputo infatti la percentuale di utilizzo dei CFRP (Carbon Fiber Reinforced Plastic) e di altri compositi, sta crescendo in modo consistente.

La fortuna del titanio sta nella eccellente compatibilità rispetto alla resistenza alla corrosione e al coefficiente di espansione termica¹. A maggior riprova delle buone potenzialità di crescita di questo materiale si prenda in considerazione questi dati diffusi dalla 28th ITA (International Titanium Association) che sebbene datati rispetto al presente elaborato ben evidenziano un trend attualmente ancora in atto.

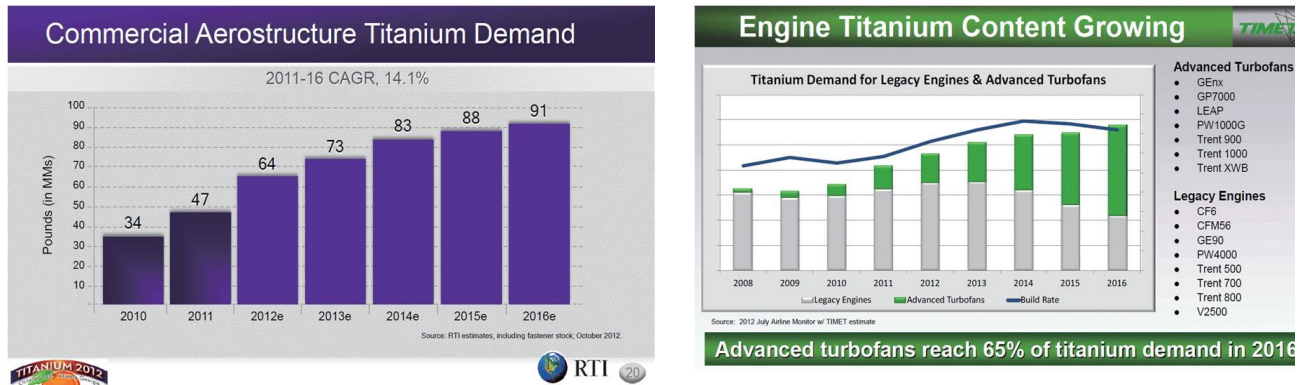


Fig. 1 Viene rappresentata la crescita nella domanda di titanio, dati della ITA 2012

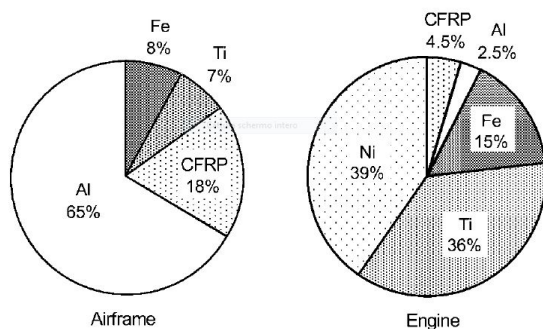


Fig. 2 A sinistra vengono rappresentate le percentuali in peso dei vari materiali nella cellula e nel motore².

2.2 Il titanio

Il titanio è un metallo simile all'acciaio inossidabile, con un elevato rapporto di resistenza meccanica/peso; nonostante la sua abbondanza sulla crosta terrestre, le difficoltà estrattive legate anche al fatto che esistono pochi siti in cui è presente ad una concentrazione adeguata a giustificare i costi estrattivi e i costi dovuti ai processi produttivi ne hanno limitato l'impiego. A temperatura ambiente presenta una struttura esagonale compatta denominata fase α caratterizzata da una elevata capacità di assorbire idrogeno nei siti interstiziali. Questa struttura si mantiene stabile fino a 882 °C al di sopra della quale la struttura subisce una modificazione allotropica presentando un sistema cubico a corpo centrato conosciuto come fase β che rimane stabile fino al punto di

fusione a 1668 °C. L'apprezzata resistenza delle leghe di titanio alla corrosione è legata al fatto che si ricoprono di un film di ossido, uniforme e stabile che preserva il pezzo da ulteriore ossidazione, rendendole paragonabili all'acciaio inox AISI 304, inoltre non sono normalmente soggette a corrosione da fatica. Il trattamento termico esalta le caratteristiche meccaniche (se la lega è idonea) e permette la formazione dei pezzi in condizioni più favorevoli, partendo dal particolare tenero ed indurendolo successivamente. Le leghe di titanio, in sintesi vengono trattate termicamente per:

- Ridurre le tensioni interne derivanti dalla formatura a freddo o lavorazioni a macchina
- Migliorare la lavorabilità a freddo
- Incrementare la resistenza meccanica

L'aggiunta di particolari elementi (come Fe, Mo, Cr, Al V) permette di ottenere leghe da tempra ed invecchiamento che mantengono buone caratteristiche di duttilità, grazie alle quali si possono produrre lamiere anche a scopo strutturale.

Per le leghe di titanio non esiste una designazione "ufficiale" (UNI, ASTM, SAE), vengono utilizzate designazioni di carattere semplificato, spesso di derivazione commerciale. Un sistema americano fa riferimento ad esempio alle forme cristalline (α , β ed α e β combinate) ed alla resistenza meccanica in migliaia di p.s.i.

- A, microstruttura a cristalli alfa, buone caratteristiche generali, buona saldabilità tenace e resistente a caldo ed a freddo, resistente all'ossidazione.
- B, microstruttura a cristalli beta, eccellente duttilità, buona resistenza a caldo ed a freddo, ma facilmente "inquinabile" da agenti esterni.
- C (microstruttura a cristalli misti), buona resistenza a freddo ed a caldo, resistenza insoddisfacente alle alte temperature, buona piegabilità, moderata resistenza agli "inquinamenti", eccellente forgiabilità.

Commercialmente sono disponibili sia titanio puro che legato, questi tipi di materiali vengono entrambi utilizzati nell'ambito aerospaziale grazie al fatto che hanno una eccellente resistenza alla corrosione. Recentemente l'applicazione di CFRP (carbon fiber reinforced plastic) alla cellula e a parti del motore ha permesso il miglioramento nel consumo di combustibile. In modo simile la richiesta di titanio è in crescita grazie alla eccellente compatibilità relativamente alla resistenza a corrosione e il coefficiente di espansione termica con il composito CFRP, caratteristica che viene ampiamente sfruttata nella progettazione della cellula dell'aereo, in quanto a causa di accoppiamenti tra materiali diversi si vuole evitare la corrosione galvanica. Motori a turbo elica vengono ampiamente impiegati per migliorare l'efficienza di combustione e quindi il consumo di

carburante. Sono costituiti normalmente da quattro sezioni: il ventilatore, il compressore, la zona di combustione e la turbina.

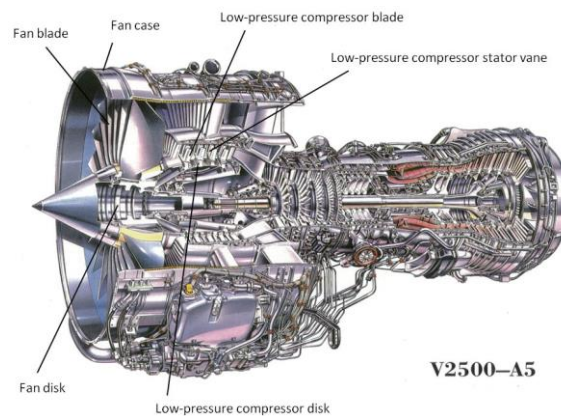


Fig. 3 Schema di un motore a turbo elica¹.

Le leghe di titanio sono impiegate maggiormente per il ventilatore e per il compressore, in queste zone la temperatura è relativamente bassa (600 °C o meno), per le zone successive si usa un metallo a base nickel o a base ferro. Le leghe di alluminio vengono raramente utilizzate qui, in quanto appena sopra i 200 °C la loro resistenza cala bruscamente. Inoltre la resistenza specifica delle leghe di titanio sebbene si deteriori al crescere della temperatura, rimane comunque superiore a quella delle leghe a base Nichel nel range tra 500-600 °C.

A causa del fatto che vicino alle pale la temperatura è relativamente bassa, viene utilizzato il Ti-6Al-4V in quanto ha la più alta resistenza specifica e resiste molto bene a fatica¹. Per motori di piccole o medie dimensioni le lame vengono prodotte per forgiatura. Il disco del ventilatore unisce le lame ed è molto importante che rispetti i requisiti di sicurezza. Deve quindi avere una grande resistenza unita ad una grande durezza. Quindi si usano leghe come il Ti-6Al-4V e il Ti-17 (Ti-5Al-2Sn-2Zr-4Cr-4Mo). Le temperature nei compressori ad alta pressione aumentano fino a 500-600 °C, qui vengono richieste alte resistenze e idoneità all'uso ad alte temperature.

2.3 Dalla leghe alla lega

Le tipologie di leghe che vengono impiegate differiscono per la destinazione d'uso. Ad esempio per la cellula devono essere utilizzati materiali con una eccellente resistenza alla fatica, alla frattura e alla corrosione, inoltre devono dimostrare compatibilità con i CFRP. Un esempio di leghe attualmente impiegate viene dato nella tabella sotto.

Materiale	Esempio di applicazione
Ti-6Al-4V	Telaio della finestra della cabina di guida
Ti-3Al-2,5V	Tubazioni idrauliche
Ti-10V-2Fe-3Al	Carrello d'atterraggio
Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo	Tubi di scarico, cono di coda
Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al	Condotti

Tab. 5 Esempi di applicazione di leghe alla cellula dell'aereo

Per i motori sono richieste leghe con elevata resistenza specifica e alte temperature di utilizzo. Viene usato il titanio solo per quelle componenti che hanno le temperature più basse, per tutti gli altri componenti vengono usate le leghe a base nickel.

Alcuni tipi di leghe impiegate sono

- Ti-6Al-4V. È stata progettata nel 1950 per avere il miglior equilibrio tra le caratteristiche come: resistenza, duttilità, resistenza alla frattura, basso creep, saldabilità. Lavorabilità e buona risposta ai trattamenti termici. Le buone caratteristiche di saldabilità per diffusione, combinate con l'alta plasticità permettono la fabbricazione di strutture molto complesse. Viene usata sia per parti della cellula (come materiale strutturale) che per parti del motore (le pale delle eliche e tutte le applicazioni dove non si superano i 300 °C), utilizzato anche per componenti critiche dove è richiesta una grande affidabilità, probabilmente la disponibilità di molti dati su di esso promuove il suo utilizzo. La tensione di snervamento può arrivare a 825 MPa e quella di rottura fino a 895 MPa.
- Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo. È una lega sviluppata negli anni '60 destinata a resistere fino alle temperature di 450 °C, migliorata nel corso del successivo decennio con l'aggiunta di 0,1% di Si per resistere meglio all'ossidazione e al creep, si è ottenuto un aumento delle massime temperature d'impiego fino a 500 °C. Viene impiegata nella costruzione dei dischi del compressore nel motore. La tensione di snervamento arriva fino a 860 MPa, mentre lo sforzo a rottura è di 930 MPa.
- Ti-5Al-2Sn-2Zr-4Cr-4Mo. Chiamato anche Ti 17 è stato sviluppato negli USA nel 1970, con lo scopo di ottenere alte resistenze agli sforzi e alle fratture. Resistente fino a

temperature di 350 °C viene utilizzato nella produzione delle pale, può arrivare a sforzi di snervamento e rottura pari a rispettivamente 1150 e 1250 MPa. Presenta ottime caratteristiche di resistenza alla propagazione della cricca ed è adatto alla progettazione in controllo del danno.

- Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al. Sviluppato attorno agli anni '80, questo materiale ha un'ottima lavorabilità a freddo. Viene usato per la struttura del veicolo e per tutti i condotti fatti da sottili fogli saldati. Lo sforzo a snervamento ha valori medi di 760 MPa e quello a rottura di 900.

2.3.1 *Il caso particolare*

Analizziamo nel dettaglio una lega particolare: la Ti-6Al-4V in quanto è la lega che viene maggiormente usata, metà della produzione mondiale di titanio appartiene a questa lega. L'industria aerospaziale ne fa largo uso arrivando ad assorbire fino all'80% dell'intera produzione, un altro uso che se ne fa è nelle protesi medicali³.

Progettata principalmente per alte resistenze a basse o moderate temperature, questa lega ha una specifica resistenza a 400 °C e una buona resistenza a corrosione. Il costo continua ad essere un fattore inibitivo per l'uso nelle applicazioni dove il peso e la corrosione non è un fattore critico.

Il Ti-6Al-4V viene prodotto con numerose formulazioni, a seconda della applicazione, il contenuto d'ossigeno può variare da 0,08 a più del 0,2% in peso, l'azoto può essere aggiustato sullo 0,05%, il contenuto di alluminio può raggiungere lo 6,75% e il contenuto di vanadio può raggiungere il 4,5%. Un maggiore contenuto di ossigeno e di azoto aumenta la resistenza mentre, un loro contenuto inferiore, migliora duttilità, resistenza a frattura, resistenza alla tenso-corrosione e resistenza contro la propagazione delle cricche. Alcune versioni come la "ELI grade" (extra low interstitial), hanno come principale caratteristica composizionale la presenza di basse percentuali di ossigeno e di ferro, ideale per l'uso a temperature criogeniche. Il Ti-6Al-4V-Pd possiede aggiunte di palladio per circa (0,2 % in peso) per aumentare la resistenza a corrosione, prodotto solo dalla Sumitomo Titanium³.

Ti-6Al-4V è disponibile come semilavorato, colato e come prodotto della metallurgia delle polveri. L'industria aeronautica usa maggiormente prodotti semilavorati, l'estrusione non è molto utilizzata, a parte per particolari lunghi con una sezione costante. Nelle applicazioni missilistiche sono utilizzati come custodia protettiva per il motore, per recipienti in pressione, per ali.

Questa lega ha eccellenti caratteristiche per la colata. La reattività del titanio allo stato liquido richiede però una tecnologia adeguata e questo ha limitato il numero di fonderie di titanio, le

proprietà meccaniche e la resistenza alla fatica con questo tipo di lavorazione saranno leggermente inferiori rispetto a quelle dei prodotti semilavorati.

Metallurgia delle polveri. La ragione maggiore per usare questo tipo di tecnologia è per produrre prodotti vicini alla forma finale. Gli sforzi maggiori sono stati fatti proprio con questa lega (in quanto lega più usata). I due metodi più impiegati per la produzione sono quello degli elementi in blend (BE) e quello degli elementi pre-alligati (PA). Il metodo più usato è quello dei BE, economico viene impiegato laddove le caratteristiche del materiale semilavorato non sono richieste.

2.3.2 Fasi e strutture

Come ogni altra lega $\alpha+\beta$, può avere differenti frazioni volumetriche dell'una o dell'altra fase, a seconda del tipo di trattamento termico e del contenuto interstiziale (in primo luogo d'ossigeno). La fase Beta è stabile alla temperatura ambiente solo per contenuti di vanadio superiori al 15%. Questo si può ottenere quando la lega viene raffreddata lentamente o ricotta al di sotto dei 750 °C, una lega di questo tipo conterrà il 90% in volume di fase alfa. Inoltre Ti-6Al-4V può acquisire una grande varietà di microstrutture con arrangiamenti geometrici differenti delle due fasi a seconda del trattamento termomeccanico applicato. Queste differenti morfologie della fase alfa possono essere grossolanamente classificate in tre differenti categorie: lamellari, equiassiche, bimodali (un mix delle due)².

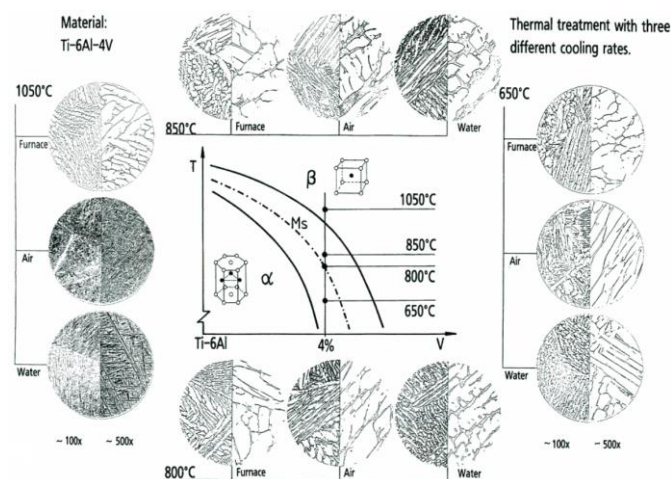


Fig. 4 Effetto dei diversi trattamenti termici sulla microstruttura.

Struttura lamellare. Può essere facilmente controllata dal trattamento termico. Un raffreddamento lento dalla β -transus attraverso la regione $\alpha+\beta$, porta alla nucleazione e crescita della fase α dai bordi di grano della fase β , dando come risultato una struttura lamellare grossolana. Raffreddando in aria si ottiene la fase α assume una struttura fine e aciculare. Con velocità di raffreddamento

intermedie si ottiene la struttura di Widmanstätten. Un raffreddamento in acqua seguito da una ricottura nella zona di coesistenza delle due fasi si ottiene una struttura lamellare molto più fine di quella ottenuta raffreddando in aria. A seconda della temperatura dalla quale si fa la tempra si ottiene una struttura martensitica diversa, ad esempio spegnendo il pezzo da temperature superiori ai 900 °C si ottiene una martensite α' aciculare con struttura hcp.

Microstruttura equiassica. Si ottiene attraverso una estensiva (più del 75% di riduzione) lavorazione meccanica del materiale nel campo della fase $\alpha+\beta$, dove la rottura delle lamelle α e la formazione della struttura equiassica dipende dalla esatta procedura di deformazione. La successiva ricottura a 700 °C produce la struttura chiamata “*mill-annealed*”. Una struttura più riproducibile si ottiene con una ricottura di ricristallizzazione di 4 ore a 925 °C, seguita da un lento raffreddamento. Si ottiene un grano α gossolano di circa 15-20 μm . Questa è la condizione che viene normalmente più usata.

Struttura bimodale. Consiste in un grano primario α in una matrice β trasformata. Questa struttura si ottiene attraverso un'ora di ricottura a 955 °C seguita da uno spegnimento in acqua (o in aria) e un successivo invecchiamento a 600 °C. Come risultato si ottiene un grano α primario di circa 15-20

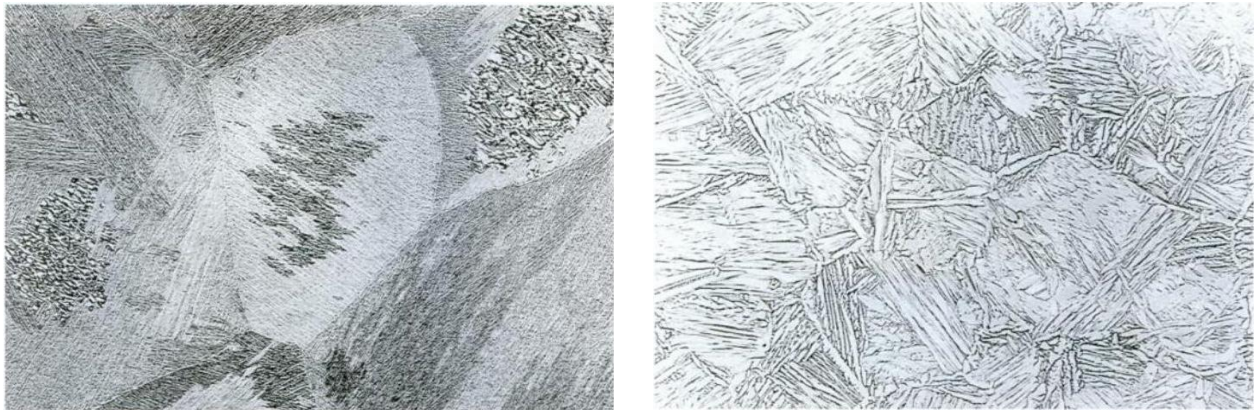


Fig. 5 A sinistra si può osservare il risultato di un lento (nel forno) raffreddamento sulla microstruttura da una temperatura di partenza di 1050 °C, si può osservare un'ampia struttura lamellare o laminare, sviluppata appena sotto la curva di trasformazione. La fase α è presente al 90-95% del volume. I bordi di grano β precedenti sono delineati da nastri di bordo grano α (50x).

Fig. 6 A destra invece un altro esempio di raffreddamento lento da appena sopra la beta transus (1010 °C), una struttura con piccoli precedenti grani β e grandi grani α lamellari (100x).

2.3.3 Trattamenti termici

Nella seguente tabella vengono riassunti i principali trattamenti termici.

Trattamento termico	Procedure	Commenti
Ricottura di distensione	Da 2 a 4 ore a 595 °C, raffreddamento in aria	Elimina gli sforzi residui dovuti a saldature o formatura. Questo ciclo non distende completamente le tensioni, deve essere fatta una ricottura completa. Buona duttilità.
Ricottura completa (mill annealing)	2 ore a 735 ± 15 °C, in aria	Il trattamento più comune, permette di ottenere una complessiva combinazione di proprietà buona, come basso sforzo a frattura e alta duttilità.
Ricottura per fogli laminati	5 min 870 °C, rapido raffreddamento in forno, più 5 min a 595 °C e raff. in aria	Le stesse caratteristiche del trattamento effettuato sopra, con un incremento della resistenza a frattura.
Ricottura di ricristallizzazione	4 ore o più a 925, raff. in forno fino a 760 °C a 55 °C/h o più lento, poi fino ai 480 a 370 °C/h in aria	Utilizzata per le leghe ELI, la forza è comparabile ai trattamenti precedenti, ma viene aumentata la resistenza ai danni.
Ricottura duplex	10 min 940 °C, raff. in aria, più 4 ore a 675 °C e raff. in aria	Aumento della resistenza ai danni (resistenza alla frattura, tenso-corrosione)
Ricottura beta	30 min a 1035 °C, raff. in aria, più 2 ore a 730 °C, raff. in aria.	Usata per massimizzare le proprietà di resistenza al danno, si ha una piccola perdita in duttilità e nella resistenza a fatica. Non è un trattamento finale.
Beta STA	30 min a 1035 °C, raff in acqua, più 4 ore a 510/675 °C	Similare al trattamento precedente, con miglioramenti nella resistenza a fatica, potrebbe essere preferito anche a costo di una riduzione nella resistenza al danno.
Beta STOA	10 min 940 °C, raff. in acqua	
Trattamento termico di solubilizzazione	10 min 940 °C, raff. in acqua	Usato come step intermedio per formare materiale su cui applicare una STA, non deve essere usato come trattamento finale a causa della instabilità.
Tratt. term. di solubil. e invecchiamento	10 min 940 °C, raff. in acqua, più 4 ore a 510/540 °C, raff. in aria.	Le più alte caratteristiche di sforzo a rottura ma minore duttilità, resistenza alla tenso-corrosione e alla propagazione della cricca rispetto allo stato ricotto.
Tratt. term. di solubil. e sovrainvecchiamento	10 min a 940 °C, raff. in acqua più 4 ore a 675 °C, raffreddamento in aria.	Sforzo a rottura intermedio tra la condizione ricotta e la STA, ma aumento di duttilità e della resistenza al danno rispetto alla STA.

Tab. 6 Principali trattamenti termici².

I trattamenti termici devono essere portati a compimento in una atmosfera priva da gas riducenti o altri contaminanti che potrebbero produrre un eccessivo assorbimento di idrogeno. Forni che utilizzano il gas naturale dovrebbero avere fiamme ossidanti che non devono essere a contatto con il pezzo. Consigliata è quindi un'atmosfera con un eccesso di aria superiore a quello necessario per l'ottenimento della mera combustione completa².

Capitolo 3

Il forno

Un famoso dizionario (Oxford English Dictionary) dà la seguente definizione “una struttura chiusa per il riscaldamento intenso, attraverso il fuoco o altro di metalli o acqua”, in altre parole è un apparato che, attraverso l’impiego di alte temperature e grazie ad un controllo maggiore rispetto a quello ottenibile in aria aperta, viene usato per fondere, colare o semplicemente scaldare un materiale con lo scopo di cambiarne la forma o le proprietà fisiche.

3.1 Introduzione

I forni sono la base della società industriale, su cui si basa l’intera civilizzazione, il concetto che sta alla base è ben rappresentato nella figura sottostante⁴.

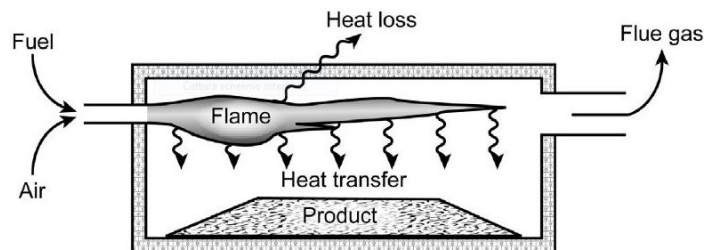


Fig. 7 Schema semplificato di una fornace.

Del calore viene generato dalla combustione di un carburante o dalla dissipazione di energia elettrica. Una parte del calore fornito viene trasferita al prodotto, la parte rimanente viene dispersa attraverso i gas di scarico, le aperture (come le porte di carico/scarico merce) e dalla conduzione che avviene attraverso le pareti.

La struttura di una fornace può essere schematizzata nel seguente modo⁵

- Una camera in materiale refrattario, con lo scopo di mantenere in temperatura la zona di lavoro e di proteggere le restanti componenti della struttura dal calore.
- Il cuore, una struttura in acciaio che supporta meccanicamente tutte le varie parti, può essere raffreddata con l’acqua, fa parte della struttura il guscio di acciaio esterno.

- I bruciatori, (oppure le resistenze) che portano e mantengono il forno in temperatura.
- Il camino, attraverso cui i fumi di scarico vengono aspirati.
- Le porte di carico e di scarico, i rulli sui quali il materiale da processare si muove, convettori, macchine di carico e di movimentazione.

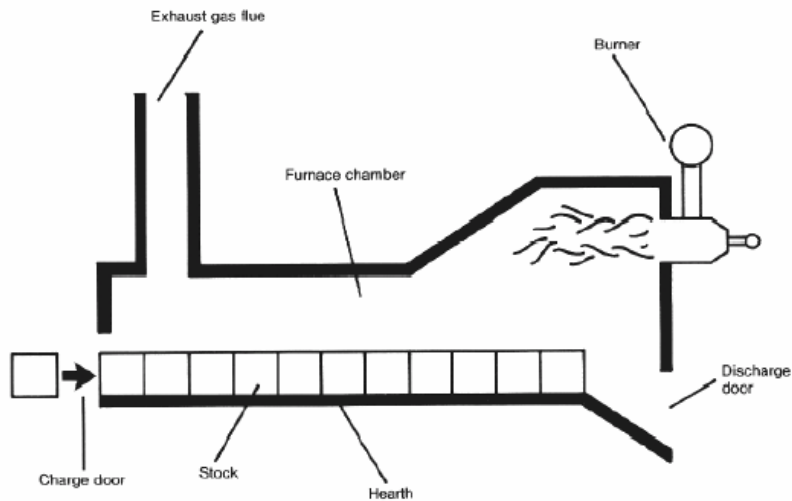


Fig. 8 Schema parti del forno.

3.2 Tipologie

Una prima grande distinzione viene fatta in base al modo in cui viene generato il calore; attraverso combustibili o attraverso l'energia elettrica. I forni a combustibile vengono classificati a loro volta in base allo stato di aggregazione del carburante usato (gassoso, liquido o solido), al modo in cui vengono caricati o scaricati (continuo o discontinuo) e al modo in cui recuperano i gas di scarico. Verranno brevemente elencati alcuni tipi che sono di comune impiego nel territorio nazionale⁵.

I forni discontinui sono delle camere con una porta utilizzata per immettere il materiale e prelevarlo, la produttività è bassa rispetto ai forni continui e generalmente sono utilizzati per pezzi di dimensioni non troppo importanti. Da un'analisi dei cataloghi della I.C.M.I. Forni Industriali, della E.M.I Italia e della CIEFFE Forni Industriali, si ricava che le principali tipologie in commercio per questa categoria sono:

- Forni a camera, per pezzi di piccole dimensioni con alimentazione sia a gas che elettrica, possono arrivare fino a temperature di 1150 °C.

- Forni a carro, simili ai forni a camera ma adatti al trattamento di pezzi di maggiori dimensioni, dispongono di un carrello per la il caricamento dei pezzi. Per queste dimensioni il mezzo più efficace per fornire il calore è il gas, le temperature massime di utilizzo sono 1150 °C.
- Forni a campana, a forma cilindrica possiedono il fondo fisso e il tetto e le pareti mobili. Il carico viene posto sul fondo



Fig. 9 Esempio di forno a carro della ICMI.

Il concetto che sta alla base dei forni continui è che il materiale da trattare viene caricato continuamente in una zona di ingresso e, senza interrompere il processo, viene prelevato alla fine del un percorso da una zona d'uscita. Si differenziano tra di loro in base al modo di movimentare il carico, per un migliore controllo e, laddove l'applicazione lo richieda la generazione di un gradiente termico, sono divisi in più sezioni ognuna indipendente dall'altra, quindi con i propri sensori ed i propri meccanismi di termoregolazione. Sempre secondo i cataloghi delle ditte citate, sono disponibili i seguenti modelli.

- Forni a rulli, si presentano come lunghi corridoi con bruciatori in cascata dove materiale scorre su dei rulli da una porta di ingresso fino ad un'uscita, è previsto un sistema di raffreddamento. Il riscaldamento avviene attraverso il gas naturale e le temperature d'impiego vanno dai 700 °C ai 1200 °C. Altre varianti sono i forni a passo pellegrino, i forni a carrello e a spinta.
- Forni a suola ruotante, di sviluppo piuttosto recente si presenta con forma cilindrica con pareti e tetto stazionari. Il prodotto da processare viene posto sul fondale mobile, posto in rotazione. La temperatura massima raggiungibile è di 1150 °C.



Fig. 10 Esempio di forno a suola rotante della ICMI.

3.3 Il caso di studio

Il caso di studio (su suggerimento della ditta presso cui si è svolto lo stage) prenderà in esame una tipologia di forno continua a rulli, il disegno tecnico per motivi di riservatezza non verrà proposto, ne verrà solo fornita una descrizione sommaria.

Il forno lungo, complessivamente 37,6 metri, presenta un'area di lavoro utile pari a poco meno di 2 m², è suddiviso in nove zone di controllo e ogni zona è divisa in quattro sottosezioni (a parte la prima zona che ne ha cinque) di cui le prime quattro presentano bruciatori inferiori, disposti sotto il piano dei rulli e bruciatori superiori, disposti al limitare della zona di lavoro. Dalla zona 5 alla zona 9 sono presenti solo bruciatori inferiori, il numero totale dei bruciatori è 53 di cui 16 superiori e 37 inferiori), la disposizione di entrambi i bruciatori è a dente di sega (ovverosia ne viene posizionato uno per ogni sottosezione a lati alterni). Esiste dopo l'ultima zona di controllo una parte di forno dove non sono presenti. L'alimentazione prevista è quella impiegata per la maggior parte di questi impianti, il gas naturale e la massima temperatura raggiungibile, vista la tipologia di metallo da trattare è 1100 °C, inoltre dal disegno (che non può essere presentato) non risultano previsti sistemi di raffreddamento a circolazione forzata di acqua.



Fig. Un esempio della tipologia di forno a rulli della ICMI

3.4 I refrattari

Qualsiasi materiale può essere chiamato “refrattario” se può sopportare l’azione abrasiva e corrosiva di solidi, liquidi o gas ad alte temperature. Le diverse combinazioni operative che si possono trovare in un forno rendono necessaria la realizzazione di differenti tipologie⁵. Un candidato ideale deve quindi essere in grado di:

- Resistere alle alte temperature,
- Resistere a improvvisi sbalzi di temperatura,
- Resistere all’azione del metallo, del vetro fuso e dei gas caldi,
- Resistere ai carichi e alle abrasioni, alle temperature operative,
- Disperdere meno calore possibile,
- Avere bassi coefficienti di espansione termica,
- Non deve contaminare il materiale con il quale entra in contatto.

Tra le più importanti proprietà usate per caratterizzare un refrattario ci sono: il punto di fusione, la densità, la porosità (che deve essere bassa e di piccole dimensioni), il creep ad alte temperature, la stabilità dimensionale, l’assenza della formazione di fessurazioni ad alte temperature (dovute a cambiamenti nella forma allotropica, a reazioni chimiche o a processi di sinterizzazione) e la conduttività termica. Un materiale refrattario di alta qualità si ottiene controllando la natura chimica delle componenti, eliminando le impurità presenti, sottoponendo il materiale ad una lavorazione

meccanica ed a una cottura sapientemente eseguite. Le impurità infatti possono essere generare reazioni chimiche non volute a causa delle alte temperature oppure reagire con i prodotti di combustione portando il refrattario ad un rapido deterioramento.

Il rivestimento refrattario può essere messo in opera attraverso l'utilizzo di mattoni ad alta densità impilati gli uni sugli altri oppure attraverso rivestimenti monolitici tenuti in posizione da ancore metalliche solidali al guscio metallico, quest'ultimo metodo, più recente, viene impiegato con sempre maggiore frequenza⁴.

I refrattari vengono classificati in base alla composizione chimica e al metodo di fabbricazione⁵.

- Refrattari neutri, i più importanti sono quelli silico-alluminosi, si producono partendo da caolino e chamotte. Questi materiali resistono molto bene agli sbalzi di temperatura, sono i più comunemente impiegati e sono fatti con ossido di cromo, argilla refrattaria o allumina.
- Refrattari acidi, sono a base di silice. Resistono bene agli agenti chimici ed ai gas di combustione, non resistono ai composti basici.
- Refrattari basici, resistono all'azione di elementi basici, alla corrosione dei metalli, delle polveri e alle atmosfere dei forni elettrici. Ne esistono in commercio di diversi tipi: la base è sempre magnesite oppure magnesia sinterizzata, esistono varianti con aggiunte di materiali contenenti cromo, carbonio oppure vengono usati mattoni dolomitici.
- Refrattari speciali, detti anche super refrattari prodotti a base di carburi, nitruri, utilizzati nelle industrie tecnologicamente più avanzate. I principali sono a base di zirconia, carburo di silicio e carbonio.

Alcuni tra le tipologie di mattoni refrattari basici che si possono trovare in commercio (secondo il catalogo della Harbinson-Walker) si annoverano i mattoni alla magnesite, caratterizzati da una buona resistenza agli slag basici e agli attacchi alcalini⁶. Usati nei forni ad arco elettrico e qualche volta nelle BOF come rivestimento di back up. Spesso vengono utilizzati impregnati con la pece. La percentuale di MgO varia dal 90% fino al 98% e, dal momento che il punto di fusione di questo ossido è di 2800 °C quindi molto alto, la refrattarietà è tutta a carico delle impurità presenti. Un altro tipo di refrattari basici sono i mattoni cromo-magnesiaci e i magnesio-cromitici, prodotti a partire dal 1930 utilizzando magnesite sinterizzata e minerali di cromo. Quando questi minerali (rappresentati dalla generica formula $RO-R_2O_3$, dove RO potrebbe essere MgO o FeO, mentre R_2O_3 potrebbe rappresentare Al_2O_3 , Cr_2O_3 oppure Fe_2O_3) vengono scaldati con della magnesia, l'MgO entra negli spinelli del cromo sostituendo il FeO quando questo si ossida a Fe_2O_3 , combinandosi anche con quest'ultimo per mantenere la struttura, ottenendo la formulazione $MgO-R_2O_3$, inoltre la

magnesia reagisce anche con i basso-fondenti silicati eventualmente presenti formando $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_3$, tutto questo porta ad un aumento della refrattarietà.

Tra i refrattari neutri si annoverano quelli ad alto contenuto di allumina (dal 47,5% in su), questo li distingue dai refrattari costituiti principalmente di argilla che hanno contenuto minore. Vengono classificati in base all'allumina presente, da un minimo di 50% fino ad un massimo di 97% in accordo con le convenzioni ASTM. Se ne possono trovare con varie formulazioni; quelli a base di mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$) possono arrivare fino ad un massimo contenuto di allumina del 72%, oppure quelli legati chimicamente generalmente attraverso fosfati, altri come quelli cromo-alluminosi vengono realizzati da materiali ad alto grado di purezza, ed infine quelli allumino-carboniosi cioè allumina cementata con una resina contenente derivati del carbonio. La refrattarietà e la resistenza alle scorie è funzione crescente del contenuti di allumina ed è inversamente proporzionale al contenuto di impurità⁶.

I mattoni refrattari a base argilla, sono la scelta più economica per quanto riguarda questa tipologia di materiali, sono costruiti a partire da allumino silicati idrati e, come specificato dalla ASTM ci sono cinque classi standard a seconda del loro grado di allumina, vengono utilizzati dove non sono richieste severi standard di resistenza.

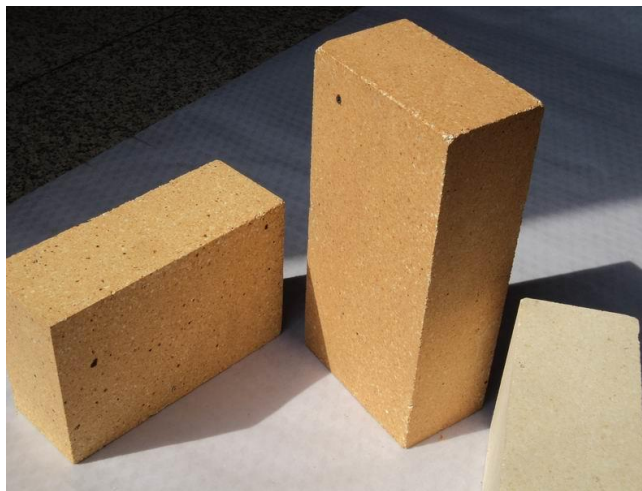


Fig. 11 Un esempio di mattoni refrattari a base argillosa.

Tra i refrattari acidi la fanno da padrone quelli a base silicio, molto adatti alle alte temperature (fino a $1700\text{ }^\circ\text{C}$) conservano ottime proprietà meccaniche fino a quasi il loro punto di fusione, resistono molto bene a polveri, fumi e scorie acide. La ASTM (American Society for Testing Materials) li suddivide in due categorie A e B a seconda di un fattore detto di flusso. Vengono prodotti da quarzo cristallino dalle caratteristiche ideali per ottenere la struttura cristallina della silice stabile alle alte temperature. La capacità di non rammollire alle alte temperature dipende dalla presenza contemporanea di Al_2O_3 , TiO_2 , Fe_2O_3 e CaO . Con il crescere della loro percentuale, cresce anche la

quantità di fase liquida ad una determinata temperatura e di conseguenza cala la resistenza meccanica.

Infine a chiudere la carrellata dei principali prodotti ci sono i refrattari per scopi speciali, tra di essi quelli in carbonio e grafite, utilizzabili solo in atmosfere fortemente riducenti o dove la pressione parziale dell'ossigeno in una determinata atmosfera è sufficientemente bassa da prevenire la combustione del materiale. Costruiti a partire da carbone amorfo come coke metallurgica, pece termicamente trattata, ecc, il loro utilizzo è desiderato nell'industria metallurgica poiché non sono bagnati dalla maggior parte dei metalli, hanno una eccellente resistenza allo shock termico e la loro resistenza aumenta quando vengono scaldati. I refrattari al carburo di silicio sono prodotti dal riscaldamento fino a 2000 °C di silicio e coke, la reazione produce al centro materiale con un grado di purezza maggiore, attraverso il taglio selettivo si possono ottenere quindi varie gradazioni di purezza. Dal momento che è un materiale piuttosto inerte per legarlo insieme e formare prodotti finiti vengono utilizzati diversi processi e materiali come argilla, polveri metalliche e silicio fuso⁶.

I refrattari alla zirconia (ZrO_2), possono venire ottenuti a partire dalla fusione di zircone con coke in un forno elettrico. Viene considerato come il refrattario ideale grazie alla sua eccellente inerzia chimica e al suo altissimo punto di fusione (2680 °C), la sua diffusione è frenata tuttavia dai costi e dalla tendenza a cambiare la forma allotropica da monoclina a tetragonale a circa 1160 °C, con conseguente contrazione istantanea e rottura del pezzo. Una delle soluzioni utilizzate per risolvere il problema è la stabilizzazione con calce, ossido di magnesio oppure ossido di ittrio, uno dei difetti di questa soluzione però è l'invecchiamento termico.

Vengono ottenuti refrattari a partire dalla fusione della silice attraverso un riscaldamento elettrico della quarzite con purezza del 98%, in questo processo viene distrutto l'abito cristallino e attraverso un raffreddamento rapido si ottiene una struttura amorfa dal basso coefficiente di dilatazione e quindi caratterizzata da un'ottima resistenza allo shock termico. Possiede una grande resistenza agli acidi, non si utilizza ad elevate temperature a causa del fatto che si devetrifica in cristobalite con conseguente aumento di volume⁶.

Dato che i gas di scarico vengono direttamente a contatto con il materiale, la scelta del tipo di combustibile è importante. Ad esempio alcuni materiali non tollerano la presenza dello zolfo e dei suoi composti nell'atmosfera. I combustibili solidi generano del particolato che potrebbe interferire con il prodotto finito per questo motivo molti forni utilizzano combustibili liquidi, gassosi oppure utilizzano l'energia elettrica. Il tipo di combustibile usato dipende anche dal costo e dalla disponibilità, nel nostro paese si impiega, per il tipo di applicazione che si sta analizzando, maggiormente combustibili gassosi.

3.5 Gli isolanti

Dal momento che lo scopo dei refrattari è quello di resistere alle alte temperature e alle atmosfere aggressive, viene richiesta una minore porosità, questo comporta però una conducibilità del calore che non è trascurabile. Per ridurre al minimo le perdite di energia e ridurre i costi di gestione, si rende quindi necessario l'utilizzo di strati isolanti che possono essere classificati nei seguenti gruppi:

- Mattoni isolanti
- Calcestruzzi isolanti
- Fibre ceramiche
- Rivestimenti ceramici

La scelta del materiale isolante va fatta in base alla massima temperatura che devono sopportare e in base alla loro capacità di resistere alla conduzione del calore⁵.

Spesso sono scelte combinazioni di mattoni refrattari e di fibre ceramiche da applicare nello strato più vicino al guscio metallico. I materiali con cui sono fatti i mattoni isolanti sono generalmente argilla o silice. L'alto grado di porosità viene ottenuto attraverso l'aggiunta di fine materiale organico che brucerà volatilizzandosi durante la cottura. Un altro modo consiste nell'utilizzare agenti schiumogeni o con l'aggiunta di aggregati dal basso peso come la diatomite.

Le fibre ceramiche sono materiali isolanti che hanno rivoluzionato il modo di rivestire i forni in quanto a differenza dei mattoni, ben si adattano alle geometrie del forno e sono di veloce e rapido montaggio. Realizzate a partire da una miscela di allumina e di silice a temperature di 1800-2000 °C, il flusso di materiale fuso viene rotto da un getto di aria compressa o dal contatto con un disco posto in rotazione creando una matassa di fibre. Questa matassa viene impiegata per produrre vari prodotti isolanti come coperte, strisce, fogli, corde, ecc. La loro resistenza alla temperatura è direttamente proporzionale al grado di allumina⁴.

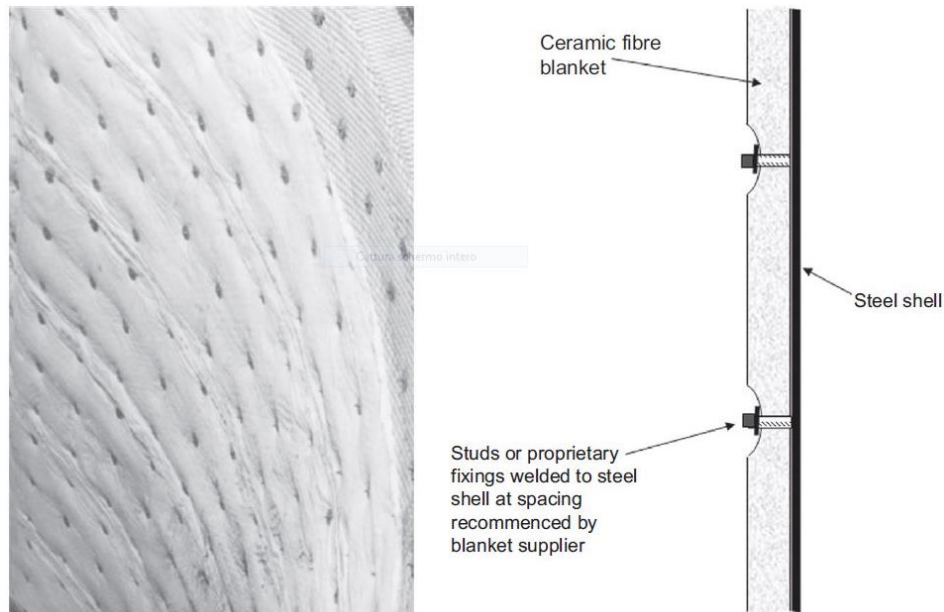


Fig. 12 A sinistra una foto di come si presenta una coperta di fibre ceramiche applicata ad un guscio. A destra una rappresentazione schematica⁴.

Questi materiali non sono normalmente posti a contatto con il processo, perciò la loro selezione si fa esclusivamente sulle proprietà termiche quali conduttività, dilatazione e stabilità dimensionale, nonché costo.

3.6 L'atmosfera

La scelta del combustibile è una decisione critica nel processo di ideazione di un forno, perché il costo dell'alimentazione è uno dei maggiori costi di gestione. La scelta del carburante più adatto non si basa puramente su valutazioni di disponibilità e di costi, ma si valutano anche proprietà fisiche come il potere calorico, i limiti di infiammabilità, la densità, l'emissività della fiamma, la composizione chimica dei prodotti di combustione ed eventuali interazioni coi prodotti. Come già anticipato i combustibili gassosi sono la scelta primaria per chi vuole fare trattamenti termici sui metalli (nel contesto geografico nazionale), essi possono derivare da fonti naturali oppure essere creati artificialmente, i gas artificiali che erano di largo impiego in passato ora stanno cedendo il posto al gas naturale. Il gas naturale è composto in larga parte da metano, la sua composizione varia a seconda della provenienza oltre agli idrocarburi si possono trovare altri gas quali CO_2 , N_2 e H_2S , tuttavia l'acido solfidrico viene rimosso dal gas prima di essere immesso nella rete di distribuzione, è quindi spesso la scelta di default grazie alla sua disponibilità, tuttavia a causa del suo basso rapporto carbonio/idrogeno presenta anche una bassa emissività rispetto alla fiamma generata da un

olio combustibile, con una conseguente riduzione di produttività. D'altro canto certi processi produttivi richiedono un controllo stretto sull'atmosfera del forno e quindi sui flussi di combustibile e di aria, questo è facilmente ottenibile tramite l'utilizzo del gas. I combustibili gassosi hanno inoltre ulteriori vantaggi rispetto ai corrispettivi solidi o liquidi, non hanno emissione di ceneri (non desiderate per il processo considerato), sono privi di composti solforosi e permettono una vita più lunga ai refrattari⁴.

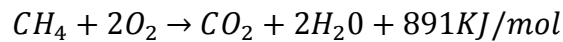
Property	North Sea	Groningen	Kansas Missouri	South Australia	Coal Bed Methane
CH ₄ (%)	94.4	81.8	84.1	91.25	98.0
C ₂ H ₆ (%)	3.0	2.7	6.7	4.53	—
C ₃ H ₈ (%)	0.5	0.4	—	0.54	—
Higher C _x H _y (%)	0.4	0.2	—	—	—
N ₂ (%)	1.5	14.0	8.4	1.4	1.5
CO ₂ (%)	0.2	0.9	0.8	2.0	0.5
Relative Density (air = 1)	0.589	0.641	0.63	0.612	0.566
CV gross (MJ/m ³)	38.62	33.28	36.13	38.33	37.0
Air Req (m ³ /m ³)	9.751	8.402	9.16	9.644	9.33
Wobbe No (MJ/m ³)	50.322	41.568	45.522	48.87	49.2

Tab. 7 Un esempio della composizione di gas naturale, così come viene fornito⁴.

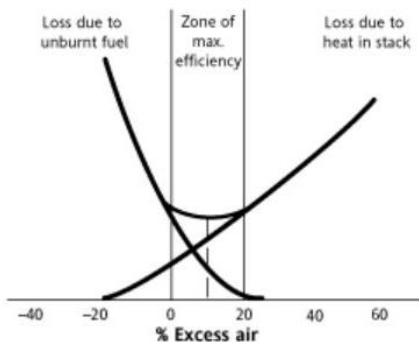
Properties	Blast Furnace Gas	Coke Oven Gas	Producer Coal Gas	Lean Reformer Gas ¹	Lurgi Crude Syngas	Commercial Propane
CH ₄ (%)	—	28	2.6	22.7	10.3	—
C ₂ H ₆ (%)	—	—	—	5.0	—	1.5
C ₃ H ₈ (%)	—	—	—	—	—	91.0
Higher C _x H _y (%)	—	2	0.4	0.4	0.6	7.5
CO	24	7.4	29	2.2	24.4	—
H ₂	2.5	54	12	53.7	37.3	—
N ₂ (%)	56	5.6	52	—	1.8	—
CO ₂ (%)	17.5	2	4	16.0	25.6	—
O ₂ (%)	—	0.4	—	—	—	—
Relative Density (real air = 1)	1.04	0.38	0.87	0.593	0.732	1.523
CV gross (MJ/m ³)	3.18	19.89	6.14	18.92	11.76	93.87
Air Req (m ³ /m ³)*	0.631	4.572	1.28	4.398	2.556	23.762
Wobbe No (MJ/m ³)	3.118	32.266	6.583	27.196	13.745	76.064

Tab. 8 Un esempio della composizione di alcuni gas artificiali⁴.

La chimica della combustione di gas naturale può essere descritta in modo semplice dalla seguente reazione



La reazione implica altre numerose e complesse reazioni a catena, questa rappresentazione è tuttavia sufficiente per lo scopo che è stato prefissato cioè una semplice analisi qualitativa dei prodotti di reazione. Nell'eventualità di una combustione imperfetta, non tutto il carbonio del combustibile verrà ossidato ad anidride carbonica e sarà presente del monossido di carbonio, con una perdita di efficienza del processo, inoltre data la nocività del composto e la capacità riducente si deve cercare di limitarne le quantità. Per ottenere una combustione completa nella pratica si utilizza dell'aria in eccedenza, in modo da avere un eccesso stechiometrico in favore del comburente e che il combustibile sia il reagente limitante, inoltre il design del bruciatore deve essere pensato in modo da miscelare l'aria ed il combustibile in modo efficiente e ridurre il quantitativo d'aria richiesto. Più aria in eccesso viene impiegata infatti, più bassa è l'efficienza termica del forno dal momento che una parte del calore ottenuto deve essere usata per scaldare l'eccesso di aria, d'altro canto se non si arriva ad ossidazione completa si ha una perdita del potere calorico ottenibile ed una immissione in atmosfera di prodotti inquinanti. Esiste una percentuale ottimale della quantità d'eccesso che dipende anche dal designo della fornace⁴.



Graf. 1 Questo grafico mostra al quantità di calore perso in funzione del quantitativo di aria utilizzato, si noti come la zona per la resa ottimale del forno sia in una zona in cui non si ha la completa combustione⁷.

Il monossido di carbonio quindi non è completamente eliminabile in primo luogo perché la miscelazione dei gas non sarà mai perfetta, in secondo luogo perché la reazione tra CO e O₂ per produrre CO₂ è di equilibrio, normalmente in un buon sistema di combustione la CO si limita a 50 ppm. Sfortunatamente il monossido di carbonio tende ad aumentare quando si cercano di applicare i metodi per ridurre le emissioni di NO_x (come l'aumento della turbolenza delle fiamme libere). Gli ossidi d'azoto che si formano durante il processo di combustione sono chiamati NO_x. Il monossido di azoto NO si forma inizialmente a causa della combinazione tra ossigeno ed azoto ad alte temperature, poi si trasforma in NO₂ attraverso un processo di ossidazione spontanea quando in

contatto con l'ossigeno. A causa dell'elevata energia di attivazione la reazione è molto dipendente dalla temperatura, dalla concentrazione di ossigeno nella fiamma e dal tempo di permanenza del gas nelle zone ad alta temperatura. Altri tipi di inquinanti come gli ossidi dello zolfo, i composti organici volatili, composti clorurati e le ceneri non sono presenti in quantità significative in questo tipo di forni⁴.

Esistono una tipologia di forni rigenerativi sviluppati a partire dal 1993 (HiTAC, *high temperature air combustion*) che utilizzando il ricircolo dei fumi di scarico, portano la temperatura della miscela combustibile/comburente fino alle temperature di 1000 °C, questo tipo di processo riduce di molto le emissioni inquinanti, permettendo un notevole risparmio di energia. L'utilizzo di scambiatori per migliorare l'efficienza della combustione non sia un aspetto del tutto nuovo, questa metodologia ne è difatti una estensione, sono stati ricercati infatti rigeneratori che permettessero il massimo recupero, come quelli a nido d'ape sviluppati in Giappone a partire dagli anni 90', che permettevano di operare con differenze di temperatura piuttosto basse tra i gas di scarico in uscita e la miscela in entrata (nell'ordine dei 100 °C), permettendo di arrivare a temperature di preriscaldamento anche di 1200 °C. Di fondamentale importanza è anche il design del bruciatore, numerosi studi sono stati fatti al fine di trovare la configurazione migliore per la riduzione degli NO_x, ad esempio secondo la Tokyo Gas la configurazione migliore si ha quando le porte di iniezione dell'aria e del combustibile non coincidono, inoltre si devono garantire alte velocità di iniezione. A differenza di un forno con un preriscaldamento tradizionale (quindi con temperature che non superano i 600-800 °C) con questa metodologia è stato osservato che (per temperature di 1350 °C, e velocità della miscela di 90 m/s) l' NO_x invece di aumentare come ci si sarebbe potuti aspettare diminuisce in modo proporzionale alla velocità di iniezione, inoltre la fiamma è trasparente, senza colore e senza una zona locale ad alta temperatura, questo perché la combustione avveniva uniformemente in tutta l'area di lavoro, permettendo una omogeneità nella temperatura senza precedenti⁸.

3.7 Studio sulla trasmissione di calore

3.7.1 Generalità

Da molti secoli l'uomo si interroga sull'origine di fenomeni termici quali il riscaldamento dei materiali e la combustione, ipotizzando dapprima l'esistenza di una sostanza fondamentale chiamata flogisto, successivamente si attribuì al calore le proprietà di un fluido non visibile, che aveva tra tutte le particolarità quella di fluire per contatto dai corpi caldi entro la materia di un corpo più freddo, modificandone la temperatura. Soltanto verso la metà del XIX secolo vennero gettate le basi della termodinamica grazie agli studi di Mayer e di Joule riguardanti la quantità di calore e il lavoro necessario per ottenerlo⁹.

Il flusso termico è diffuso e avviene continuamente, difatti se ci fosse una regione spaziale dove ciò non avvenisse essa sarebbe isotermica e totalmente isolata da altre regioni. In essa non ci sarebbero gradienti termici, non ci sarebbero processi di nessun tipo.

Dalla prima legge della termodinamica l'espressione del calore per un sistema chiuso prende la forma di:

$$\Delta Q = \Delta W + \Delta U, \quad (3.1)$$

Dove Q è il calore scambiato e per convenzione è positivo se entra nel sistema, W è il lavoro, positivo se viene fatto dal sistema e U è l'energia del sistema, positiva se aumenta. Se parliamo di flussi e se consideriamo come unico lavoro che viene svolto $p dV$, l'equazione data diventa:

$$\dot{Q} = p \frac{dV}{dt} + \frac{dU}{dt}, \quad (3.2)$$

Dato il sistema che andremo ad analizzare, si può non considerare la componente del lavoro nella formula e la formula precedente diventa nel caso di flussi di calore:

$$\dot{Q} = mc \frac{dT}{dt}, \quad (3.3)$$

Dove c è il calore specifico che per un corpo incompressibile ha un unico valore. Se il trasferimento di calore fosse reversibile allora l'equazione diverrebbe:

$$T \frac{dS}{dt} = p \frac{dV}{dt} + \frac{dU}{dt}, \quad (3.4)$$

Tuttavia quest'operazione non può essere fatta perché i processi reali sono tutti irreversibili ed S non è definita come una funzione della temperatura nei processi irreversibili. Per calcolare il trasferimento di calore ci si può perciò basare sulla introduzione di un set di principi fisici chiamati le leggi di trasporto, che non fanno parte della termodinamica. Tra di esse ci sono la legge di Fourier, la legge di Newton e la legge di Stefan-Boltzmann, tutti questi principi devono essere combinati con la prima legge della termodinamica⁹.

Consideriamo ora il caso di nostro interesse, un muro che si interpone a due riserve termiche dove $T_1 > T_2$, il calore fluisce spontaneamente e irreversibilmente dalla 1 alla 2. In accordo con la seconda legge della termodinamica l'entropia dell'universo è aumentata; l'entropia del muro non cambia, in quanto esso non cambia il suo stato, cambia l'entropia delle due riserve.

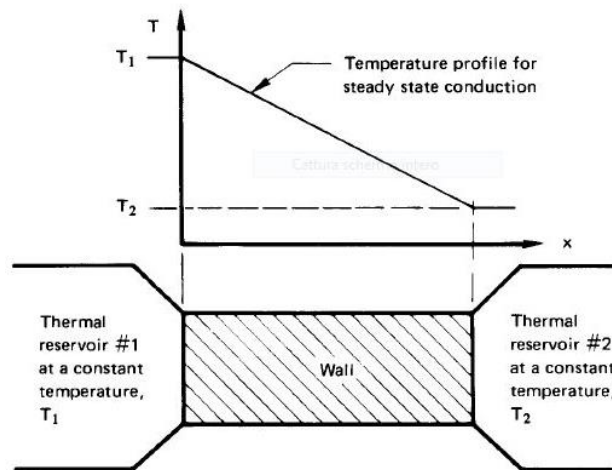


Fig. 12 Flusso di calore irreversibile tra due riserve con un muro in mezzo⁹.

Il calore si può trasferire attraverso conduzione, convezione e irraggiamento. All'interno di un forno per il trattamento termico avvengono gli ultimi due fenomeni, invece tra la parete esterna e quella interna avviene attraverso la conduzione, che viene descritta matematicamente da Hebergan con la sua legge empirica, la quale afferma che il flusso di calore risultante dalla conduzione termica è proporzionale alla grandezza del gradiente di temperatura e opposto in segno. Chiamando k la costante di proporzionalità allora:

$$q = -k \frac{dT}{dx}. \quad (3.5)$$

La costante k , viene chiamata conduttività termica. I valori di conduttività termica risiedono in un range molto ampio, è ben risaputo che la temperatura di un corpo è strettamente correlata alla sua velocità molecolare e la trasmissione di quest'ultima essendo legata alla densità è molto più efficace

nei solidi rispetto ai gas. Il flusso di calore è una quantità vettoriale, l'equazione precedente ci dice che se la temperatura decresce con x , allora la quantità q sarà positiva ed il calore fluirà secondo il verso di x . Il calore fluirà dalla temperatura più alta a quella più bassa⁹. L'equazione presentata è la versione unidimensionale della legge di Fourier:

$$\vec{q} = -k\nabla T. \quad (3.6)$$

Nel tipo di problema che andiamo a risolvere ci possiamo ricondurre al caso unidimensionale, non c'è quindi nessuna difficoltà nel decidere quale sia la direzione del flusso di calore.

3.7.2 Equazione unidimensionale di diffusione

La legge di Fourier richiede, espressa nel caso unidimensionale, l'utilizzo di due variabili dipendenti T e q . Per eliminare q e risolvere in T , viene ripresa la prima legge della termodinamica in forma implicita.

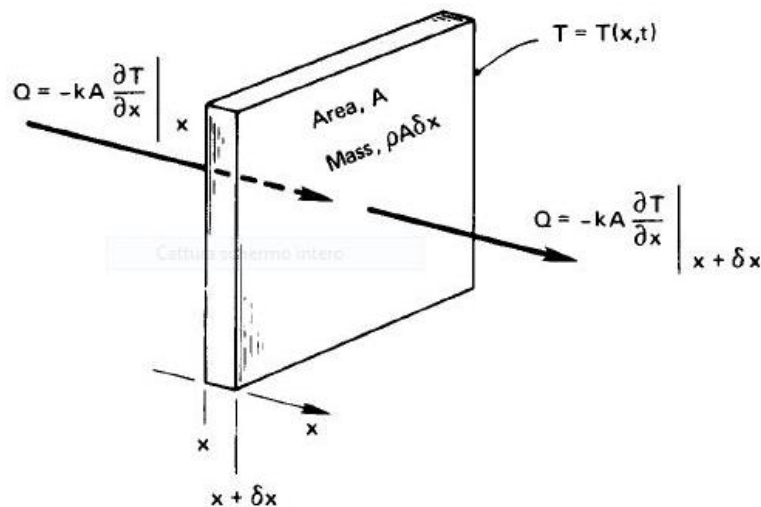


Fig. 13 Conduzione di calore unidimensionale attraverso un elemento differenziale.

Si consideri un elemento unidimensionale (come quello in figura 13) dall'applicazione della legge di Fourier per ogni lato dell'elemento, come mostrato, il valore netto di calore che esce fuori durante uno stato non stazionario è:

$$q_{net}A = Q_{net} = -kA \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \delta x, \quad (3.7)$$

Per eliminare la perdita di calore Q_{net} si usa la prima legge per sistemi chiusi, senza scambio di lavoro.

$$-Q_{net} = \frac{dU}{dt} = \rho c A \frac{d(T-T_{ref})}{dt} \delta x = \rho c A \frac{dT}{dt} \delta x, \quad (3.8)$$

Dove ρ è la densità dello slab e c è il calore specifico. Le due equazioni possono essere combinate e dare:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{\rho c}{k} \frac{\partial T}{\partial t} \equiv \frac{1}{\alpha} \frac{\partial T}{\partial t}, \quad (3.9)$$

Questa è l'equazione di diffusione ad una dimensione, eliminando la Q abbiamo ottenuto una equazione differenziale che può essere risolta per la distribuzione di temperatura $T(x,t)$. Da questa equazione si ricava una nuova proprietà che è fondamentale nella trasmissione di calore in stato non stazionario⁹. Questa proprietà è la diffusività termica:

$$\alpha \equiv \frac{k}{\rho c} [m^2/s], \quad (3.10)$$

È una misura di quanto velocemente un materiale può portare via calore da una sorgente calda e stabilizzarsi nello stato stazionario. Dal momento che il materiale non trasmette solo calore ma deve pure scaldarsi ecco che α tiene conto sia della conduttività k che della capacità termica specifica ρc .

Nel caso di un processo stazionario dove la distribuzione della temperatura è lineare, il gradiente può venire espresso come:

$$\frac{dT}{dx} = \frac{T_2 - T_1}{L}, \quad (3.11)$$

E quindi il flusso di calore attraverso un concio di materiale omogeneo diventa:

$$q = \frac{\dot{Q}}{A} = k \frac{T_1 - T_2}{L} = k \frac{\Delta T}{L}, \quad (3.12)$$

Arrangiando la formula si può mettere in evidenza la sua similitudine con la legge di Ohm:

$$T_1 - T_2 = \frac{L}{kA} \dot{Q}. \quad (3.13)$$

Dove la differenza di temperatura corrisponde alla differenza di potenziale elettrico, la portata di calore corrisponde alla corrente elettrica, mentre L/kA corrisponde alla resistenza. Un numero finito di elementi di materiali diversi, può essere quindi considerato come delle resistenze al passaggio del calore in serie⁹.

3.7.3 Resistenza di contatto

L'analogia con la resistenza elettrica ritorna utile quando si deve descrivere il comportamento all'interfaccia tra due conduttori. Il problema dell'accoppiamento di due superfici è che, anche viene applicata una forte pressione, a causa delle ruvidezze superficiali sono presenti piccoli spazi vuoti pieni d'aria. La conduzione attraverso i punti di contatto solido-solido è molto efficiente, attraverso gli interstizi ricchi di gas invece è piuttosto povera. La stessa radiazione termica attraverso tali gap è inefficiente. Si può trattare questo problema utilizzando il concetto presentato prima, cioè quello delle resistenze in serie, considerando l'interfaccia come una conduttanza interfacciale h_c , in serie con i materiali conduttori⁹. Questo valore h_c è simile al coefficiente di trasferimento del calore e ha la stessa unità di misura W/m^2K .

La conduttanza interfacciale h_c dipende dai seguenti fattori:

- La finitura superficiale e la pulizia dei solidi a contatto,
- I materiali che sono a contatto,
- La pressione con i quali sono forzati assieme,
- La sostanza (o l'assenza di essa) negli spazi interstiziali,
- La temperatura ai piani di contatto.

3.7.4 Profilo termico

Per individuare l'andamento del profilo termico nella parete del forno in esame non si è presa in considerazione la conduttanza interfacciale a causa delle difficoltà oggettive nel trovare dati attendibili, il modello utilizzato è quello del corpo infinito in stato stazionario, utilizzando la seguente equazione ricavata dalle considerazioni precedenti, ovverosia visualizzando i vari strati di materiale come resistenze (al passaggio del calore) in serie

$$q = \frac{\Delta T}{\sum_i \frac{L_i}{k_i}} \quad (3.14)$$

Dovendo poi il flusso essere costante attraverso tutti gli strati è stato calcolato il ΔT dello strato i -esimo

$$\Delta T_i = q \cdot \frac{L_i}{k_i} \quad (3.15)$$

E questo ha permesso di ricavare il profilo termico che verrà presentato successivamente.

Sui disegni relativi allo stesso forno (che per motivi di riservatezza saranno omessi) relativamente alla sezione della parete, vengono indicati lo spessore e la tipologia (mattoni piuttosto che panni) del refrattario e degli isolanti usati. Purtroppo non essendo disponibili informazioni sul tipo di materiale impiegato, sono state fatte delle ragionevoli supposizioni. Il tipo di refrattario è stato scelto utilizzando come supporto il sito della Harbison-Walker, individuando per lo scopo l'Ufala® XCR; con un quantitativo di Al_2O_3 attorno al 60% è da considerarsi un prodotto ad alto contenuto di allumina e quindi rientrando nella categoria dei refrattari neutri, offre una ottima resistenza allo shock termico e alla corrosione, adatto alle condizioni che si creano in forni per il trattamento termico lo spessore del refrattario (stando ai disegni) è di 230 mm. Nella seguente tabella è stato riportato il coefficiente di diffusività termica in funzione della temperatura posto a confronto con quello di altri refrattari.

BRAND	TEMPERATURE (DEGREES F)					
	200	700	1200	1800	2200	2600
KS-4® GR	4.99	5.26	5.50	5.73	5.86	5.96
LO-ABRADE® GR	6.42	6.38	6.4	6.53	6.68	6.88
VERSAFLOW® THERMAX®	8.10	8.86	9.56	10.25	10.62	10.91
UFALA® XCR	15.91	13.21	12.28	12.28	12.78	13.64
RUBY® PLASTIC	24.3	19.3	17.9	17.1	16.7	16.1
ECLIPSE® 60P	32.40	39.80	38.72	36.10	34.94	34.63
GREENGUN ECLIPSE® 73P	34.87	35.17	37.10	41.88	45.88	51.23

Tab. 9 Conducibilità termica (in $Btu \cdot in / (h \cdot ft^2 \cdot ^\circ F)$) a diverse temperature di vari prodotti refrattari della H-W¹⁰.

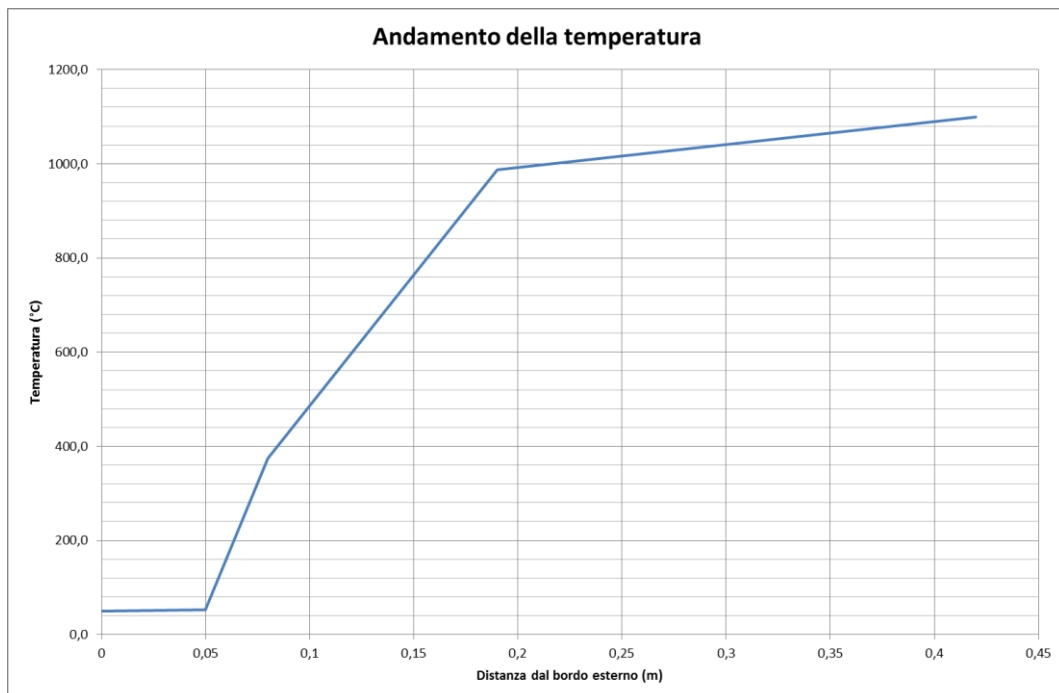
Per l'isolamento termico è stata ragionevolmente supposta la presenza di mattoni refrattari per uno spessore di 110 mm (come indicato), scelti dal catalogo della Morgan ThermalCeramics. Il tipo scelto, date le temperature di utilizzo inferiori ai 1260 °C, è il JM 23, un prodotto a base caolino con aggiunte di allumina per la resistenza alle alte temperature, la cui porosità viene garantita da un riempitivo organico a granulometria controllata che brucia durante la cottura.

Refrattario		Mattoni isolanti		Panni isolanti	
Temp. (°C)	k (W/mK)	Temp. (°C)	k (W/mK)	Temp. (°C)	k (W/mK)
1204,44	1,843	1000	0,19	550	0,11
982,22	1,771	800	0,17	316	0,0822
648,99	1,771	600	0,14		
		400	0,12		

Tab. 10 Conducibilità termica in funzione della temperatura così come dalle schede tecniche dei produttori.

Infine sulla parte più esterna, appena al di sotto della parete metallica del forno (in AISI 304 con spessore 50 mm) è stata ipotizzata la presenza di un pannello isolante a fibra ceramica sempre della Morgan, di spessore 30 mm.

Supponendo che la temperatura esterna della parete metallica di 50 °C e interpolando linearmente i coefficienti di conduzione termica quando possibile, il risultato che si ottiene è il seguente



Graf. Viene visualizzato l'andamento della temperatura in funzione della distanza dal bordo esterno.

Si può notare come il calo della temperatura avvenga tutta in uno spazio ristretto dal momento che è tutta a carico dell'isolante, com'era da aspettarsi. Questo grafico sebbene sia piuttosto indicativo, è tuttavia richiesto per capire a quali temperature deve lavorare il manicotto metallico della termocoppia e quindi il tipo di sigillante impiegabile. Inoltre come è ragionevole supporre dato il brusco profilo termico, eventuali fenomeni di condensa del vapore di combustione iniziano ad avvenire a ridosso della testa del sensore, completandosi in essa.

Capitolo 4

Il termoelemento

4.1 Introduzione

Una termocoppia consiste in due fili conduttori di materiali diversi anche chiamati termoelementi, uniti a formare un circuito. Il funzionamento si basa sull'effetto scoperto da T. J. Seebeck (1821), il quale mostrò che un circuito costituito da due metalli dissimili produceva un piccolo flusso di corrente se le loro giunzioni erano poste a temperature differenti. La forza elettromotrice che si genera è chiamata emf della termocoppia o anche corrente di Seebeck. Alcuni tipi di termocoppie sono conosciuti per dare una emf che varia regolarmente con la temperatura, questa caratteristica viene sfruttata per la sua rilevazione, per una corretta misura bisogna mantenere una delle due giunzioni (chiamata giunzione di riferimento), ad una temperatura fissa, in modo da ottenere una differenza ΔT (e quindi di emf) che è funzione solo della giunzione posta a contatto con il processo (giunzione misurante)¹¹.

Se E è il voltaggio di Seebeck, la sua derivata sulla temperatura dE/dt è conosciuta come potenziale termoelettrico o coefficiente di Seebeck S . Bisogna sottolineare che la emf è sola funzione della differenza di temperatura tra le due giunzioni di materiale dissimile ma omogeneo e, quando la composizione dei due termoelementi si può assumere costante, l'effetto Seebeck è indipendente da tutte le altre variabili, come una variazione della sezione, della distribuzione della temperatura e del suo gradiente. Uno dei due conduttori A viene detto positivo, rispetto ad un altro B se la corrente scorre da A a B alla giunzione più fredda. Peltier (1834) scoprì l'effetto inverso, se un flusso di corrente scorre in un circuito (costituito da conduttori dissimili) si avrà uno scambio di calore tra le giunzioni e l'ambiente, il verso della corrente determinerà se il calore viene liberato od assorbito. L'effetto su di una giunzione è indipendente dalla temperatura dell'altra giunzione e dalle dimensioni del cavo, è reversibile ed è direttamente proporzionale alla corrente¹¹.

La relazione matematica tra questi fenomeni e la temperatura termodinamica è stata sviluppata da W. Thomson (Lord Kelvin) applicando i principi termodinamici conosciuti all'epoca. Dopo un

primo tentativo errato di sviluppare una teoria, Thomson arrivò a formulare un postulato nel quale dimostrava la presenza di un terzo fenomeno termico reversibile (oltre all'effetto Peltier), che divenne noto come calore di Thomson. Questo tipo di calore, come Thomson fu in grado di dimostrare nel 1854, si libera o viene assorbito reversibilmente quando la corrente fluisce in un conduttore sottoposto ad un gradiente termico, ed è proporzionale al gradiente e alla corrente. Il calore netto in un conduttore per unità di volume e per unità di tempo risulta quindi essere:

$$Q = I^2 R - \sigma I \frac{dT}{dx}. \quad (4.1)$$

Dove si riconosce un contributo dovuto all'effetto Joule (dove I è la densità di corrente e R è la resistenza elettrica) e uno dovuto all'effetto Thomson (dove σ è il coefficiente di Thomson e dT/dx è il gradiente di temperatura). Il segno di quest'ultimo termine è positivo se il calore viene assorbito, negativo se viene liberato. Da questa relazione si evince inoltre che i calori di Joule e di Thomson possono essere utilizzati in modo indipendente, sebbene questo approccio non sia strettamente rigoroso, viene tuttavia frequentemente impiegato nel derivare la relazione termoelettrica¹²; approccio che è stato usato anche da un Thomson ben consapevole del suo grado di accuratezza, per arrivare a descrivere matematicamente l'effetto Seebeck. Partendo dall'effetto Peltier, con il calore espresso come portata:

$$\dot{q} = \gamma_{AB} I, \quad (4.2)$$

Dove γ è il coefficiente Peltier, e applicando la separazione dei contributi al calore, l'effetto Thomson viene così espresso:

$$\dot{q} = \pm \sigma I, \quad (4.3)$$

Thomson riuscì a dimostrare utilizzando la prima e la seconda legge della termodinamica che:

$$\gamma_{AB} = T S_{AB}, \quad (4.4)$$

Dove T è la temperatura termodinamica (in Kelvin) e S_{AB} è il coefficiente di Seebeck e che:

$$\sigma_A \sigma_B = -T \frac{d^2 E_{AB}}{dT^2}, \quad (4.5)$$

Dove E_{AB} è la voltaggio di Seebeck¹¹. La potenza termoelettrica assoluta (ATP) per il singolo termoelemento viene definita così:

$$S = \int_0^T \frac{\sigma}{T} dT, \quad (4.6)$$

Chiaramente una fem può essere misurata solo in combinazione con un altro termoelemento, la potenza termoelettrica di una termocoppia si ricava quindi così:

$$\left. \frac{dE_{AB}}{dT} \right|_0^T = \int_0^T \frac{\sigma_B - \sigma_A}{T} dT, \quad (4.7)$$

La potenza termoelettrica di ogni termocoppia è zero a 0 K perciò

$$\frac{dE_{AB}(T)}{dT} = S_B - S_A, \quad (4.8)$$

La emf netta di una termocoppia è un integrale di linea attorno al percorso del termoelemento dal terminale positivo a quello negativo:

$$E_{AB} = \int_q (S_A - S_B) \vec{\nu} T \cdot \vec{dx}, \quad (4.9)$$

Se i termoelementi sono fisicamente e chimicamente omogenei, il valore di S è unicamente funzione della temperatura e la emf della termocoppia è indipendente dal percorso ed è unica. Se come normalmente avviene i termoelementi sono disomogenei, il potenziale osservato dipende dalla posizione e dalla forma del gradiente di temperatura, quindi dal percorso.

Esistono tre leggi sui circuiti termoelettrici che ne idealizzano il comportamento¹¹.

1. Legge dei metalli omogenei. Una corrente termoelettrica non può essere generata in un circuito formato da un singolo e omogeneo materiale dalla sola applicazione del calore, nemmeno se varia in sezione.
2. Legge dei metalli intermedi. La somma algebrica delle forze termoelettriche in un circuito composto da qualsiasi numero di diversi materiali è zero se tutto il circuito è alla stessa temperatura. La seconda legge è una conseguenza della impossibilità del moto perpetuo, secondo la termodinamica il lavoro non può essere ricavato da un motore che opera alla stessa temperatura, questo vale anche per le termocoppie, non si ricava una differenza di potenziale se il circuito non sperimenta un gradiente di temperatura. Un ulteriore risultato è che un terzo materiale può sempre essere aggiunto al circuito se omogeneo, senza effetti netti sulla variazione della emf, fintantoché le estremità rimarranno alla stessa temperatura, inoltre qualsiasi giunzione sottoposta ad una temperatura uniforme e che ha un buon contatto elettrico, non influenza la emf. Una importante applicazione di questo è che non è fondamentale l'esatta maniera in cui una giunzione viene creata, per misure affidabili è sufficiente una installazione che preveda che la giunzione e una piccola parte del sensore adiacente sia isoterma, l'emf verrà comunque sviluppata solo in quella porzione di termoelemento sottoposto al gradiente di temperatura. In questo modo quando la

termocoppia è correttamente installata, non c'è nessun contributo per effetto Seebeck da questa regione.

3. Legge delle temperature successive o intermedie. Se due metalli dissimili producono una emf di E_1 , quando le loro giunzioni sono poste tra T_1 e T_2 , e una emf E_2 quando le giunzioni sono tra T_2 e T_3 , la termocoppia genererà una emf pari a E_1+E_2 quando sarà posta tra T_1 e T_3 . Questa legge permette ad una termocoppia, calibrata per una data temperatura di riferimento di essere usata in qualsiasi altra temperatura previo uso delle opportune correzioni.

Un'altra conseguenza riguarda i cavi di estensione, se hanno le stesse caratteristiche termoelettriche dei termoelementi del sensore, possono essere impiegate nel circuito termoelettrico senza influenzare il valore netto della emf.

4.2 La termocoppia

I metodi di misura possono essere suddivisi generalmente in due tipi, il primo viene impiegato in ambito industriale quando non sono richieste precisioni estreme.



Fig. 15 A sinistra un circuito semplice in cui il trasmettitore viene collegato direttamente ai fili. A destra nel caso si debbano utilizzare cavi compensati.

In questo caso la termocoppia viene collegata direttamente (a sinistra) o per mezzo di cavi compensati (a destra) allo strumento di misura¹³. La compensazione del giunto freddo viene effettuata direttamente dall'elettronica dello strumento di misura che, rilevando la temperatura attraverso l'utilizzo di altri sensori come le RTD, modifica in automatico il segnale in modo che la misura sia indipendente dalla temperatura ambientale.

Il secondo metodo permette di ottenere misurazioni più accurate, per questo motivo viene generalmente impiegato in laboratorio.

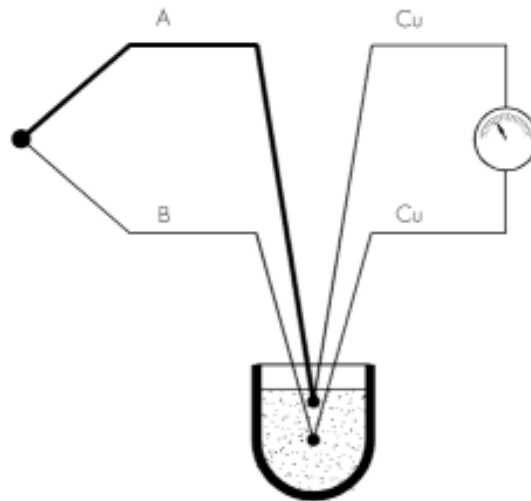


Fig. 15 Esempio di come viene termostatato il giunto freddo.

In questo caso il giunto di riferimento viene mantenuto termostatato ad una temperatura nota (solitamente il punto di fusione del ghiaccio).

Esistono principalmente due tipologie costruttive: ad isolamento tradizionale e ad isolamento minerale. L'isolamento minerale migliora caratteristiche quali velocità di risposta e resistenza alle vibrazioni.

Le termocoppie ad isolamento tradizionale¹³ sono costituite da:

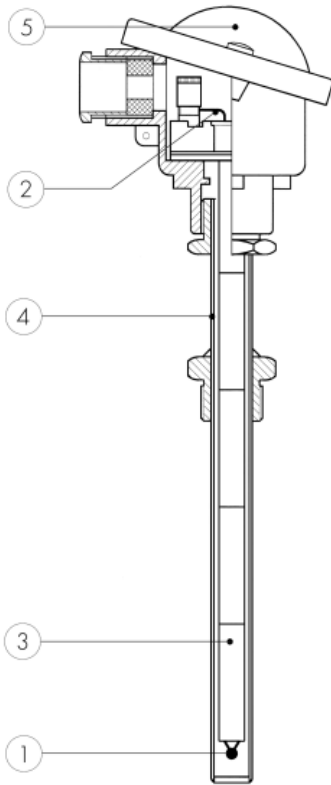


Fig. 16 Schema di una termocoppia a isolamento tradizionale¹³.

1. Giunto di misura. Chiamato anche giunto caldo è la zona in cui i due conduttori della termocoppia sono uniti tra loro. Essendo la sua dimensione di dimensioni ridotte, si può considerare il tipo di misura come puntiforme. L'esecuzione deve essere fatta in modo tale da non presentare tensioni meccaniche sui due conduttori (specialmente per quanto riguarda le termocoppie a metallo nobile) in quanto queste, una volta in temperatura, pregiudicherebbero il corretto funzionamento della termocoppia.

2. Fili della termocoppia. Chiamati al singolare termoelemento o gamba (dall'inglese leg), devono essere dimensionati opportunamente in base alle condizioni d'impiego.

3. Isolatori ceramici. Servono per mantenere isolati elettricamente i fili per tutta la lunghezza della sonda.

4. Guaina di protezione. Ha lo scopo di proteggere il sensore dall'atmosfera del processo è importante che sia costituita del giusto materiale e che abbia le giuste dimensioni affinché (nel caso sia di materiale dissimile rispetto all'isolatore) le eventuali dilatazioni non inficino la misura. Spesso oltre alla semplice guaina

viene impiegato un opportuno tubo chiuso ad una estremità chiamato pozzetto termometrico, con lo scopo di dare ulteriore protezione (soprattutto meccanica). Se la sonda, mentre è in esercizio deve essere sottoposta alle verifiche previste dal test SAT, è prassi incorporare all'interno del pozzetto una seconda guaina di protezione, vuota, che funge da guida per l'inserimento della termocoppia del test (vedi appendice 3).

5. Testa di connessione. La testa di connessione, generalmente in alluminio o in AISI 316 (per applicazioni igieniche), contiene la morsettiera, chiamata basetta ceramica, che permette il collegamento elettrico con la termocoppia, una configurazione così viene definita "a fili liberi" in alternativa è possibile installare un trasmettitore analogico con una uscita 4-20 mA o uno digitale con uscita HART oppure Profibus PA.

Qui sotto si può vedere il limite di impiego delle termocoppie in funzione del diametro dei fili per un isolamento tradizionale.

TIPO	CONDIZIONI	DIAMETRO FILI (mm)					
		3	1,5	1,3	0,8	0,5	0,25
J	Fili nudi	650	480	480	425	340	310
	Fili inguainati	760	590	450	480	370	370
K/N	Fili nudi	1.090	925	925	870	760	700
	Fili inguainati	1.260	1.090	1.090	980	870	815
T	Fili nudi	315	315	260	200	200	200
	Fili inguainati	370	370	315	260	200	200
E	Fili nudi	760	590	590	480	370	370
	Fili inguainati	870	650	650	540	425	425
S/R	Fili nudi				1.540	1.480	1.320
	Fili inguainati						
B	Fili nudi					1.700	
	Fili inguainati						

Tab. 10 Tabulati i limiti di temperatura in funzione del diametro. Da notare che per le termocoppie nobili non esistono diametri superiori ai 0,8 mm, questo per una ragione di costi e di precisione nella misura¹³.

Le termocoppie ad isolamento minerale MgO chiamate anche MIMS (*Mineral Insulated Metal Sheated*), permettono di realizzare termocoppie ad elevate prestazioni e con proprietà meccaniche eccellenti. Le principali caratteristiche costruttive di questo tipo di realizzazione possono essere così riassunte:

- possibilità di realizzare termocoppie di dimensioni molto ridotte (a partire da 0,5mm di diametro),
- possibilità di piegare la guaina con raggi di curvatura molto stretti,
- considerevole aumento della durata media della termocoppia,
- possibilità di realizzare termocoppie molto lunghe.

E sono costituite da:

1. Giunto di misura. Con l'utilizzo di particolari tecniche viene realizzata l'unione dei due conduttori costituenti la termocoppia all'interno del cavo isolato in ossido minerale e quindi

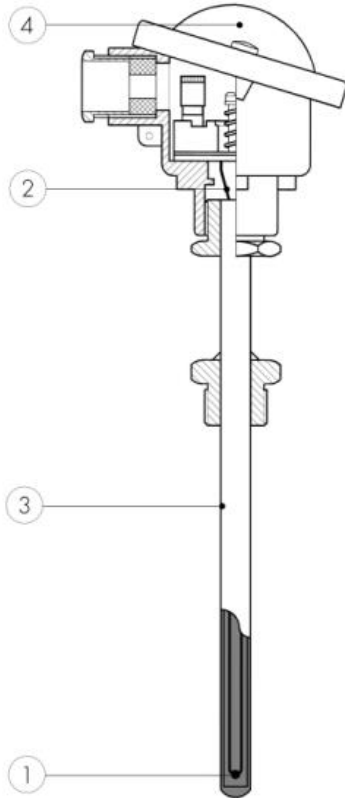


Fig. 17 Schema di una termocoppia a isolamento MIMS¹³.

si procede alla chiusura dello stesso. Il giunto di misura può essere:

- a. Giunto caldo esposto. Caratterizzato da un ridottissimo tempo di risposta in quanto lo stesso è a diretto contatto con l'ambiente di cui si deve misurare la temperatura, sconsigliato per gli ambienti corrosivi.

- b. Giunto caldo a massa. In questo tipo di realizzazione il giunto di misura è parte integrante della guaina di protezione e di conseguenza il tempo di risposta è abbastanza ridotto, l'esecuzione deve essere conforme alle norme ASTM-E-235 . Consigliato in presenza di alte pressioni.

- c. Giunto caldo isolato. Il giunto caldo è completamente isolato dalla guaina di protezione e quindi particolarmente indicato nei casi in cui fem parassite potrebbero falsare la misura e in cui è richiesta la migliore resistenza alle vibrazioni.

2. Fili della termocoppia. All'interno del cavo isolato in ossido minerale si possono trovare due, quattro o sei fili; la

termocoppia potrà quindi essere semplice, doppia o tripla.

3. Guaina con isolamento minerale. Questa è composta da una guaina metallica contenente i conduttori isolati tra loro e dalla guaina stessa per mezzo di ossidi metallici purissimi e altamente compressi; l'isolamento standard è l'ossido di magnesio MgO usato nel 95% delle applicazioni, altri tipi di ossido sono stati studiati, come ad esempio l'allumina, ma i lievi vantaggi non giustificavano i costi. Un altro particolare tipo di ossido minerale è stato sviluppato, chiamato commercialmente MI-Dry™, ha migliori proprietà isolanti rispetto all'ossido minerale tradizionale ed è molto meno igroscopico e ha migliori proprietà barriera, ha lo scopo di ridurre il problema delle giunzioni virtuali, che si possono formare quando l'ossido di magnesio perde, per una qualsiasi ragione (in genere dovute alla presenza di umidità assorbita durante la fabbricazione o in altre fasi del processo) la sua capacità di fare da isolante e crea una giunzione che accorcia la lunghezza della termocoppia (è come se la temperatura venisse rilevata in un nuovo punto).

4. Testa di connessione. Ha le stesse funzioni e modalità costruttive delle termocoppie con isolamento tradizionale.

Anche per questa tipologia di termocoppie può essere impiegato un pozzetto, perdendo però in parte i vantaggi della rapidità nella risposta. Il grafico seguente mostra il tempo necessario ad una termocoppia con isolamento minerale per il raggiungere il 63,2% del salto termico misurato in acqua con velocità di 0,4m/s.

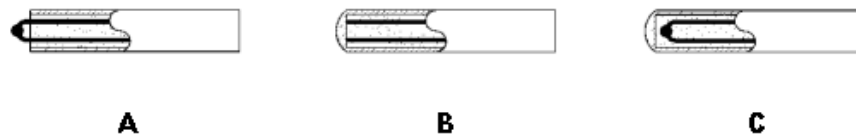


Fig. 18 A) Giunto caldo esposto, B) Giunto caldo a massa, C) Giunto caldo isolato.

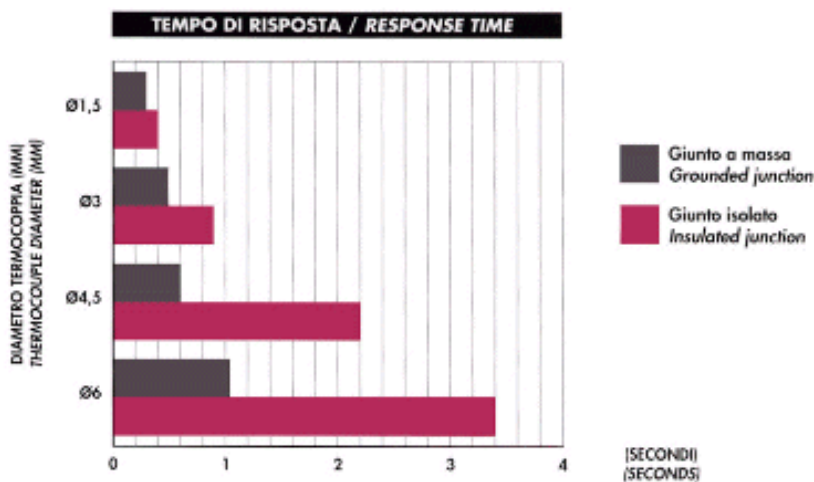


Fig. 19 Confronto tra i tempi di risposta di sue giunti diversi¹³.

4.2.1 Tipologie normate

Degli approssimativamente 300 differenti tipi di termocoppia, solo i pochi che hanno caratteristiche favorevoli (come la resa emf vs temperatura o la stabilità nel tempo) sono di utilizzo generale, sono otto infatti quelli che hanno un maggior impiego in ambito industriale. Negli Stati Uniti ogni tipo è identificato da una lettera, questa pratica è stata introdotta dalla Instrument Society of America (ISA) e adottata nel 1964 come norma per eliminare l'uso dei nomi proprietari. Gli standard di impiego negli USA (e nel mondo) appartengono a due società: l'ANSI (American National

Standard Institute) e l'ASTM (American Society for Testing and Materials) le quali a loro volta utilizzano come referenze le tabelle del National Bureau of Standards Monograph, come basi per la standardizzazione. Come descritto negli standard delle due società, le lettere di designazione attualmente identificano le tabelle (emf vs temperatura) e possono essere applicate ad ogni termocoppia che ha quelle caratteristiche termoelettriche in accordo con le tolleranze specificate, a prescindere dalla composizione dello strumento. Tuttavia queste tabelle sono state determinate sulla base delle composizioni degli attuali termoelementi, nella seguente vengono elencati i tipi di termocoppia normati e le caratteristiche.

Tipo		Limiti di temperatura (°C)	Descrizione
Simbolo	Materiali		
S	Pt10%Rh - Pt	-50 / 1760	Termocoppia a base di metalli nobili (Platino e Rodio) permette di ottenere misure molto precise. Particolarmente resistente alle alte temperature viene solitamente usata in atmosfere ossidanti. Poco raccomandata in atmosfere riducenti o che contengano vapori di metallo.
R	Pt13%Rh - Pt	-50 / 1760	Come la termocoppia tipo "S" ma con percentuali diverse dei due metalli.
B	Pt30%Rh - Pt6%Rh	0 / 1820	Termocoppia a base di metalli nobili che grazie alla maggiore quantità di Rodio rispetto ai tipi "S" e "R" la rendono più resistente alle alte temperature ed agli stress meccanici.
E	Cr - Co	-270 / 1000	Termocoppia con alto potere termoelettrico che unisce il polo positivo della termocoppia tipo "K" e il polo negativo della termocoppia tipo "J". Particolarmente indicata in atmosfere ossidanti.
J	Fe - Co	-210 / 1200	Termocoppia formata dal polo positivo in ferro e da quello negativo in costantana (lega a base di rame e nichel). Indicata per misure di medie temperature in atmosfere riducenti e con presenza di idrogeno e carbone. La presenza del ferro ne pregiudica il buon funzionamento in atmosfere ossidanti.
K	Cr - Al	-270 / 1270	Termocoppia a base di leghe contenenti nichel adatta per misure di alte temperature in atmosfere ossidanti . Non utilizzabile in atmosfere riducenti.
T	Cu - Co	-270 / 400	Termocoppia che permette accurate misure a bassa temperatura in atmosfere ossidanti e riducenti.
N	Nicrosil - Nisil	-270 / 1300	Termocoppia per alte temperature simile alla tipo "K" ma con minor isteresi.
W3	W3%Re- W25%Re	0 / 2310	Termocoppia per altissime temperature composta da un polo positivo di Tungsteno contenente in 3% di Renio e da un polo negativo di Tungsteno contenente il 25% di Renio. Particolarmente resistente in atmosfere riducenti e in presenza di idrogeno o di altro gas inerte. Non può essere usata in aria o in atmosfere ossidanti.
W5	W5%Re - W26%Re	0 / 2310	Termocoppia molto simile alla W3 ma con una percentuale di Renio maggiore che ne aumenta la resistenza meccanica. Altre caratteristiche identiche alla termocoppia tipo W3

Tab. 11 Sintesi delle termocoppie normate¹³.

Per la scelta del tipo di termocoppia, si guarda in primo luogo il range operativo in cui verrà impiegata. Il tipo di forno scelto opera sui 1100 °C, per questo tipo di temperatura il termoelemento che viene normalmente utilizzato (in base alle specifiche delle due società ed in base alla pratica comune) può essere a metalli nobili B, R, o S. L'impiego di materiali come il platino e il platino rodio nei termoelementi permette di avere maggiore resistenza all'ossidazione, temperature di fusione più alte e quindi di impiego, inoltre sono caratterizzate da una riproducibilità maggiore rispetto alle termocoppie metallo base. Il tipo S è il più antico ed è stato utilizzato come strumento standard nella Scala Internazionale delle Temperature sino dall'adozione della scala stessa nel 1927. Esiste una versione modificata della norma IPTS-68 nella quale i termoelementi devono rispettare stringenti requisiti di omogeneità e di purezza per essere qualificati come strumenti standard per l'interpolazione delle temperature tra i 630,74 °C fino al punto di fusione dell'oro a 1064,43 °C, per lo scopo viene impiegata una termocoppia S "modificata". La emf di una termocoppia dipende dalla sua storia termica precedente, dai trattamenti termici e dalle lavorazioni. La norma quindi consiglia sia per la termocoppia originale che quella per modificata una ricottura sui 1100 °C e per il solo elemento con lo rodio sui 1450 °C, seguita da una ricottura finale sui 1100 °C fino alla stabilizzazione. Seguendo queste raccomandazioni, Jones riportò che l'incertezza di misura risulta essere di $\pm 0,2$ °C fino al 99% della temperatura massima del range prescritto nella IPTS-68. Tuttavia questo non ha fermato altri autori od enti dalla ricerca di un trattamento termico migliore. McLaren e Murdock mostrarono che sia la forma del profilo di temperatura che il valore del voltaggio di Seebeck dipendono dal precedente trattamento termico, infatti in seguito a cotture effettuate a temperature diverse, la forza termoelettrica in rapporto al profilo di temperatura di una termocoppia standard S può variare anche di quantità che si avvicinano ad 1 °C. Hanno studiato gli effetti delle diverse ricotture ad alta temperatura seguite da una ricottura con guaina di 16 ore a 450 °C, fino ad arrivare a proporre una procedura che per loro era ottimale. Al NIST hanno evidenziato che questo tipo di procedura non è tuttavia quella migliore in quanto la termocoppia è soggetta ad un rapido cambiamento della composizione alle alte temperature con conseguente deriva¹¹.

Il trattamento termico che il NIST ha sviluppato produceva risultati migliori rispetto a quelli trovati da McLaren e Murdock e la stabilità ne è stata comprovata attraverso la calibrazione nei punti di fusione dell'oro, dell'argento, dell'antimonio e dello zinco, con le stesse profondità di immersione e gli stessi gradienti di temperatura. Il procedimento prevede il riscaldamento della termocoppia tramite resistenza elettrica fino a circa 1450 °C per 45 minuti, poi un rapido raffreddamento in aria fino a 750 °C, si mantiene questa temperatura per 30 minuti, successivamente viene consentito il raffreddamento in aria fino a temperatura ambiente. Dopo l'assemblaggio, la parte di termocoppia che verrà utilizzata (quindi quella parte che sarà ad alta temperatura o comunque sottoposta ad un

gradiente termico) viene ricotta a 1100 °C. Viene poi raffreddata lentamente, impiegando circa due ore per scendere a 300 °C. Il coefficiente Seebeck della termocoppia di tipo S trattata in questo modo è più costante e l'errore vicino al punto di solidificazione dell'oro è minore di quello trovato da McLaren e Murdock.

Una possibile alternativa più economica, meno accurata e duratura rispetto alle termocoppie a metallo nobile sono le tipo K o le tipo N. Le tipo K sono quelle più datate come ingegnerizzazione e sono quelle che vengono industrialmente più usate. Una caratteristica di questo tipo di termocoppie che le ha portate ad una così ampia diffusione è la loro discreta resistenza all'ossidazione in aria alle alte temperature oltre alle ben note caratteristiche quali la versatilità, l'accuratezza previa calibrazione, la grande resa termo-elettrica e il costo ragionevole. Le tipo N sono state sviluppate in tempi relativamente recenti per migliorare l'utilizzo in atmosfere ossidanti, grazie alla formazione di un film aderente di silice che le protegge da ulteriori ossidazioni. Fino a che il rivestimento protettivo non è completamente formato la composizione e la emf continuano a variare. Quando la termocoppia viene stabilizzata in aria a 1000 °C per 100h, presenta una velocità di drift alla medesima temperatura di circa $0,1 \mu\text{Vh}^{-1}$ che, alle stesse condizioni di processo, è un valore più alto di quello caratteristico per un termoelemento tipo S mentre è molto più basso per quello di un tipo K. Nate per sostituire le tipo K, non hanno tuttavia ancora raggiunto il loro scopo¹¹.

4.2.2 *Disomogeneità*

Le disomogeneità sono variazioni locali della composizione chimica o dello stato fisico del termoelemento, possono essere create nel momento della fabbricazione del filo o durante le successive lavorazioni. Le deformazioni plastiche dei fili dovute a lavorazioni manuali poco accorte, possono causare differenze nella emf rispetto ai valori standard come Pollock e Finch hanno dimostrato, che possono essere anche molto grandi¹¹. Se nel processo produttivo viene prevista una ricottura finale, deve essere condotta con attenzione, con un'esecuzione ad hoc per il particolare tipo di materiale e comunque alla sua conclusione bisognerebbe eseguire dei test di omogeneità. Questi possono essere fatti separatamente per ogni elemento e sono tutti basati sullo studio della risposta ad un determinato stimolo termico, il potenziale termoelettrico infatti è strettamente correlabile alla particolare situazione dello stato solido in cui si trovano i termoelementi (Daniel D. Pollock, 1971). L'effetto dell'incrudimento dovuto alla fabbricazione e alla manipolazione dipende dalle condizioni iniziali del cavo e dalla severità delle deformazioni. Ad esempio Fenton evidenziò come il coefficiente di Seebeck dopo una lavorazione a freddo su di un

elemento KP (tipo K filo Positivo) varia di diversi punti percentuale al di sotto dei 400 °C, mentre al di sopra quest'effetto e anche altri più importanti vengono rimossi dalla ricottura a 450 °C¹¹. Burns e Hurst hanno investigato gli effetti delle lavorazioni a freddo dei termoelementi al W-3% Re/W-25% Re. L'intero filo è stato arrotolato su di un mandrino, raddrizzato, arrotolato nella direzione opposta e di nuovo srotolato. I loro test hanno dimostrato che i termoelementi renio-tungsteno sono sufficientemente duttili da poter essere lavorati in questo modo, ma sono stati riscontrati significativi effetti sul voltaggio di Seebeck. Si rende necessario quindi praticare un trattamento termico di ricottura su tutte le termocoppie prima di immetterle nel mercato.

4.2.3 Calibrazione

Per misurazioni accurate le termocoppie devono essere calibrate regolarmente, con lo scopo di rilevare la deviazione della misura dai valori normati. La calibrazione consiste nel misurare la emf a una serie di temperature uniformemente spaziate. Si può lavorare quindi con il metodo del confronto, cioè si utilizza un preciso termometro standard secondo norma ITS-90 (successiva alla IPTS-68) come metro di paragone, oppure si può utilizzare il metodo dei punti fissi. I punti fissi sono delle temperature alle quali si ha l'equilibrio termodinamico tra due (o tre) stati diversi di sostanze pure, come ad esempio le temperature di fusione/solidificazione dell'oro e il punto triplo dell'acqua, dal momento che questa seconda tecnica è molto lunga, viene impiegata solo quando è richiesta una grande accuratezza. Per interpolare tra i punti fissi vengono determinati i coefficienti di una equazione polinomiale in modo da esprimere la differenza tra la emf del sensore testato e quella normata riportata su di una tabella associata ad una precisa temperatura¹¹. La migliore procedura per la calibrazione dipende dall'applicazione, la maggior parte delle disomogeneità sono relativamente stabili così anche la calibrazione è stabile su di un ragionevole lasso di tempo. Per la calibrazione con il metodo del confronto un requisito essenziale è che i due termometri siano esattamente alla stessa temperatura, è comunemente accettato quindi l'impiego di bagni di liquidi, di sali fusi, inoltre particolare attenzione deve essere fatta per le lunghezze di immersione.

La vecchia norma prevedeva che tra le temperature di 13,81 K e di 630,74 °C la comparazione fosse effettuata con valori derivati da termometri a resistenza al platino (RTD)¹¹. Tra i 630,74 °C e i 1064,43 °C la Pt-10% Rh/Pt (termocoppia tipo S) era lo strumento standard e doveva essere calibrato alla temperatura di 630,74 °C (con una RTD) e ai punti fissi dell'argento e dell'oro. Al momento della stesura della ITS-68 non c'era nessun strumento più accurato per la misura a confronto, la pratica comune era quindi di riservare una o più termocoppie di tipo S, calibrate con questo metodo, al controllo degli strumenti in campo. La ITS-90 ha esteso il campo di applicazione

delle RTD (chiamate stavolta Standard Platinum Resistance Thermometer o SPRT) come standard di calibrazione fino a $961,78\text{ }^{\circ}\text{C}$ (il punto di solidificazione dell'argento). Sopra tali temperature si usano i pirometri ottici, tuttavia a temperature così alte calibrazioni accurate sono difficili da ottenere, così l'errore nella misura della temperatura cresce al crescere della stessa.

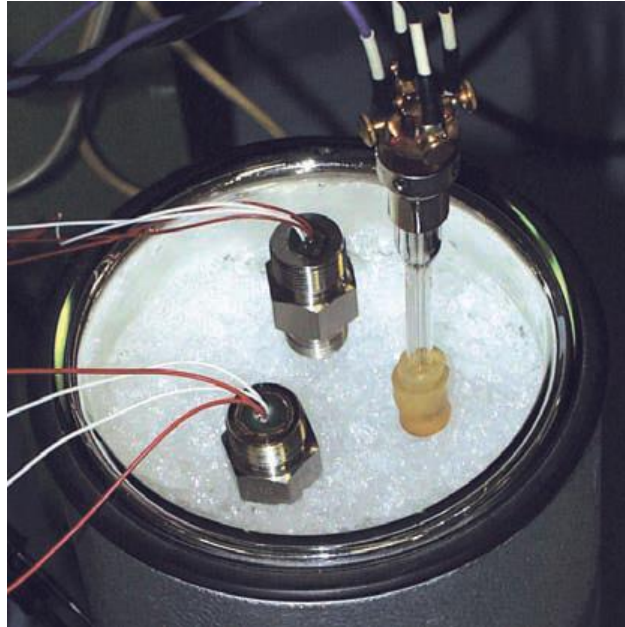


Fig. 20 Calibrazione nel punto triplo dell'acqua (per gentile concessione di E+H).

La nascita delle scale di temperatura internazionali (ITS) si colloca nel lontano 1927 con la ITS-27, che fu adottata dalla settima Conferenza Generale dei Pesi e delle Misura per risolvere le difficoltà nella misurazione delle temperature termodinamiche con l'utilizzo di termometri a gas e per proporre una scala internazionale che sostituisse quelle nazionali correntemente in uso¹⁴. Fu formulata in modo che le misure della temperatura fossero accurate e riproducibili per quanto potessero esserlo con la tecnologia dell'epoca. Fu proposto l'utilizzo di punti fissi quali l'ebollizione dell'ossigeno e la solidificazione dell'oro, gli strumenti indicati per la calibrazione a confronto erano una RTD per temperature fino a $660\text{ }^{\circ}\text{C}$ e una termocoppia platino rodio per quelle fino al punto di solidificazione dell'oro, oltre questo punto la temperatura veniva definita nei termini della legge della radiazione di Wien, nella pratica questo significava indicare l'uso di un pirometro. Tra le scale successive vanno ricordate la ITS-48 che modificò i range operativi degli strumenti di riferimento, modificò alcune temperature termodinamiche (ad esempio stabilì che il punto di solidificazione dell'argento non era $960,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ bensì $960,8\text{ }^{\circ}\text{C}$) e sostituì la legge di Wien con quella di Planck. Questa normativa venne poi modificata nel 1960 e presentata col nome di IPTS-48 (International Practical Temperature Scale) inserendo sostanzialmente il punto triplo

dell'acqua per la calibrazione al posto di quello di fusione del ghiaccio e l'utilizzo del punto di solidificazione dello zinco (419,505 °C) al posto di quello di ebollizione dello zolfo. Nel 1968 venne promulgata la IPTS-68 (modificata nel 1975 solo per renderla più chiara) in cui erano presenti sostanziali modifiche numeriche alla precedente norma, la temperatura inferiore rilevabile venne estesa fino al punto triplo dell'idrogeno 13,81 K (e poi ulteriormente più in basso) e sei nuovi punti di calibrazione furono introdotti. Nel 1976 uscì una scala provvisoria EPT-76 con lo scopo di ridurre gli errori di misura sotto i 27K e di rendere la misura più regolare possibile in tale range¹⁴. L'ultima scala attualmente in uso è la ITS-90 e sostituisce la IPTS-68 e tutte le antecedenti.

4.2.4 *Decalibrazione*

La calibrazione di una termocoppia stabilisce una relazione iniziale tra la emf e la temperatura che un giunto sta rilevando, la decalibrazione si ha quando una porzione della termocoppia sottoposta a gradiente termico cambia le sue proprietà chimico-fisiche provocando un cambiamento della relazione emf-temperatura nel tempo. Può accadere che una nuova calibrazione non sia possibile, si deve procedere così alla sostituzione del sensore. Come verrà descritto essa può essere causata da un cambiamento della struttura metallurgica del materiale (ingrossamento della grana) o della composizione chimica (green rot). Il drift può essere causato anche da un continuo variare nel tempo del gradiente di temperatura, anche se il giunto caldo rimane sempre alla stessa temperatura¹¹. La storia termica del pezzo è molto importante come più volte anticipato, dal momento che le reazioni chimiche e la velocità di diffusione aumenta con la temperatura. Questi errori sono talvolta indeterminabili a priori, si può solo cercare di ridurli con opportuni accorgimenti, ad esempio attraverso la scelta dell'opportuno materiale per il pozzetto, come si vedrà in seguito.

4.2.5 *Fabbricazione*

È un processo che per certi versi è ancora molto artigianale, il tutto parte dall'arrivo della commessa nella quale viene specificato il tipo di termocoppia e tutte le sue caratteristiche accessorie.

Il punto di partenza è la realizzazione del termoelemento. Si possono utilizzare le termocoppie MIMS (Mineral Insulated Metal Sheated), nelle quali il termoelemento è affogato in un ossido,

generalmente MgO e protetto da un guscio metallico di una lega a base nichel (si utilizzano principalmente per le termocoppie a metallo base).

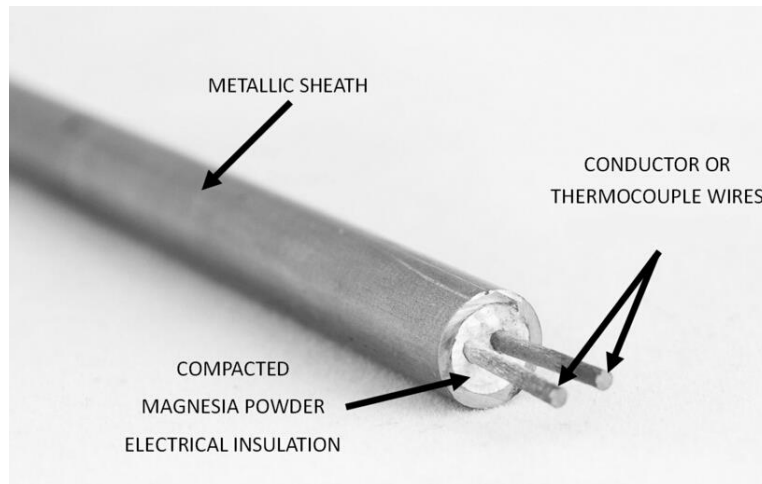


Fig. 21 Un esempio di una termocoppia MIMS in sezione.

Se non si utilizzano le MIMS, si prendono due fili del materiale richiesto (già trattati termicamente), e si crea il giunto caldo attraverso una saldatura con un arco elettrico. Successivamente si infila l'isolante ceramico, che altro non è che un cilindro che garantisce la separazione fisica dei due conduttori e un certo grado di protezione, con due o quattro fori utilizzabili per l'inserimento di una o due termocoppie (nel caso venga richiesta una misura ridondante). Se, per motivi di rapidità nella rilevazione della temperatura, si sceglie di montare solo l'isolante la scelta dell'opportuno materiale è di estrema importanza e si deve fare in base alle particolari condizioni operative, attenzione deve essere posta affinché l'isolante scelto sia il più puro possibile, poiché anche la più piccola percentuale di elementi contaminanti può risultare in una deriva anzitempo come si chiarirà in seguito. Se, ad esempio, si volesse utilizzare una termocoppia a metallo nobile in una atmosfera molto ossidante si potrebbe usare silice fino a 1000 °C, oppure refrattari silico-alluminosi fino ai 1700 °C (tuttavia non molto raccomandabili se si vogliono misurazioni accurate). Normalmente viene impiegata allumina di purezza commerciale 99,7% (come l'AL23 della Degussit), impiegabile fino a temperature di 1900 °C¹⁵. Tuttavia non ha una grande resistenza agli shock termici e deve essere quindi riscaldata prima dell'inserimento nel processo produttivo (oppure inserita lentamente). In caso di atmosfere riducenti o sotto vuoto, le guaine silicee devono essere evitate, dal momento che rendono fragile la termocoppia a metallo nobile e la rendono inaffidabile nella misura. Si potrebbe addirittura arrivare alla formazione di un eutettico con temperature di fusione di 820 °C, con rottura della termocoppia e perdita totale del rilevamento. In questi contesti l'ossido di magnesio dà risultati migliori. Si potrebbe usare anche l'allumina, tuttavia con un'atmosfera riducente ci sono sensibili probabilità di inquinare il platino. Gli ossidi di berillio e di

torio sono dei refrattari particolarmente prestazionali, tuttavia non vengono utilizzati a causa del loro costo e della loro tossicità¹⁵.



Fig. 22 Un giunto caldo appena realizzato (per gentile concessione di E+H)

Una volta che l'isolante è stato infilato, le estremità dei fili libere dalla protezione vengono piegate per essere adattate alla basetta ceramica. I fili vengono quindi fissati alla morsetteria della basetta, che in precedenza è stata opportunamente marcata per la corretta individuazione dei poli.



Fig. 23 A sinistra si sta provvedendo ad infilare l'isolante, a destra la termocoppia è stata completata anche con la basetta ceramica (per gentile concessione di E+H).

Se la termocoppia non prevede ulteriori passaggi ma l'utilizzo di un semplice pozzetto metallico e magari di un giunto a compressione come attacco al processo, si procede alla preparazione del pozzetto e della testa, che viene avvvitata sopra, successivamente il termoelemento viene infilato

attraverso la testa e la bassetta ceramica viene fissata alla base. Il giunto a compressione permette la regolazione della profondità di inserimento, si può applicare solo su materiali metallici in quanto sono gli unici che riescono a resistere alle forze di compressione che si sviluppano una volta che il giunto viene serrato.

Se richiesto dall'utente, può essere montato nella stessa testa un trasmettitore che restituisca un segnale 4-20 mA oppure un segnale digitale. Come ultima operazione finale vengono stampate le etichette identificative da applicare sia all'esterno che all'interno e il prodotto (pronto per la calibrazione) viene poi registrato in un database, in modo da avere la massima tracciabilità di tutto il processo produttivo.

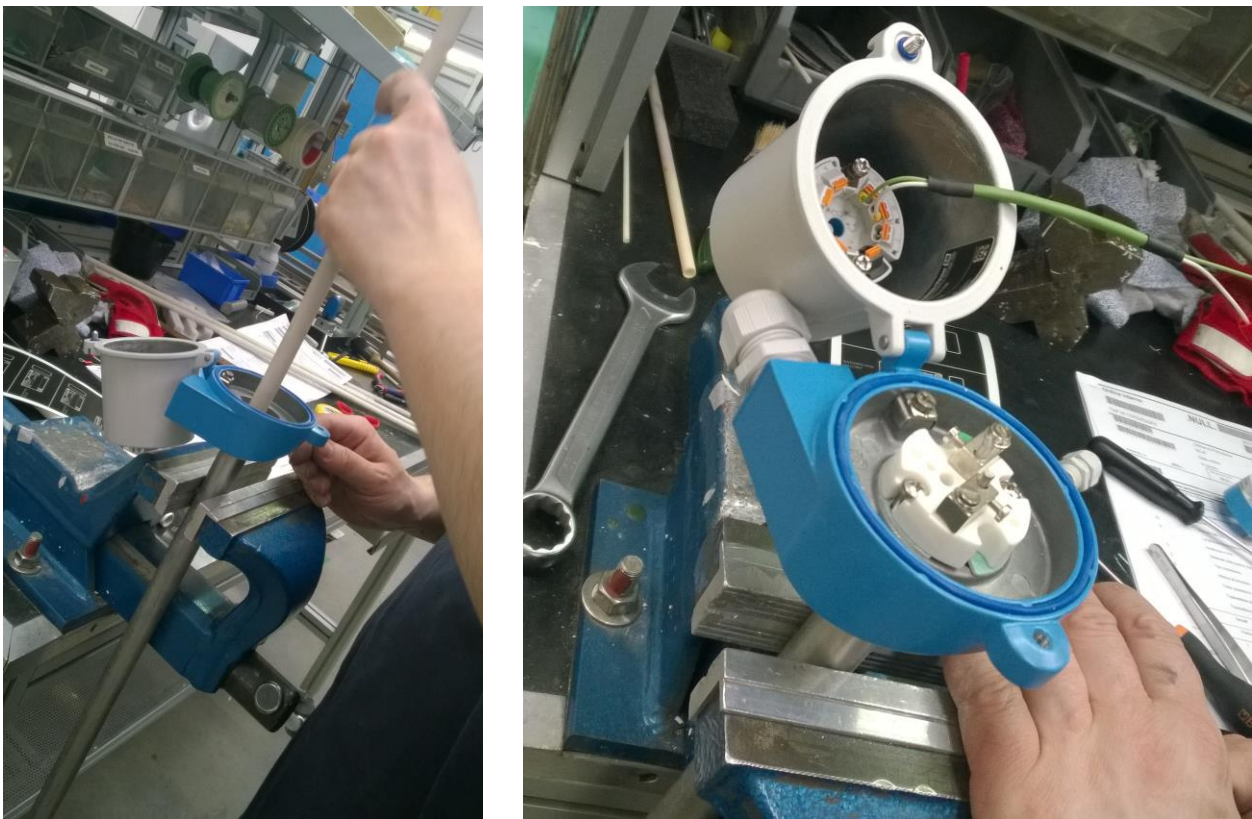


Fig. 23 A sinistra una termocoppia completata viene infilata, attraverso la testa, nel pozzetto termometrico. A destra si vede l'interno della testa, con il trasmettitore montato al di sotto del coperchio. (per gentile concessione di E+H).

Nel caso sia necessario l'impiego di una protezione per alte temperature, invece di un pozzetto metallico si utilizza un tubo chiuso ad una estremità in materiale ceramico e un manicotto metallico da utilizzare per l'attacco al processo. Sul tubo ceramico viene applicato in due punti (nella zona che finirà all'interno del manicotto) del nastro speciale, per uno spessore quasi uguale al gioco che c'è tra tubo e manicotto, questo permette il centraggio del pozzetto, successivamente questa zona viene spennellata con un cementante che viene prodotto al momento miscelando della polvere bianca con acqua nelle proporzioni volute. Il tutto viene poi infilato nel manicotto e scaldato

velocemente con una fiamma acetilenica, successivamente verrà posto circa un'ora in un forno per l'essiccazione a 150 °C. Una volta pronto il pozzetto si procede come sopra al fissaggio della testa e all'inserzione della termocoppia, all'installazione di un eventuale trasmettitore, all'etichettatura e alla registrazione.



Fig. 24 Esempio di pozzetto ceramico per alte temperature (per gentile concessione E+H).

Particolare cura bisogna porre nel maneggiare le termocoppie a metallo nobile, si possono lavorare infatti solo con i guanti.

4.2.6 *Installazione*

Le termocoppie devono essere installate in modo che siano fisicamente e se necessario anche chimicamente protette, con una adeguata immersione e con la giunzione di riferimento ad una temperatura uniforme. L'immersione è adeguata quando il trasferimento di calore è tale che la giunzione misurante viene portata il più vicino possibile al limite di temperatura da misurare, normalmente si considera adattata una profondità in cui il giunto caldo e altri 5 cm di sensore sono immersi nel processo. In molte installazioni la termocoppia non necessita di essere protetta (richiedendo l'uso del solo isolante) e per ri-calibrarla può rendersi necessaria l'asportazione dell'elemento sensibile dalla postazione di misura¹¹. Il pozzetto termometrico oltre ad essere in grado di tollerare le temperature di processo, deve provvedere ad un buon isolamento elettrico, non deve contaminare la termocoppia o il sistema di misura se si vogliono ottenere delle misurazioni affidabili nel tempo. Le considerazioni che devono essere fatte nella scelta dei pozzetti devono

riguardare anche il tipo di termoelemento usato e le condizioni di processo poiché come si vedrà in seguito si possono ottenere risultati molto diversi. Inoltre è consigliabile installare il sistema di misura orizzontalmente, in quanto è stato ampiamente verificato che installazioni verticali, soprattutto quelle in cui il giunto caldo è nel punto più basso di tutto il sensore, portano a stress meccanici maggiori e quindi a derive più veloci.

4.3 La scelta del termoelemento

Alla luce di quanto presentato finora per la misura di temperature che arrivano fino a 1100 °C in forni con un'atmosfera di ossigeno umido e gas di combustione, è possibile l'uso di termoelementi come il tipo N ed il tipo K per i metalli base ed il tipo S, R e B per i metalli nobili. Verranno ora analizzate nel dettaglio le caratteristiche di ogni termoelemento, in modo da scegliere sia tra i sensori metallo base sia tra quelli a metallo nobile il tipo più adatto

4.3.1 Metalli base

4.3.1.1 Generalità tipo K

La termocoppia di tipo K costituita da una gamba positiva in Chromel e l'altra in Alumel è il più comune tipo di sensore utilizzato industrialmente ed è di uso universale. Possiede una sensibilità di circa 41 $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$, è piuttosto economico ed è disponibile in un'ampia varietà di sonde con possibilità, secondo alcuni produttori, di arrivare a toccare i 1350 °C (anche se il range di utilizzo suggerito che si trova con maggior frequenza in letteratura è compreso tra i -267 °C ed i 1260 °C^{16 17 18}) in ambienti ossidanti. Alle alte temperature la protezione all'ossidazione avviene attraverso la formazione di una pellicola di ossido uniforme, come lo spinello $\text{NiO-Cr}_2\text{O}_3$ che si crea sulla superficie della gamba positiva. Le specifiche sono state sviluppate in un periodo nel quale la metallurgia era meno avanzata di oggi e di conseguenza le caratteristiche possono variare molto tra i campioni. Uno dei metalli costituenti è il nickel che è magnetico, una caratteristica delle termocoppie fatte con materiali magnetici è che sono soggette ad una deviazione nell'output quando il materiale raggiunge il suo punto di Curie, che si aggira attorno a 185 °C (per questa termocoppia). Nonostante il suo impiego sia diffuso in grande numero di applicazioni, tuttavia non è sempre affidabile come si ritiene, presenta infatti dei fattori intrinseci che ne causano l'instabilità¹⁸. Uno dei problemi è il ri-arrangiamento a corto raggio, che avviene a temperature tra 250 °C e 550 °C, quando gli atomi di nickel e cromo nella gamba del *Chromel* tendono a formare una ordinata struttura cristallina. Questa riordinazione produce una struttura metallurgica differente nel filo attraversato dal gradiente di temperatura e nella zona interessata da quel range viene generata una forza elettromotrice sfalsata, anche se stabile nel tempo (il problema è quando il gradiente varia in seguito ad un ciclo o ad altro). Il grado di deriva nei valori di emf letti dipende dalla storia termica della termocoppia, infatti più a lungo il sensore rimarrà in questa zona più il drift sarà elevato, una soluzione è passare attraverso questo campo di temperature il più velocemente possibile. Un altro

difetto delle termocoppie tipo K è l'effetto di isteresi che avviene quando vengono sottoposte a cicli di temperatura sopra e sotto i 980 °C. L'ordine della struttura cristallina cambia ad ogni ciclo. Dopo il primo passaggio sopra i 980 °C, la lettura della emf sarà accurata (entro gli errori della normativa ANSI)¹⁸. Per ogni ciclo addizionale l'errore aumenterà. Inoltre questa tipologia di termoelementi subisce una deriva sistematica dopo un periodo di tempo sopra i 900 °C. Come se non bastasse hanno un problema caratteristico che emerge in particolari condizioni di processo, questo problema viene chiamato *green rot*. Il *green rot* è una ossidazione preferenziale del filo in Chromel che avviene in un ambiente riducente o con bassi livelli di ossigeno a temperature tra gli 800 °C e i 1040 °C. Se un gas riducente (come l'idrogeno, il monossido di carbonio, lo zolfo, il vapore) è presente e l'ossigeno è a livelli molto bassi (come avviene in un forno a combustione) si ha l'ossidazione preferenziale del cromo nel filo positivo al Chromel che va a formare così il suo ossido Cr₂O₃ dal caratteristico colore verde e dalla consistenza di scaglie, inoltre il filo diventa magnetico e se tale reazione viene lasciata procedere, si arriverà alla completa erosione del filo, all'interruzione del circuito elettrico e quindi alla perdita totale della misura.



Fig. 25 La foto mostra la punta del sensore dopo che è stata tagliato il giunto caldo, il materiale verde che si vede è l'ossido di cromo, dovuto al *green rot*.

Un modo per verificare l'avvenuta corrosione è testare la magneticità del filo. L'errore indotto dall'ossidazione determina un abbassamento della emf, quindi problemi nella termoregolazione, il forno per ovviare ad un presunto abbassamento della temperatura aumenterà le calorie bruciate, danneggiando il materiale trattato e alcune componenti del forno stesso. La presenza di zolfo o di composti carboniosi invece porterà alla formazione di solfuri e carburi che genereranno fenomeni di corrosione intergranulare e fragilimento del filo. La presenza di cromo inoltre rende inopportuno l'utilizzo di questi elementi in forni a vuoto (per questo scopo sono molto più adatte le tipo M non normate), in quanto tende a vaporizzare. Per ovviare a questo problema, bisogna investire sulla protezione del termoelemento dall'atmosfera del forno, ad esempio alcune soluzioni (che vengono attualmente implementate) potrebbero essere:

- Uso di una protezione in ossido minerale (Mineral Insulated), normalmente viene impiegato l'ossido di magnesio, oppure prodotti come MI-DryTM,
- Uso di un tubo di protezione che isoli efficacemente il termoelemento dal processo,
- Impiego di un sistema di protezione con flussaggio di gas inerti tipo l'argon,
- Utilizzo di un particolare tipo K che ha una gamba in titanio. Lo scopo del titanio è quello di assorbire le tracce di ossigeno in virtù della maggiore affinità del titanio rispetto al cromo.

Tuttavia anche se vengono prese tutte le precauzioni adatte questo tipo di problema può verificarsi lo stesso, dal momento che l'idrogeno è uno degli elementi con la più alta capacità di diffondersi attraverso i materiali (come i metalli). Inoltre la crescita della grana cristallina provocata dalla permanenza alle alte temperature può non essere risolta nel caso di utilizzo di materiali convenzionali. Sono stati fatti test che hanno evidenziato la presenza di una manciata di grani nella sezione di un filo di Alumel®, quando questo accade, il materiale può rompersi facilmente sui bordi grano determinando una perdita di segnale. Test effettuati su campioni a temperature attorno ai 1100 °C hanno mostrato che non è facile prevedere quando si avrà il guasto²². Statisticamente per t.c. protette da un pozzetto in acciaio inox 310 è stato osservato che il 10% dei campioni si rompe nei primi tre mesi, il 60% in sei mesi e si arriva fino ad un 72% nei sei mesi successivi. Sebbene non siano del tutto chiari i motivi per cui alcune termocoppie non si guastino, è stato osservato che la crescita della grana cristallina avviene soprattutto nel filo in Alumel® rispetto a quello in Chromel®. Il più importante contributo alla rottura della gamba in Alumel® è dovuto al diverso coefficiente di espansione rispetto alla protezione, se fosse identico, la crescita dei grani sarebbe completamente eliminata²². Il 310 SS viene comunemente usato come protezione, ha però un coefficiente di dilatazione estremamente diverso, l'Inconel presenta un coefficiente simile, inoltre resiste a temperature più alte a meno che non sia presente zolfo. Sono state sviluppate nuove leghe duplex che resistono a temperature fino a 1300 °C e che hanno un coefficiente di dilatazione del tutto simile a quello della gamba negativa, questo può portare alla riduzione del problema dovuto alla crescita della grana cristallina fino a 10 volte, questa soluzione unita ad una installazione intelligente può portare la durata del termoelemento fino a sei anni, laddove altrimenti sarebbe durato meno di uno²².

4.3.1.2 Problematiche

Per capire il motivo per cui sono nate le termocoppie N è necessario analizzare nel dettaglio i maggiori problemi che la coppia Chromel/Alumel potrebbe porre agli utilizzatori.

Ossidazione

Mentre le termocoppie a base nickel sono inclini a reagire in modo deleterio con un gran numero di sostanze presenti normalmente nell'atmosfera di un forno, tuttavia il processo più deleterio dove le maggiori disomogeneità composizionali vengono prodotte è l'ossidazione ad alte temperature¹⁷. Burley ha descritto le caratteristiche generali dell'ossidazione in aria per le termocoppie K convenzionali.

Con una prolungata esposizione in aria alle temperature di 800 °C e 1000 °C diversi layer di ossido di differente morfologia si formano, questo comportamento è caratterizzato dalla formazione sia per il Chromel che per l'Alumel di:

- Un poroso strato esterno di ossido di nickel, che compare anche in strati più interni, potrebbe essere saturato con vari ioni che arrivano dalla soluzione,
- Una zona interna ossidata dove precipitano gli ossidi degli elementi in soluzione. Questi precipitati si concentrano ai bordi di grano. Il fenomeno (chiamato anche auto-inquinamento) è dovuto alla dissoluzione di ossigeno atomico dall'interfaccia metallo/scaglia d'ossido (chiamato scaglia dall'inglese oxide scale) nel metallo. Nella lega Chromel la precipitazione predominante è di Cr_2O_3 , mentre nella lega Alumel gli ossidi che precipitano sono MnO_2 e Al_2O_3 ,
- Una zona con presenza di spinelli di ossidi ternari AB_2O_4 , che si formano negli strati più interni della scaglia e sono il risultato di una reazione allo stato solido tra i precipitati e NiO. Quest'ossido si forma nella parte interna della zona porosa e avanza all'interno prendendo il posto della lega consumata nella formazione delle scaglie. Nel termoelemento positivo si ha la formazione di NiCr_2O_4 , mentre nella parte negativa si forma NiAl_2O_4 in aggiunta a piccole quantità di altri complessi spinelli come MnAl_2O_4 , MnCo_2O_4 e Ni_2SiO_4 .

L'esistenza di queste zone di ossidazione è evidenziata chiaramente dalle micrografie, di questi tre processi ossidativi il più deleterio è senza dubbio quello che porta alla precipitazione interna.

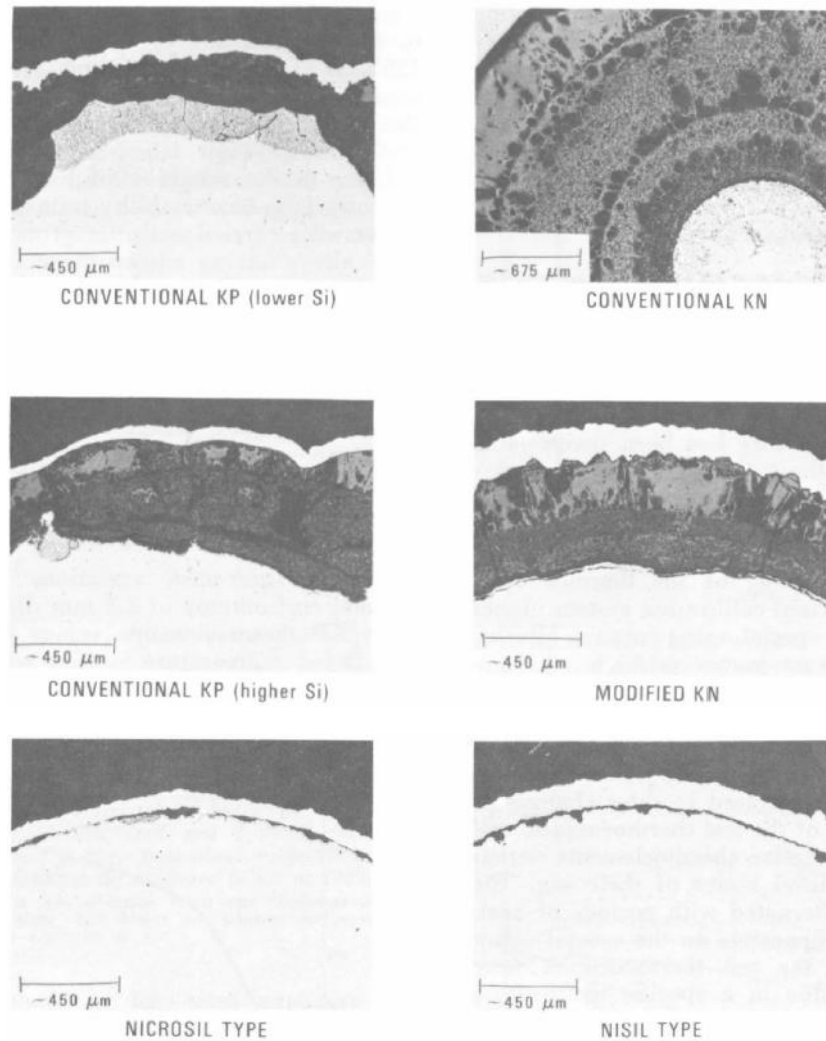


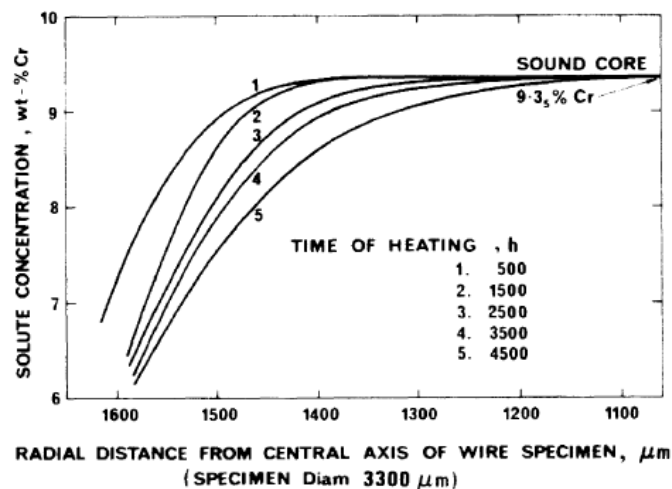
Fig. 26 Strutture dell'ossido nelle t. c. tipo K convenzionali e modificate, e nelle tipo N. La struttura osservata è il risultato di un'esposizione in aria a 1200 °C per 800 ore, l'anello bianco esterno è un film di rame elettro-deposto che serve a supportare gli ossidi fragili¹⁷.

Una più dettagliata descrizione del fenomeno è utile anche per capire come questo auto-inquinamento produca il drift osservato. Il fenomeno dell'ossidazione interna avviene in tutte le soluzioni solide diluite composte da un metallo come argento, rame, nickel o ferro e una piccola quantità di uno o più elementi meno nobili come indio, berillio, cromo, manganese, silicio, alluminio o zirconio¹⁷. Quando queste leghe sono esposte ad alte temperature in una atmosfera ossidante, particelle di ossido degli elementi alliganti sono state osservate precipitare, a seguito dell'avanzare del fronte della reazione, immediatamente sotto la superficie. È stata fatta una vasta ricerca sulle cinetiche, sulla microstruttura e sui meccanismi che sono a base dell'ossidazione

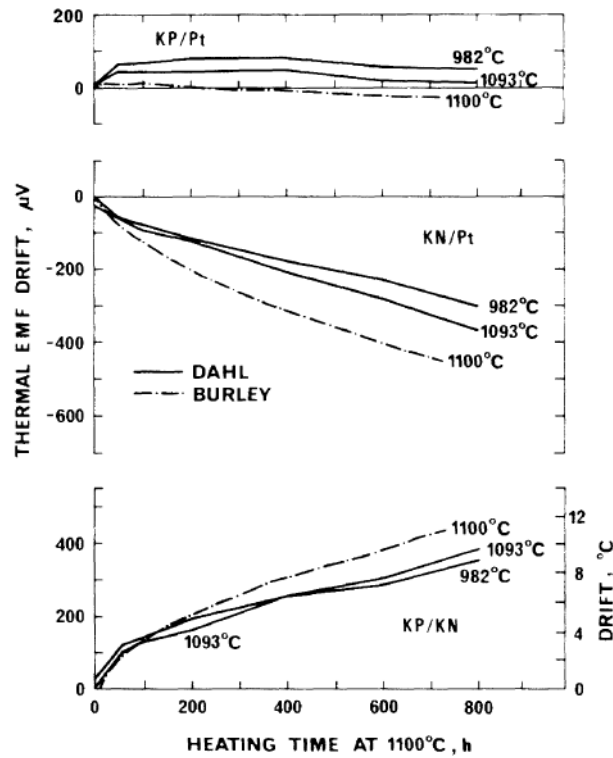
interna delle leghe binarie. Da un punto di vista teorico perché avvengano i fenomeni appena descritti durante una ossidazione isoterma e isobarica, devono essere rispettate le seguenti condizioni:

- L'energia libera di formazione (per mole di ossigeno) dell'ossido nel bulk deve essere più negativa della corrispondente energia minima per la formazione dell'ossido sulla superficie del metallo base,
- L'energia della reazione di formazione di un ossido interno dovuto all'ossigeno disciolto nella soluzione deve essere negativa,
- La lega deve possedere una significativa solubilità e diffusività dell'ossigeno alle alte temperature, in modo da raggiungere l'attività dell'ossigeno necessaria,
- La quantità di alligante deve essere inferiore a quella fondamentale per causare la transizione da ossidazione interna ad ossidazione esterna,
- L'ossido superficiale che si viene a formare non deve impedire il passaggio e la dissoluzione dell'ossigeno verso il metallo base.

Le leghe base nickel utilizzate rispettano tutti i criteri appena definiti, le termocoppie fatte con questi metalli saranno soggette a naturale deterioramento attraverso l'uso normale. Studi sulle cinetiche di formazione di tali ossidi, attraverso l'analisi dei gradienti di concentrazione, hanno evidenziato come ci sia un sostanziale depauperamento di soluto non solo nelle vicinanze dell'interfaccia con lo strato di ossido superficiale, ma anche in zone più interne, come si può vedere dal grafico sottostante in cui viene rappresentato l'andamento tipico della concentrazione di Chromel in seguito ad un riscaldamento in aria a 950 °C per un numero di ore variabile¹⁷.



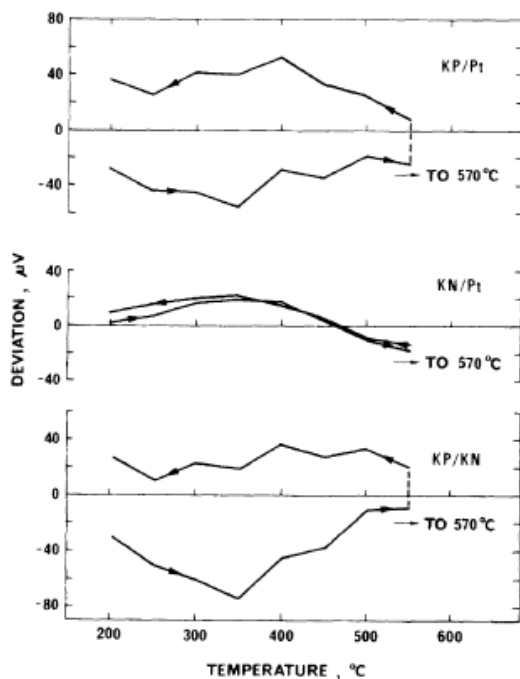
Graf. 2 A sinistra i profili di concentrazione del cromo in un filo al Chromel, dopo un riscaldamento in aria a 950 °C per il tempo indicato¹⁷.



Graf. 3 A destra il drift termico delle tipo K, confrontato con il platino a 1100 °C in aria¹⁷.

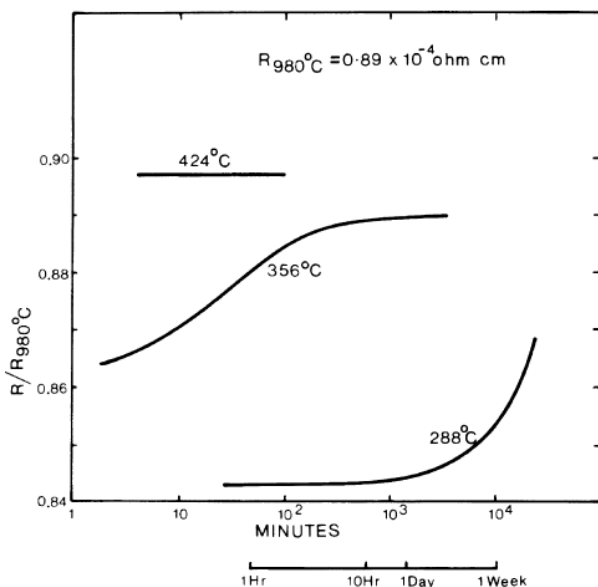
Arrangiamento atomico

È un fenomeno che accade quando le termocoppie tipo K vengono scaldate tra circa i 250 e i 550 °C, la deriva inoltre è dipendente anche dalla precedente storia termica. È stato osservato (Fenton 1969) che il maggior contributo al drift è dato dal termoelemento positivo¹⁷.



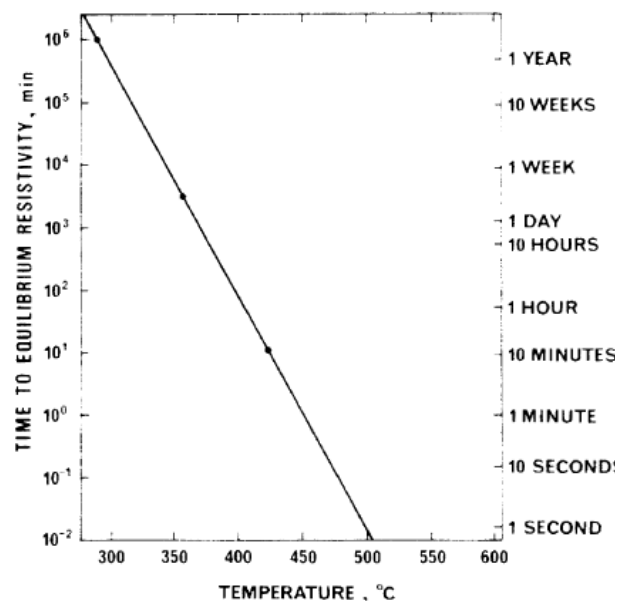
Graf. 4 Deriva termica, per una termocoppia K convenzionale, confrontata con il platino e misurata durante un iniziale riscaldamento a 570 °C e successivo raffreddamento a temperatura ambiente¹⁷.

Le leghe alfa Ni-Cr, di cui fa parte il Chromel, sono conosciute per avere anomale deviazioni delle proprietà fisiche e meccaniche rispetto a quelle attese da una “semplice” soluzione solida, sembra che la causa di queste anomalie sia da imputare al ri-arrangiamento atomico a corto raggio. Nordheim e Grant (1954) per esempio hanno riscontrato che per temperature tra i 280 °C e i 430 °C la resistività elettrica di Ni-10Cr cresce fino a raggiungere una soglia di equilibrio indipendente dalla storia termica¹⁷. Sostennero che l’assenza di una sovrastruttura ordinata nelle figure di analisi ottenute con la diffrazione a raggi x e che la dipendenza dell’intensità dell’effetto dalla temperatura, erano di ottimo supporto alla teoria del ri-arrangiamento a corto raggio. Le loro conclusioni sono state supportate da Dehlinger che ha mostrato come, su basi teoriche, lo sviluppo di un ordine a corto raggio porti ad un piccolo incremento nella resistività delle soluzioni solide, al contrario dell’ordine a lungo raggio che è generalmente accompagnato da un calo di resistività. Ancora, Stansbury et al. Hanno mostrato che vi è un incremento anomalo del calore specifico del 6-10% nelle leghe Ni-10Cr e Ni-20Cr nel range tra 500-600 °C, hanno concluso che dato che il picco inconsueto avviene alla stessa temperatura per differenti quantitativi di cromo la causa deve essere il ri-arrangiamento a corto raggio. I risultati di Nordheim e Grant possono essere impiegati per dedurre la relazione di dipendenza delle variazioni della emf dal tempo e in particolar modo è possibile ottenere una stima del tempo impiegato da Ni-10Cr per raggiungere i valori di equilibrio di resistività in una qualsiasi temperatura compresa tra i 280 °C e i 500 °C, dopo una tempra in acqua da 980 °C.



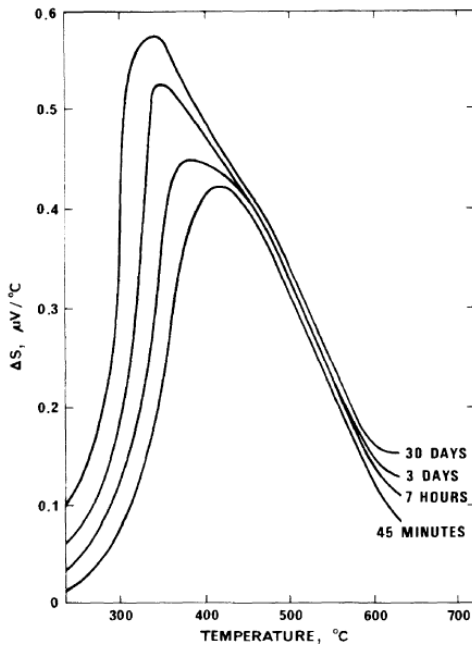
Graf. 6 A destra la dipendenza tempo-temperatura dell’equilibrio nei valori di resistività nel Ni-10,9Cr durante un invecchiamento isoterma dopo una tempra da 980 °C.

Graf. 5 A sinistra i cambiamenti nella resistività elettrica di Ni-10,9Cr durante un invecchiamento isoterma alle temperature indicate dopo una tempra in acqua da 980 °C.



di equilibrio nella struttura (vedi grafico 6), si può stimare il tempo richiesto dalla emf del

termoelemento positivo a raggiungere valori stabili per gli stessi gradi di ordine a corto raggio. Queste considerazioni sono in accordo con i risultati di Fenton, che ha misurato le variazioni direttamente.



Graf. 7 Cambiamenti nella emf (ΔS) di un tipico termoelemento K positivo (KP) confrontato con il platino dopo un riscaldamento iniziale come funzione della temperatura di invecchiamento per i tempi indicati.

Vale la pena esaminare l'importanza di queste osservazioni nell'uso pratico. Si può vedere che quando un termoelemento Ni-9,5Cr viene scaldato in modo omogeneo fino a 500 °C, sperimenta variazioni del suo valore termoelettrico dipendenti dal tempo, le quali sono funzione delle differenze nelle trasformazioni di ordine a corto raggio dalle strutture presenti prima del riscaldamento. Da quanto detto fino ad adesso si ricava che i cambiamenti strutturali che incidono sulla resistività e sulle variazioni della forza termoelettrica, sono virtualmente indipendenti dal tempo in un range di temperature compreso tra 450 e 575 °C (fintantoché siamo all'equilibrio). Il grado iniziale di ordine a corto raggio diventa quindi criticamente dipendente dalla velocità di raffreddamento da temperature superiori attraverso quelle di questo range. Il massimo valore di mutamento della emf sarà riferito ai cambiamenti strutturali da uno stato disordinato ad un grado massimo di ordine a corto raggio dipendente dal tempo. Il tempo richiesto per arrivare al massimo ordine dipende dalla temperatura di invecchiamento. Nella pratica un termoelemento positivo che lavora in un gradiente di temperatura può dare valori di emf- quasi stabili nel giro di poche ore, ma drift addizionali possono avvenire nel lungo periodo a causa delle lente velocità di ordinamento caratteristiche delle temperature più basse del gradiente (vedi grafico 5 in cui si nota che a temperature più basse il drift si manifesta dopo tempi lunghi). Inoltre se la relazione tra il gradiente di temperatura e le disomogeneità risultanti dal processo di ordinamento venisse alterata, per

esempio da un cambio della temperatura o della immersione dello strumento, si potrebbero provocare delle ulteriori variazioni nei valori di lettura.

Effetti magnetici

Il termoelemento negativo standard della termocoppia tipo K, la lega Ni-Mn-Al-Si-Co, è soggetto ad una trasformazione magnetica che avviene attorno tra i 150 °C e i 200 °C a seconda della composizione. Dal momento che la composizione varia molto da produttore a produttore anche tra una campagna di produzione ed un'altra, così anche questa temperatura varia molto. Questo fenomeno genera una alterazione misurabile nel coefficiente di Seebeck, tuttavia è stata presa in considerazione nelle revisioni delle tavole di riferimento in modo da minimizzare l'incertezza nelle misurazioni sopra i 200 °C. Di maggiore preoccupazione è la limitazione imposta dagli effetti prodotti quando questi dispositivi sono utilizzati in presenza di campi magnetici inevitabili. In accordo con osservazioni effettuate su termocoppie poste in campi magnetici, si notano considerevoli errori ed è addirittura possibile che correnti termoelettriche prodotte a causa del campo superino in intensità quelle prodotte dal gradiente di temperatura. È stato dimostrato che le correnti estranee prodotte dai questi campi sono di due differenti tipi¹⁷. Il primo tipo è indipendente dalla direzione del campo invece il secondo ne è dipendente. Nel primo tipo, la forza termoelettrica generata è pari a quella che si otterrebbe con lo stesso gradiente di temperatura da una termocoppia fatta da due identici termoelementi, uno magnetico e l'altro no. Nel secondo tipo, con un campo magnetico perpendicolare al gradiente termico, compare un voltaggio alla fine del termoelemento, dovuto all'effetto di Nernst. Il primo effetto è eliminabile invertendo il campo magnetico, e mantenendo la forza del campo costante in entrambe le direzioni. Il secondo effetto è difficile da eliminare, può solo essere minimizzato con una opportuna modifica della composizione, oppure attraverso l'uso di un altro tipo di termocoppia.

Radiazioni Nucleari

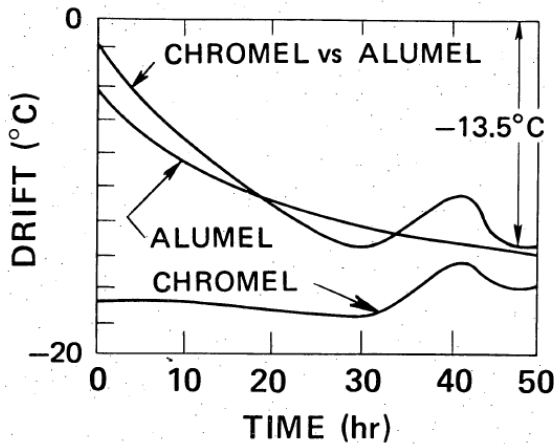
Questo tipo di termocoppie sono usate intensivamente nei reattori nucleari, soggette quindi alla irradiazione con neutroni, dal momento che l'applicazione studiata riguarda questo campo di applicazione, questo tipo di fenomeni verrà brevemente descritto per dovere di cronaca.

Gli effetti sono stati studiati da vari autori, dai loro risultati si evince che il termoelemento al Chromel è stabile in un ambiente radioattivo, in quanto ne il nickel ne il cromo subiscono un significativo decadimento. La lega Alumel invece è meno stabile in quanto sperimenta un significativo arricchimento in ferro e in rame, mentre perde cobalto e manganese. Dal momento poi

che il flusso di neutroni potrebbe essere variabile lungo tutta la lunghezza della termocoppia, le trasmutazioni indotte potrebbero portare a disomogeneità in particolar modo nel termoelemento negativo. Oltre alla trasmutazione ci sono altri effetti che possono incidere sulla emf, tipo variazioni istantanee dello stato elettronico.

4.3.1.3 Test

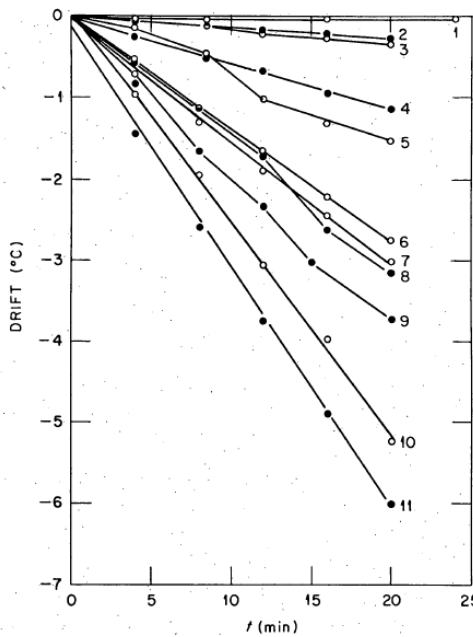
Sono stati effettuati alcuni test su termocoppie tipo K in pozzetti in acciaio inox e in Inconel 600, impiegati a temperature di 1150 °C per 50 ore al fine di studiarne la stabilità nei diversi pozzetti e l'applicabilità al nostro caso. Il confronto è stato fatto con termocoppie al platino, i risultati vengono mostrati nella seguente grafico.



Graf. 8 Deriva dei singoli termoelementi contro uno al platino e deriva complessiva della termocoppia K in pozzetti in AISI 304.

Il cambiamento nell'Alumel può spiegare in buona parte la deriva registrata. La de-calibrazione del Chromel è dovuta al comportamento anomalo della curva temperatura/tempo dopo le prime trenta ore²¹. Il drift totale dopo il test è stato di -13,5 °C ovverosia dell'1,1%. Lo stesso test ripetuto con il pozzetto termometrico in Inconel ha dato come risultato un drift inferiore al 2%. Dopo la rimozione dal forno queste termocoppie sono state sezionate per studi metallografici con uno spettrometro di massa a ioni secondari.

Con lo stesso test sono stati analizzati i comportamenti dei sensori di riferimento, trovando che la stabilità è dovuta principalmente al tipo di protezione usata, come si può osservare dalla tabella sotto la termocoppia tipo S nel rivestimento fatto dello stesso materiale ha avuto la performance migliore, chiaramente questo tipo di rivestimento non è utilizzabile in ambito industriale.



Graf. 9 A sinistra sono rappresentate le curve relative agli effetti sul drift dovuti ai vari materiali dei pozzetti termometrici, sotto i valori numerici rilevati²¹.

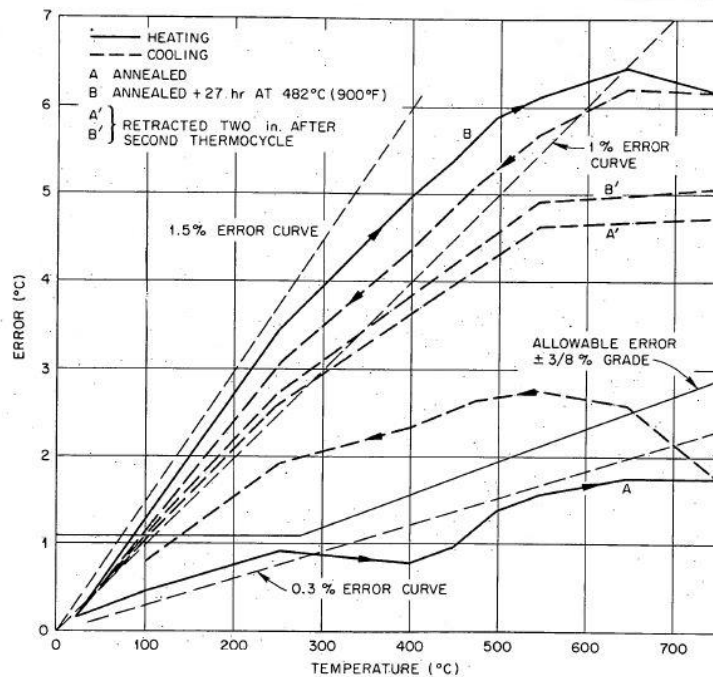
Curve	Thermocouple Type	Sheath Material	Drift Rate at 1300°C
1	S	90%Pt-10%Rh	1 mK/min
2	S	80%Pt-20%Rh	10 mK/min
3	S	80%Pt-20%Rh	70 mK/min
4	B	Inconel-600	70 mK/min
5	B	Inconel-600	70 mK/min
6	B	Type 304 stainless steel	140 mK/min
7	B	Type 304 stainless steel	140 mK/min
8	S	Inconel-600	170 mK/min
9	S	Inconel-600	170 mK/min
10	S	Type 304 stainless steel	300 mK/min
11	S	Type 304 stainless steel	300 mK/min

Gli studi metallografici hanno mostrato che le cause della decalibrazione sono molte e includono cambiamenti sia nello stato metallurgico sia nella composizione. I cambiamenti metallurgici possono essere causati dalla deformazione meccanica dei termoelementi, la procedura di ricottura o la trasformazione a stato solido come il ri-arrangiamento a corto raggio nel Chromel. I cambiamenti composizionali possono essere causati da reazioni tra i fili e l'isolamento dall'evaporazione preferenziale di uno o più componenti della lega o dalla diffusione delle impurità dal pozzetto attraverso l'isolamento.

Tra le cause della deriva c'è l'effetto del diametro del filo, più è sottile più aumenta il rapporto superficie volume, questo porta ad una maggiore velocità nelle reazioni chimiche che manifestano i loro effetti prima, per questo la normativa suggerisce l'adozione di diametri adeguati alla temperatura da rilevare.

Per il tipo K inoltre si osserva il caratteristico fenomeno descritto in precedenza dell'ordine-disordine nel filo di Chromel, alle temperature di circa 400-600 °C. Secondo Kollie et al sotto i 600 °C gli atomi di Nickel e di cromo tendono ad occupare siti specifici nella struttura cristallina mentre al di sopra sono distribuiti in modo disordinato²¹. Il passaggio da una condizione all'altra è un fenomeno reversibile, la velocità e l'estensione dello stato ordinato è funzione della temperatura e del tempo. È stato visto che la trasformazione tra i due stati porta ad un errore dell'1,1% all'interno del range di temperatura in cui esso avviene. I risultati di questo effetto sulla misurazione della temperatura sono riportati nel seguente grafico, si vede che la curva di calibrazione iniziale di una

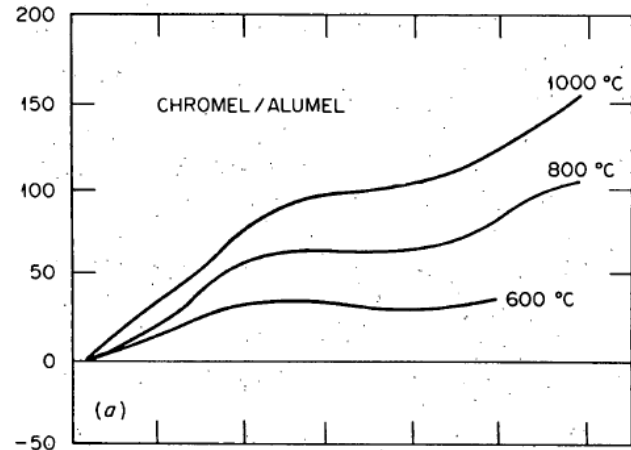
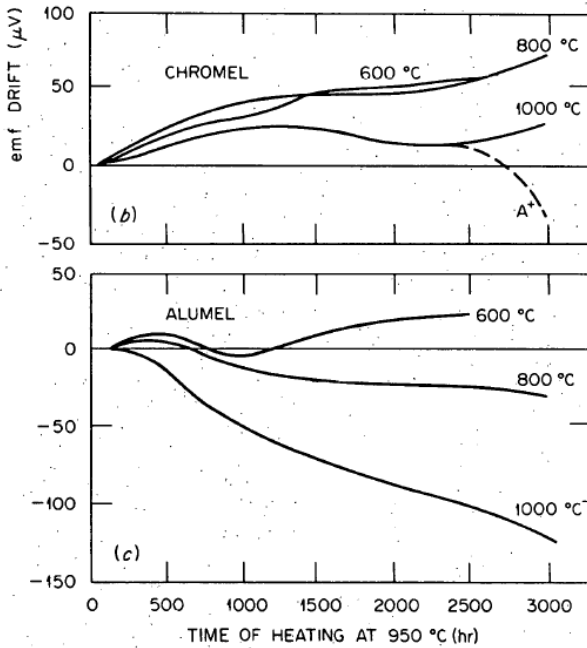
termocoppia ricotta (curva A) possiede un grado di accuratezza che rientra entro i limiti previsti, mentre la curva ottenuta durante il raffreddamento risulta essere nettamente al di fuori di essi.



Graf. 10 Curve di calibrazione prese durante il riscaldamento ed il raffreddamento di una termocoppia tipo K ricotta²¹.

La curva di calibrazione B ottenuta da una termocoppia “pre-ordinata” a 482 °C fa osservare una isteresi durante il raffreddamento minore rispetto alla precedente sonda. Dopo che le due termocoppie sono state tolte dal forno per il test e ricalibrate, si sono ottenute due curve A' e B' differenti (a causa della differente storia termica).

Il più importante contributo risulta però essere dovuto al cambiamento della composizione chimica del termoelemento. Numerosi studi sono stati fatti per capire che tipo di fenomeni avevano luogo. Uno di questi, svolto da Burley²¹, ha studiato la de-calibrazione di una termocoppia tipo K con fili di 3,3 mm di diametro esposti all'aria a temperature di 1000 °C per 300 ore. La seguente figura sintetizza i suoi risultati, in cui quattro coppie di fili al Chromel-Alumel, ottenute da fornitori differenti mostrano che la variazione nella emf è dovuta a variazioni composizionali in entrambi gli elementi, in particolare a 600 °C e ad 800 °C la variazione è principalmente dovuta ad ciò che accade nell'elemento al Chromel, mentre a 1000 °C le variazioni nell'output della termocoppia sono dovute principalmente a cambiamenti nella gamba all'Alumel. L'utilizzo di un pozzetto termometrico se da una parte porta evidenti benefici, dall'altra è fonte di impurità e può limitare l'afflusso di ossigeno richiesto per passivare il termoelemento.



Graf. 11 Deriva dei vari termoelementi singoli, deriva complessiva della termocoppia K.

In caso in cui la pressione parziale dell'ossigeno sia insufficiente per promuovere la formazione dei film di passivazione, vuoi perché il processo produce un'atmosfera povera in ossigeno, o perché reazioni concorrenziali all'interno del pozzetto termometrico ne consumano una parte, la termocoppia andrà incontro ad una de-calibrazione veloce²¹.

L'ossido di magnesio (MgO) è un elemento comunemente usato per proteggere i termoelementi, quando essi non vengono impiegati in dei semplici isolatori ceramici, è molto nota la sua igroscopicità, tende difatti ad assorbire l'umidità e a formare il relativo composto idrato. Lowell ha dimostrato che la presenza di vapore acqueo accelera l'ossidazione della lega Ni-Cr attraverso l'attivazione del trasferimento in fase vapore del Cr_2O_3 , che distrugge lo strato protettivo di ossido della lega²¹.

Dei campioni sono stati presi da quattro diverse zone delle termocoppie, dell'esperimento presentato all'inizio capitolo, per valutare l'effetto della temperatura sui cambiamenti composizionali con lo spettrometro di massa. Come si poteva osservare anche semplicemente dall'analisi della deriva nei valori emf, i campioni protetti da un pozzetto in acciaio presentano una disomogeneità maggiore rispetto a quelli testati con l'Inconel. Questi campioni hanno mostrato un incremento in Cr ed in Fe; in particolare l'Alumel assorbe Cr in quantità maggiori, inoltre risulta una sostanziale perdita di Al con un aumento del contenuto di Si. I dati relativi alla emf presi durante il test mostrano chiaramente che il maggiore contributo alla deriva, per il sensore protetto dall'acciaio, viene dato dalla gamba all'Alumel. Una stima del contenuto di cromo nella gamba negativa vicina al giunto caldo è di circa 1,3%.

4.3.1.4 L'alternativa

Test di confronto

Una alternativa alla termocoppia tipo K è la tipo N, sviluppata come naturale implementazione negli anni a seguire. Tra i miglioramenti principali si ha una aumentata stabilità termo-elettrica, grazie alla diminuzione degli effetti caratteristici della sua antagonista, quali ossidazione, trasmutazioni nucleari, cambiamenti strutturali ed elettronici e trasformazioni magnetiche. Questa stabilità superiore è particolarmente elevata alle alte temperature.

Per verificare se ciò sia vero sono stati eseguiti vari test, anche per valutare il comportamento con differenti materiali per i pozzetti termometrici. Uno dei test che verrà visto è stato effettuato per capire come si possa impiegare nel modo più opportuno questo tipo di termocoppie alle alte temperature, nello specifico per capire come ottimizzare la lega del pozzetto termometrico ed eventuali materiali di isolamento, affinché non si riscontrino problemi di instabilità termo elettrica dovuti a contaminazioni o a guasti per fatica.

Uno degli esperimenti che sono stati effettuati serviva per confrontare le due rivali e per l'individuazione della configurazione di misura più stabile per un forno che deve operare in continuo. La procedura sperimentale prevedeva la calibrazione a tre punti delle termocoppie e il controllo qualitativo dell'isolamento a temperatura ambiente. Le termocoppie nelle versioni: a un pozzetto termometrico col giunto caldo sia separato (ungrounded), sia a contatto (grounded), o con solo l'isolamento ceramico, sono state montate orizzontalmente in una fornace mantenuta costantemente tra i 1000 e i 1095 °C per due intervalli di tempo di 1000 ore ciascuno, ogni 100 ore venivano prese delle letture. Alla fine del test, le termocoppie sono state riportate al laboratorio di calibrazione per desumerne il drift e studiarne i cambiamenti fisici¹⁸.

Il primo risultato rilevante è stato il guasto della termocoppia tipo K protetta dal solo isolamento, questo è dovuto all'ambiente solforoso. Mentre per quanto riguarda le tipo N (protette dal solo isolamento), si rileva che il 75% dei campioni testati rientra ancora nei limiti di tolleranza delle norme ANSI (7,6 °C a 1000 °C), le tipo K già dopo 200 ore avevano registrato un drift di -34,2°C (le concorrenti in media solo -2,9 °C)¹⁸.

Anche se riparate da un pozzetto metallico i termoelementi (grounded) K mostrano una deriva maggiore rispetto alla controparte, come si può osservare dalla tabella sottostante ricavata utilizzando la media tra le letture ricavate da ogni possibile configurazione.

Della ventina di termocoppie tipo K testate solo una dopo 2000 ore di lavoro rientrava ancora negli standard ANSI, mentre circa sei delle tipo N (su di un numero totale inferiore) rientrava ancora entro i limiti di errore. Si passa ora ad analizzare qualitativamente l'effetto della particolare configurazione sulla stabilità della misura. Nella seguente tabella vengono raggruppati i termoelementi per tipologia di protezione, dopo 1000 ore di lavoro.

T. C. Type	1000 ore	2000 ore
K	15,16	28,58
N	3,96	8,11

Tab. 12 Drift medio di tutte le termocoppie espresso in °C

Sebbene molto utile per fornire indicativamente la migliore soluzione per l'utilizzo di un pozzetto termometrico a protezione, questa tabella tuttavia non mette in evidenza i comportamenti della singola termocoppia, infatti per il materiale Nicrobell C abbiamo che il tipo K registra una deriva di -33,6 °C, mentre il tipo N ha subito una de-calibrazione di soli 1,1 °C, che è il miglior risultato ottenuto complessivamente in tutto il test, molto vicini a questo valore sono i risultati ottenuti con l'Inconel 600 e il Nicrobell-B. Da studi sui fenomeni fisici avvenuti risulta che il principale elemento chimico che inquina le performance di questi sensori è il manganese, si stima che ogni punto percentuale di manganese presente nel pozzetto termometrico abbia le capacità di imporre un drift di -10°C dopo 1000 ore di lavoro a 1100 °C (questo è valido in misura minore anche per le tipo N)¹⁸. Questo tipo di test sono poi stati ripetuti anche per i termoelementi a contatto con il pozzetto (grounded). In estrema sintesi dai risultati si evince che generalmente le termocoppie tipo K subiscono, a parità di condizioni, un drift molto più accentuato rispetto alle tipo N, l'utilizzo del semplice isolamento non è efficace quanto l'utilizzo della protezione completa, inoltre le termocoppie a contatto col pozzetto (grounded) mostrano un andamento peggiore rispetto alle controparti (ungrounded). Questo è dovuto principalmente alla presenza di stress meccanici dovuti alle differenti dilatazioni termiche. Inoltre la migliore soluzione per l'ottenimento dell'accoppiata pozzetto-termoelemento più stabile nel tempo risulta nella scelta del materiale che più si avvicina alle caratteristiche chimiche dell'elemento misurante in modo da minimizzare gli effetti di migrazione, come dimostrato dai risultati ottenuti tra il tipo N e il Nicrobell C.

	1000 ore	2000 ore
Inconel 600	8,90	29,74
Nicrosil +	15,65	All failed
Nicrobell B	6,07	7,95
Nicrobell C	17,35	n. d.

Tab. 13 Drift in °C medio in valore assoluto, per entrambi i tipi di sensore.

Numerosissimi altri test e prove in laboratorio (oltre a quella già presentata) ed in campo sono state fatte per verificare la bontà della nuova lega, le proprietà termoelettriche, metallurgiche e fisiche sono state indagate a fondo, con test ad hoc mirati a dimostrare se questa nuova tipologia superava la sua antagonista nelle condizioni critiche che saranno descritte nel dettaglio, da enti come l'U.S. National Bureau of Standards e l'Australian National Measurement Laboratory. Da tutti questi test risulta quindi che la Nicrosil Nisil possiede la più stabile emf tra tutte le termocoppie a metallo base. Inoltre sono emersi anche gli effetti che gli elementi in lega hanno sulle proprietà termoelettriche, in modo da determinare i limiti di tolleranza nella produzione, come si può vedere dalla tabella sottostante

<u>Alloy</u>	<u>Component</u>	<u>Emf Sensitivity (mV per 0.1 wt.-%)</u>
Nicrosil	Cr	-0.085
	Si	-0.242
Nisil	Si	+0.010
	Mg	+0.106
	Fe	+0.220
	Cr	ca. +0.900

Tab. 15 Sensibilità della emf di una tipo N alla variazione di alcuni elementi in soluzione¹⁷.

si nota che la lega Nicrosil è molto sensibile alle variazioni di contenuto di silicio, rispetto a quelle di cromo, d'altro canto la Nisil non è molto sensibile a variazioni nel contenuto di silicio, ma è piuttosto sensibile alla presenza di ferro o a tracce di cromo e anche a quella del carbonio in quanto quest'ultimo ha una importante influenza sulla linearità del rapporto temperatura/emf.

4.3.1.5 Il tipo N

La termocoppia tipo N (costituita dalla lega Nicrosil Ni-14,2% Cr-1,4% Si per la gamba positiva e dalla lega Nisil Ni-4,4% Si-0,1% Mg per quella negativa) è nata per risolvere i problemi che si osservavano con la tipo K, in ambito industriale non ha tuttavia avuto il successo sperimentato dalla sua antagonista, questo è dovuto in parte alla sua “recente” adozione, si pensi che solo nel 1983 la ISA (Instrument Society of America) l’ha standardizzata per gli U.S. utilizzando la designazione “N”¹⁹. Lo scopo era di ottenere una superiore stabilità ambientale alle alte temperature e quindi termo-elettrica, i rilevamenti tra i 1000 °C ed i 1300 °C sono sempre più comuni in ambito industriale e l’unica alternativa sembrava essere l’utilizzo di termoelementi ai metalli nobili. Si è cercato quindi di studiare una composizione ottimale che risolvesse i problemi legati al riarrangiamento a corto raggio, la deriva in seguito alle esposizioni alle alte temperature causata dai cambi composizionali dovuti alla ossidazione interna del termoelemento e dalle disomogeneità¹⁷.

È stata studiata quindi una composizione che risolvesse i problemi comuni alle termocoppie in lega di nickel, mantenendo però il nickel come metallo base sia per il termoelemento positivo che per quello negativo e come maggiori elementi in lega cromo e silicio. La lega nickel-cromo è stata mantenuta oltre che per i vantaggi economici e metallurgici, anche per le sue proprietà termoelettriche¹⁷. L’aggiunta di elementi di transizione del gruppo VI (come il cromo), sposta la forza termoelettrica verso valori positivi rendendolo utilizzabile nella gamba positiva nella termocoppia, d’altra parte l’abilità del silicio di formare un layer di ossido impenetrabile, in grado di rallentare considerevolmente i processi diffusivi, è di considerevole utilità se si vogliono migliorare le performance di resistenza ambientali.

Verrà quindi descritto il modo in cui si è arrivati alla formulazione della termocoppia Nicrosil/Nisil.

Nicrosil

In virtù di quanto appena detto, ci sono ottime ragioni per mantenere come elemento positivo la lega di nickel con silicio e cromo come maggiori elementi in lega. Studi condotti da Burley¹⁷ hanno evidenziato che la differenza tra resa termoelettrica corrispondente allo stato ordinato e quella relativa a quello disordinato è uguale ma opposta in segno tra Ni-10Cr e Ni-20Cr, quindi esiste una composizione ottimale tra il 10% e il 20% di cromo che annulla virtualmente l’effetto di riordinamento a corto raggio, inoltre un aumento nel contenuto di cromo significa maggiore resistenza all’ossidazione. Indagini effettuate sulla dipendenza dell’ossidazione dalla composizione nelle leghe binarie Ni-Cr hanno mostrato che con temperature comprese tra gli 800 e i 1100 °C l’aggiunta di cromo oltre il 10% provoca una transizione nella composizione dell’ossido che si forma, si ha infatti il passaggio dagli spinelli NiCr_2O_4 alla forma più stabile Cr_2O_3 , che va a

costituire un film passivante superficiale e non un precipitato interno come nelle leghe a basso contenuto di cromo (la maggior causa di drift delle termocoppie tipo K alle alte temperature), questo meccanismo potrebbe essere quindi sfruttato per ottenere una superiore resistenza all'ossidazione. Individuare con precisione la percentuale alla quale si ha la transizione degli ossidi da precipitati interni a film esterni non è semplice, inoltre è un valore dipendente dalla temperatura, si è resa quindi necessaria la sperimentazione empirica, portando come risultati valori attorno al 14%. Con questi valori si otteneva il duplice beneficio di eliminare il ri-arrangiamento a corto raggio e la creazione del film passivante. Tuttavia altri meccanismi devono essere presi in considerazione. Il primo riguarda l'effetto del protrarsi delle condizioni di utilizzo a temperature di 1000/1200 °C, questo porta ad diminuzione di concentrazione di cromo all'interfaccia metallo/scaglia con conseguente incremento della probabilità di formazione di precipitati interni. In secondo luogo quando l'ossido di cromo viene scaldato sopra i 1000 °C tende a ossidarsi ulteriormente a CrO_3 , che a tali temperature è volatile, questo contribuisce in modo sostanziale alla diminuzione del contenuto di cromo e quindi al drift. Infine sebbene il film d'ossido inibisca la diffusione di cationi metallici verso l'esterno, non blocca la crescita dello stesso tramite una lenta ossidazione all'interfaccia metallo/film¹⁷. Si rende necessario un secondo meccanismo di ossidazione che freni questi meccanismi appena descritti. Il sistema più appetibile sembra essere quello che porta alla formazione di film continui di ossido di silicio osservati nelle leghe Ni-Si, quando piccole quantità di soluto sono presenti. Inoltre dal momento che la solubilità della maggior parte degli elementi nel SiO_2 è virtualmente nulla, il gradiente del potenziale chimico sarà molto piccolo e quindi la diffusione di reagenti per l'ossigeno come cromo o nickel sarà nulla e fintantoché questo sottile film rimarrà continuo, costituirà il principale fattore di controllo dell'ossidazione rispetto all'ossido di cromo¹⁷. Studi sull'energia libera di formazione dei vari ossidi prodotti da una lega Ni-Cr-Si ad alte temperature suggeriscono che il SiO_2 tende a formarsi preferenzialmente, dal momento che possiede il valore più negativo di energia libera. Questo fattore da solo non garantisce la formazione di un layer auto-riparante, anche la composizione della lega deve essere tenuta in considerazione per capire se termodinamicamente viene favorita la formazione di un layer esterno piuttosto che di un precipitato interno. Risultati sperimentali condotti sull'ossidazione di termocoppie tipo K ad alte temperature hanno messo in evidenza che anche un piccolo aumento nel contenuto di silicio riduce la perdita di cromo, seppur tuttavia in modo non soddisfacente. Altri studi effettuati da Gildengorn and Rogelberg hanno dimostrato come percentuali attorno al 5% in peso di tale elemento abbiano una notevole influenza sulle cinetiche di formazione di tutti gli altri ossidi, a temperature di 1000/1200 °C aggiunte di silicio riducono la velocità di ossidazione della lega Ni-10Cr di un ordine di grandezza, l'incremento più marcato si ha

dopo l'aggiunta di circa l'1%. Per leghe Ni-Cr-Si contenenti cromo in percentuali tra il 14 ed il 15% si è visto che il contenuto ottimale di Si è di 1,4%. Un'altra utile considerazione si può fare osservando che la velocità con la quale il silicio diffonde attraverso il nickel è esponenzialmente dipendente dalla temperatura, alle temperature più alte si avrà quindi la massima velocità di auto-riparazione dello strato protettivo, inoltre la diffusività dell'ossigeno nella silice è bassa, più spesso sarà lo strato di ossido formato, minore sarà la quantità di reagente che sarà in grado di raggiungere il metallo. Lo strato inoltre può essere ulteriormente rafforzato da reazioni allo stato solido come la riduzione di NiO e di NiCr₂O₄ da parte del cromo e la riduzione di Cr₂O₃ da parte del silicio.

Nisil

L'ossidazione in aria del termoelemento K negativo provoca il sostanziale esaurimento dell'alluminio e del manganese nelle vicinanze del fronte interno di ossidazione, producendo un drift importante. Dal momento che la lega Nicrosil/Nisil era stata sviluppata anche per aumentare la resistenza in ambienti solforosi, si può pensare di eliminare tali elementi in favore di altri come il silicio. Inoltre anche il cobalto utilizzato come elemento per modificare la emf può essere soppresso. In virtù dei principi già discussi in precedenza il nickel viene preso come metallo base, inoltre il silicio è un ottimo candidato per rimanere il maggiore elemento in soluzione. La forza termoelettrica assoluta (S) della lega Ni-Si è differente da quella del Ni-Cr, anche il silicio sposta la S del nickel in direzione positiva, ma l'intensità di questo spostamento è in misura assai minore rispetto a quella ottenuta col cromo, ecco che la lega Ni-4Si sarà la base per costruire la parte negativa della termocoppia N. Dalla discussione fatta nella parte precedente è stato dimostrato che il silicio forma uno strato protettivo nelle leghe Ni-Cr-Si di alfa-cristobalite, ci sono prove (Potts and McElroy 1962, Gildengorn e Rogelberg, 1964) che suggeriscono che tale meccanismo protettivo avvenga anche nelle leghe binarie Ni-Si. Per ottenere una stabilità termoelettrica alle alte temperature è necessario che il film di ossido sia continuo, impermeabile, superficiale, che sia in grado di resistere indefinitamente alle alte temperature, a condizioni di lavoro cicliche e anche in presenza di poco ossigeno. Per trovare la concentrazione critica alla quale in una composizione binaria, l'ossido di un dato elemento si forma esclusivamente sulla superficie sono state usate considerazioni teoriche (formula di Wagner 1959) e dati sperimentali (Gildengorn e Rogelberg, 1964) arrivando ad una concentrazione attorno al 4,2 % (dipendente dalla temperatura)¹⁷, in accordo anche con successive investigazioni (Wolf 1965) relativamente alla presenza di ossido interno in funzione del contenuto di silicio, dopo un riscaldamento a 980 °C per 200 ore fu trovato ad esempio che la presenza interna dell'ossido era inversamente proporzionale alla concentrazione e sopra al 4% era quasi nulla. Il valore di concentrazione di 4,4 è stato ottenuto in quanto intermedio a quello di 4,2 necessario per avere ossidazione superficiale a 1200 °C e la massima solubilità del Si nel Ni a

temperatura ambiente (che risulta essere del 5%), inoltre ci sono ottime ragioni termoelettriche per tale scelta. Studi sulla inibizione della diffusione da parte dell'ossido di silicio hanno concluso che questa barriera è molto più impenetrabile all'ossigeno e al nickel rispetto a quella costituita da NiO, questo quindi inibisce l'ossidazione e in particolare previene che la concentrazione di silicio all'interfaccia scenda sotto valori critici.

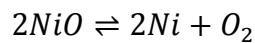
La resistenza a lungo termine è una caratteristica vitale per la stabilità del termoelemento, in particolare sono da considerare la sua volatilità, la sua reattività e l'attitudine a scheggiarsi. La volatilità della SiO₂ presenta una dipendenza dall'attività dell'ossigeno, come dimostrato dagli studi di Kellogg (1966). A 1225 °C in aria la fase SiO₂ oltre a risultare quella termodinamicamente più stabile, sperimenta una perdita di SiO trascurabile, che diventa apprezzabile solo con gas molto riducenti. La reattività del SiO₂ nella lega di nickel potrebbe portare alla formazione di composti quali Ni₂SiO₄, attraverso l'uso dell'energia libera di Gibbs si è visto che ciò non accade in quanto il contenuto di silicio è molto più alto del valore critico per l'ottenimento di una lega Ni-Si con Ni₂SiO₄ e SiO₂ in equilibrio termodinamico. Infine sebbene l'adesione dell'ossido al substrato Ni-Si sia difficile da prevedere, viste anche le varieguate condizioni di processo a cui potrebbe essere sottoposto tale termoelemento, sperimentazioni hanno tuttavia dato prova di una buona resistenza meccanica, unite ad una adesione che migliora con il tempo e con la temperatura¹⁷.

Infine per potenziare ulteriormente la resistenza all'ossidazione, in quanto ad alte temperature, nonostante la grande barriera alla diffusione posta da questo layer, una piccola quantità di ossigeno può comunque diffondere, diventa quindi preferibile integrare piccole quantità di un elemento metallico altamente reattivo con l'ossigeno, in modo che vada ad ossidarsi preferenzialmente, così da eliminare qualsiasi tendenza del silicio ad ossidarsi internamente e ridurre così l'ossido di nickel che si potrebbe formare in concorrenza con la silice nei primi stadi dell'ossidazione. Il magnesio, nelle concentrazioni dello 0,1 %, era l'elemento più adatto a ricoprire tale ruolo, i dati dell'energia libera di formazione suggeriscono infatti la sua maggiore affinità con l'ossigeno, inoltre la diffusività maggiore nel Ni rispetto a quella del silicio garantisce una migliore capacità di essere presente all'interfaccia. Come ultima considerazione, la stabilità in ambienti nucleari si ha tramite l'eliminazione di elementi come il manganese, il cobalto ed il ferro.

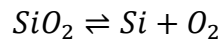
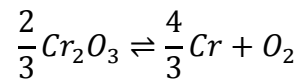
Passivazione termica

Nella progettazione del nuovo tipo di termoelemento è stato previsto che la barriera del Nicrosil fosse formata da due layer di ossido uno di Cr₂O₃ sovrapposto su di uno di SiO₂, mentre per il Nisil l'unica barriera consiste nell'ossido di silicio. È stato osservato che avviene comunque un piccolo drift quando usata in aria ad alte temperature, il maggiore contributo avviene nei primi stadi dell'esposizione ed è dovuto principalmente al Nicrosil. Questo suggerisce che gli stadi iniziali di

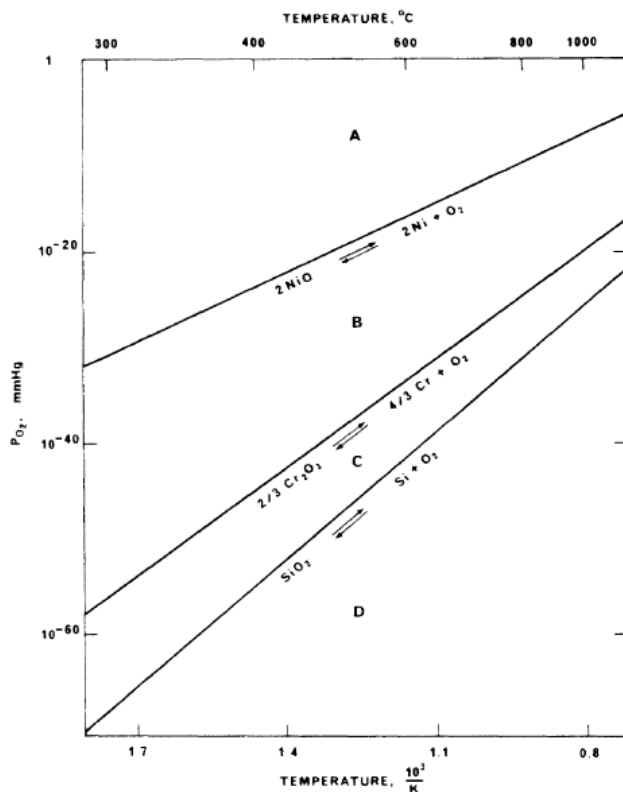
formazione della barriera protettiva sono piuttosto lenti, inizialmente infatti si ha la formazione di NiO, successivamente si ha la formazione di NiCr₂O₄, lo strato di Cr₂O₃ appare piuttosto tardi rispetto l'inizio dell'esposizione, ed infine quello di SiO₂. Questo problema può essere tuttavia risolto sottoponendo la termocoppia a un trattamento termico in condizioni di temperatura e pressione di ossigeno opportunamente controllate, in modo da favorire esclusivamente la formazione degli ossidi richiesti, come viene mostrato dal grafico sottostante, se la pressione parziale dell'ossigeno e la temperatura corrisponde a quella della zona A, l'atmosfera avrà la capacità di ossidare tutti e tre gli elementi della lega Ni-Cr-Si, se le condizioni ricadono in B, l'equilibrio della reazione



Sarà spostato verso destra in questa reazione di ossidazione, ma sarà comunque sufficiente per spostare a sinistra i seguenti equilibri



Quando le condizioni di processo sono nella zona C solo l'ossidazione del silicio avverrà, mentre nella zona D la superficie rimarrà pulita.



Questo tipo di trattamento termico permette quindi di eliminare il problema del drift iniziale agendo in modo opportuno con la temperatura e con una atmosfera controllata.

Graf. 16 Reazioni di equilibrio tra P_{O₂} e la temperatura.

4.3.2 *Metalli nobili*

Le termocoppie che usano combinazioni di fili al platino e di leghe del platino con rodio, oro o palladio, sono risultate essere le più affidabili tra tutti i vari tipi normati. Sono resistenti all'ossidazione in aria e grazie al loro alto punto di fusione possono essere usate fino a temperature di 1700 °C. La più famosa è la Pt-10Rh/Pt (chiamata anche tipo S), è stata a lungo considerata la più accurata ed è stata probabilmente la più studiata tra le termocoppie di questo tipo, è stata usata come strumento di riferimento fino alla norma IPTS-68, abbandonata nella ITS-90 in favore delle SPRT (Standard Platinum Resistance Thermometer) che hanno una precisione nettamente superiore fino al punto di fusione dell'argento a circa 961 °C. Tutte le termocoppie tipo S che vogliono qualificarsi come strumento di riferimento (nella calibrazione di altri sensori) per l'interpolazione nel range compreso tra 630 °C fino al punto di fusione dell'oro a 1064 °C, devono soddisfare rigorosi requisiti di purezza e resa termoelettrica.

La Pt-13Rh/Pt (chiamata tipo R) ha proprietà molto simili alla tipo S, contiene più rodio in peso e presenta una maggiore sensibilità e una più alta riproducibilità¹⁵.

In molte situazioni la precisione delle termocoppie tipo R, specialmente sopra i 500 °C è limitata a $\pm 0,2$ °C. Per misurazioni più precise (McLaren e Murdock 1987) hanno dimostrato che le termocoppie con termoelementi in oro/platino puri, sono più indicate, hanno inoltre una stabilità maggiore dovuta ad una migliore resistenza all'ossidazione e sensibilità, diventando competitive anche rispetto le SPRT in virtù della loro economicità e praticità, tuttavia hanno il limite di non poter misurare temperature superiori a quelle di fusione dell'oro. Per temperature più alte le termocoppie palladio/platino danno una migliore accuratezza e precisione delle tipo R ed S. Tuttavia non essendo state ancora standardizzate non hanno la stessa diffusione, inoltre in ambito industriale la precisione data dalle platino rodio risulta essere ancora adeguata agli scopi, verranno perciò considerate solo queste due tipologie.

Il limite superiore di temperatura a cui possono ambire in una atmosfera ossidante è di 1600 °C, tuttavia è prassi utilizzare per temperature che vanno al di sopra dei 1100 °C le tipo B (Pt-30Rh/Pt-6Rh) o altre combinazioni non standard, le quali hanno dimostrato una stabilità superiore¹⁵ e possono essere utilizzate continuamente in aria a 1700 °C.

Così come il punto di fusione della lega cresce proporzionalmente al contenuto di rodio, così anche la stabilità alle alte temperature aumenta, la scelta quindi del termoelemento va fatto quindi in base al range completo di temperatura e alla durata che si vuole ottenere. Per tutte le termocoppie menzionate sopra le curve emf-temperatura, basate sulla IPTS-68 sono determinate dalle istituzioni

metrologiche tradizionali, producendo come risultato numerosissime tavole di riferimento, facilmente recuperabili in letteratura. Questo permette agli utilizzatori di avere agevolmente la possibilità di capire se sia necessaria una calibrazione, come potrebbe essere nel caso di una deriva del segnale al di fuori dalle tolleranze indicate.

4.3.2.1 Resistenza chimica

Tra le caratteristiche che rendono le termocoppie al platino appetibili sono la resistenza alla corrosione da parte delle più comuni sostanze acide e alcaline, e l'assenza di ossidazione in tutto il range operativo. D'altra parte, a differenza delle termocoppie tipo N che formano un rivestimento protettivo alle alte temperature, il platino viene contaminato velocemente da elementi come piombo, zinco, fosforo, arsenico e silicio, deve essere quindi prevista una adeguata protezione qualora ci sia la possibilità della presenza di questi contaminanti²³. In atmosfere contenenti idrogeno le termocoppie platino rodio possono diventare fragili e rompersi. Dal momento che non ci sono reazioni tra il platino metallico e l'idrogeno, i cambiamenti strutturali devono essere dovuti ad una qualche sorta di contaminazione dovuta ad altri elementi. È ben risaputo che se si scalda questo tipo di termocoppia in un ambiente riducente a contatto con dei refrattari silicei, si guasterà, dal momento che il silicio venendo ridotto al suo stato metallico, diffonde nel platino formando siliciuro di platino che, segregando a bordo grano, rende meccanicamente fragile il filo.

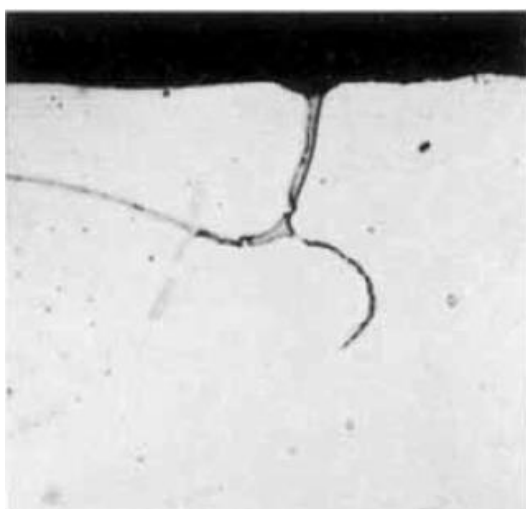


Fig. 27 Un filo platino-rodio 13%, dopo un'ora a 1400 °C in una atmosfera ricca in idrogeno, protetto da un isolante in allumina. Si può notare il siliciuro a bordo grano²³.

Per l'utilizzo in atmosfere riducenti si rende quindi necessario l'utilizzo di protezioni libere dai composti del silicio. L'allumina viene comunemente impiegata per questi scopi, tuttavia sono stati osservati casi nei quali anche con questo tipo di protezione la termocoppia si deteriorava. H. E. Bennet (1961), in un suo esperimento evidenziò come delle termocoppie Pt-13Rh/Pt protette da tubi

di allumina, dopo 15 ore di esposizione a 1400 °C in atmosfere di gas riducenti erano diventate fragili. Il motivo per cui ciò avveniva era dovuto alla piccola percentuale di silice (nell'ordine dello 0,2%) presente nei prodotti Al_2O_3 commercialmente puri. La fragilità come anticipato è da ricercarsi nella segregazione dei silicati a bordo grano, infatti il limite di solubilità del silicio in questa lega è dello 0,5%, l'effetto di piccole quantità di silicio in lega si può osservare dalle seguenti microscopie.

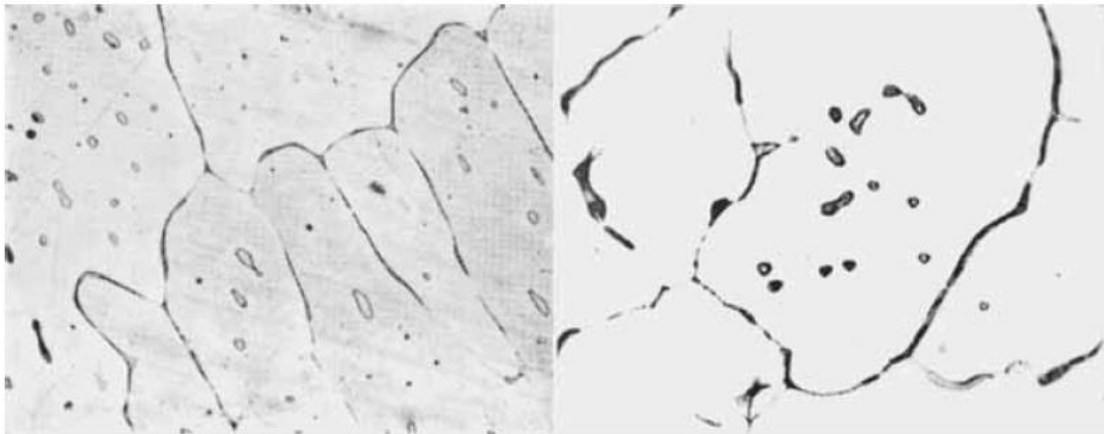
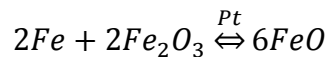
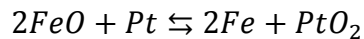
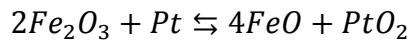


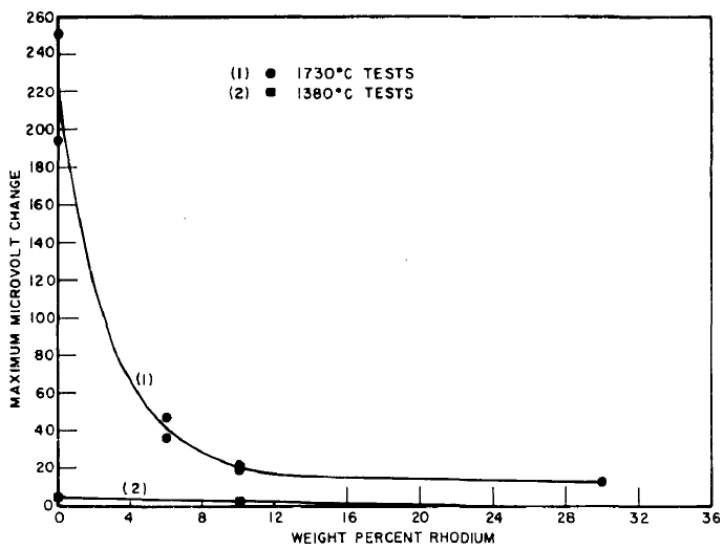
Fig. 28 A sinistra micrografia di un struttura platino-silicio 0,3%, a destra una struttura platino-silicio 0,6%. È evidente l'effetto della segregazione²³.

Test condotti da Walker, Ewing e Miller (1962) su termocoppie platino-rodio (sempre protette con allumina) scaldate in aria hanno messo in evidenza altri possibili tipi di contaminazione dovuti in questo caso alla presenza di ferro. I test sono stati condotti con pozzetti forniti da diversi produttori (quindi di diverse composizioni) a temperature di 1380 °C per 120 ore²⁴. Inoltre sono stati condotti test sulla deriva in funzione dei diversi contenuti di rodio e delle diverse protezioni. Effettuando le stesse tipologie di test anche in atmosfera argon e mettendo a confronto i risultati, i tre ricercatori hanno ottenuto in primis che la deriva in aria è minore rispetto a quella che si ottiene nell'atmosfera inerte. L'allumina policristallina è generalmente contaminata con ferro, silicio, sodio, calcio e magnesio, con tracce di rame, argento, manganese, nickel e stagno. Queste impurezze coesistono nel materiale come ossidi e tra questi solo i composti a base ferro, silicio e sodio sono termodinamicamente instabili a quelle temperature. Studi precedenti avevano evidenziato che le termocoppie Pt-Rh hanno probabilità più alte di essere contaminate con ferro e silicio e quindi tutto faceva presupporre la contaminazione da uno di questi due elementi. Dai risultati ottenuti con i test condotti in atmosfera inerte (grazie anche ad un'analisi chimica) si evince che il responsabile per il drift è il ferro, presente in concentrazioni sostanzialmente maggiori rispetto agli altri contaminanti ed inoltre affligge in modo maggiore il termoelemento al platino puro. Il motivo per cui in aria si

osserva una deriva minore è imputabile al fatto che l'atmosfera ossidante impedisce la dissociazione dell'ossido, per gli esperimenti condotti in aria inoltre non si è osservata la stessa dipendenza che il drift aveva con i diametri dei fili. Test spettrografici hanno evidenziato che i termoelementi protetti con pozzetti ad alto contenuto di ferro (che presentavano un drift maggiore) ne avevano assorbito insieme ad alluminio e rame, non si trovano invece tracce di silicio o sodio. Pozzetti con basso contenuto di ferro mostravano livelli simili di alluminio e di rame, ma non presentavano ferro, silicio o sodio, confermando quindi che l'instabilità non era dovuta all'alluminio o al rame. Sono stati ipotizzati due meccanismi attraverso cui si può spiegare come avvenga la contaminazione. Il primo consiste nella decomposizione del composto a base ferro e la conseguente volatilizzazione del metallo, il secondo consiste nella riduzione dell'ossido da parte del platino con cui è a diretto contatto secondo questo meccanismo



e la conseguente diffusione all'interno del termoelemento. Le sezioni delle termocoppie testate in aria sono state analizzate metallograficamente, presentavano un marcato cambiamento strutturale dal bordo più esterno rispetto a quello più interno, questo suggerisce che gli stadi iniziali del processo di contaminazione sono regolati dalle velocità di diffusione e di solubilizzazione. Spingendo oltre il test fino a 1730 °C è stato evidenziato che con percentuali minori di rodio, si ottiene un drift sempre più marcato (vedi grafico sottostante), anche se vengono impiegate protezioni dal basso contenuto di ferro. Questo problema è dovuto a cambiamenti chimici e fisici, come quelli che potrebbero risultare da una evaporazione preferenziale del rodio (Darling 1961),



tuttavia il problema maggiore dovuto dell'evaporazione è da imputare alla contaminazione del termoelemento puro, a temperature sotto i 1380 °C e per quantità di rodio superiori al 10% la deriva non risulta più così marcata.

Graf. 18 Massima deriva termoelettrica a 860 °C per elementi Pt/Pt-Rh protetti con allumina Al₂O₃ della DeGussit e scaldati per 120 ore in aria alle temperature indicate.

Un altro tipo di problema che si può occasionalmente presentare in atmosfere che a prima vista sono altamente ossidanti e in cui non viene prevista una necessaria protezione è la prematura rottura del sensore a causa di deleterie reazioni superficiali con particelle di refrattario (alluminio-siliceo). Queste particelle se forzate sui termoelementi possono causare una contaminazione superficiale con silicati basso-fondenti e generare cricche intergranulari. Normalmente questo tipo di fenomeni avvengono con la presenza di lubrificanti organici che contengono zolfo²⁵.

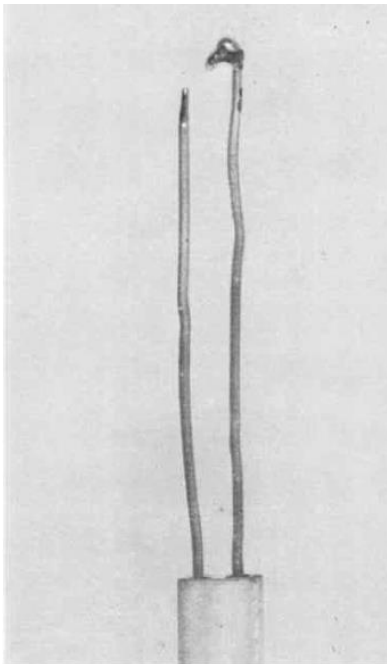
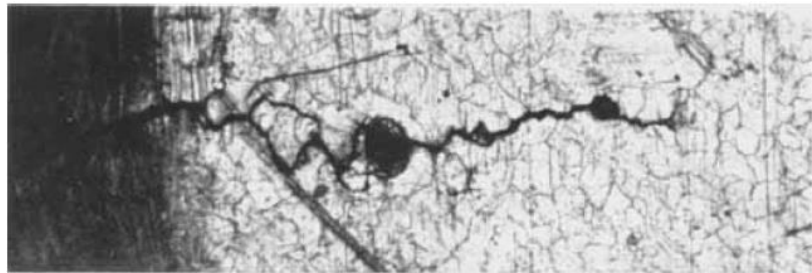


Fig. 29 A sinistra fusione del giunto caldo di una t.c. al 13% in rodio, protetta con allumina, inserita verticalmente in un forno contenente un'atmosfera (ammoniaca dissociata) riducente a 1450 °C²⁵.

Fig. 30 Sotto cricca intercristallina associata con un'inclusione di ossido incluso vicino alla superficie.



A temperature inferiori ai 1000 °C si osserva un lento cambiamento nella resa termoelettrica (si parla di due gradi in cinque anni di servizio a 625 °C), dovuto ad una disomogeneità chimica che si viene a formare lungo il gradiente termico (soprattutto a temperature comprese tra i 400 e i 600 °C); sono state individuate aree in cui si concentravano sostanziali quantità di ossido di rodio, riducendo la quantità di soluto nella matrice circostante fino a due punti percentuali. Tuttavia un piccolo trattamento termico a 1200 °C dissociava l'ossido facendo ritornare il rodio nella soluzione solida, ristabilendo così la corretta emf. Questo tipo di ossidazione sebbene simile alla precipitazione di ossidi interni tipica delle termocoppie tipo K, non è comparabile con essa dal momento che per risultare rilevante richiede tempi estremamente lunghi ed inoltre risulta reversibile, tuttavia va ricordato che anche a temperature maggiori questo fenomeno contribuirà (anche se in modo marginale) alla deriva totale²⁵.

4.3.2.2 Trattamenti termici

Qualsiasi termocoppia dovrebbe essere in condizioni metallurgicamente stabili per tutto il range di utilizzo. Generalmente questo significa applicare una ricottura ai fili per tutta la loro lunghezza, questo è importante, perché qualora il risultato non fosse uniforme, soprattutto nella zona soggetta al gradiente termico, non ci sarà un output ripetibile. Lo scopo della ricottura è eliminare le tensioni dovute alle lavorazioni a freddo, rimuovere i contaminanti ed equilibrare i difetti puntuali, senza allo stesso tempo un accrescimento eccessivo della grana cristallina od una significativa evaporazione del platino o del rodio. La ricottura può essere fatta in forni appositi oppure tramite l'utilizzo di una corrente elettrica. Se si usa la corrente elettrica, il filo viene tenuto sospeso in aria tramite due elettrodi applicati alla estremità¹⁵. Se il filo risulta particolarmente sottile potrebbe non essere in grado di sopportare il suo stesso peso, generare quindi delle inomogeneità, dovute allo stiramento o potrebbe addirittura rompersi. Viene raccomandata (CCT 1976) una temperatura di 1100 °C per il filo in platino puro e di 1450 °C per la lega platino-rodio per un'ora, questo porta la rimozione delle tensioni residue, l'ossidazione di eventuali impurità e la dissociazione dell'ossido di rodio. Il raffreddamento deve essere lento (dai 10 ai 30 minuti). Dopo che i fili vengono montati nella guaina isolante, se hanno subito lavorazioni particolarmente intense, si rende necessario una rapida ricottura a 1100 °C con raffreddamento lento. Seguendo queste indicazioni si arriva ad una precisione dello circa $\pm 0,2$ K nell'intervallo tra 630,74 °C e 1064,53 °C definito dall'IPTS-68, per una profondità di immersione e un gradiente di temperatura costanti. È stato tuttavia dimostrato che queste termocoppie spesso presentano inomogeneità nella preparazione e con variazioni della profondità di immersione e del gradiente di temperatura si possono arrivare a variazioni di 1 K al punto di fusione del rame (McLaren e Murdock 1972). Sono state presentate altre tipologie di trattamenti termici, anche più sofisticate e con risultati migliori rispetto a questa presentata, tuttavia gli scopi per cui vengono messe in atto sono sostanzialmente gli stessi.

Capitolo 5

Il pozzetto termometrico

5.1 Introduzione

Come già precedentemente accennato l'ingegnerizzazione del pozzetto termometrico è una parte molto importante nel processo di determinazione di una soluzione di misura che sia affidabile nel tempo. Il pozzetto deve proteggere il cuore dello strumento dalle atmosfere aggressive del forno e per fare questo non deve rompersi a seguito di stress termici o meccanici e deve avere la più bassa permeabilità possibile ai gas, inoltre deve essere sufficientemente stabile da non inquinare il termoelemento. La caratteristica senz'altro più importante è che deve essere un buon conduttore al fine di permettere la più rapida risposta al cambio di temperatura e il migliore controllo possibile della zona di lavoro. Per la scelta del materiale più opportuno alla realizzazione del pozzetto è stato impiegato il software di selezione dei materiali CES EduPack 2015, un valido e versatile aiuto nella valutazione del candidato ideale, grazie esaustiva raccolta di dati su moltissimi materiali, alla capacità di discernere in base a limiti ed agli indici imposti e alla possibilità di visualizzare in grafici le proprietà volute.

Per il particolare tipo di applicazione è stata scelta come temperatura massima di funzionamento 1200 °C per avere un vantaggio di sicurezza. Questo valore di temperatura definisce la più alta temperatura di lavoro che può essere ragionevolmente raggiunta senza che il materiale subisca ossidazione, cambiamenti chimici o il creep diventi eccessivamente problematico. Questi valori sono empirici, normalmente forniti dal costruttore, inoltre è stato trovato che molti metalli risentono degli effetti del creep in modo marcato sopra $0,35T_m$, mentre le leghe di nickel possono resistere al creep fino a $0,7 T_m$. Nella ricerca di un materiale il quanto più possibile universale e durabile in questo range di temperature (e quindi adatto anche a forni che non usano solo gas naturale come combustibile), sono stati imposti requisiti di buona resistenza ad attacchi chimici, al vapore, all'ossidazione e di non infiammabilità. Infine per eliminare materiali troppo costosi è stato richiesto che il prezzo al kg non superasse i 200€ (valori da considerare indicativi, sebbene la versione del software sia piuttosto recente). Già dall'imposizione di questi due limiti molti materiali sono stati scremati. Il parametro più incisivo è stato la scelta della temperatura limite di lavoro che ha lasciato sul grafico la maggior parte delle ceramiche tecniche, ha invece decimato i materiali appartenenti alle altre categorie come i vetri, i metalli e le ceramiche non tecniche. Tra i metalli

l'unico sopravvissuto risulta essere la lega Ni-Cr-W, conosciuta anche commercialmente come Haynes 230 (Haynes International Inc) o come Inconel 230 (Special Metals Corp). Se la temperatura fosse stata impostata solamente 100 °C più in basso, molte altre leghe sarebbero state impiegabili come le usatissime Inconel 600 e 601.

5.2 Shock e diffusività termica

È stato scelto di mettere in unico grafico questi due fondamentali parametri, in modo da dare la prima importante scrematura e visualizzare la classe di materiali predominante.

La diffusività termica definita come

$$\alpha = \frac{k}{\rho c_p}, \quad (5.1)$$

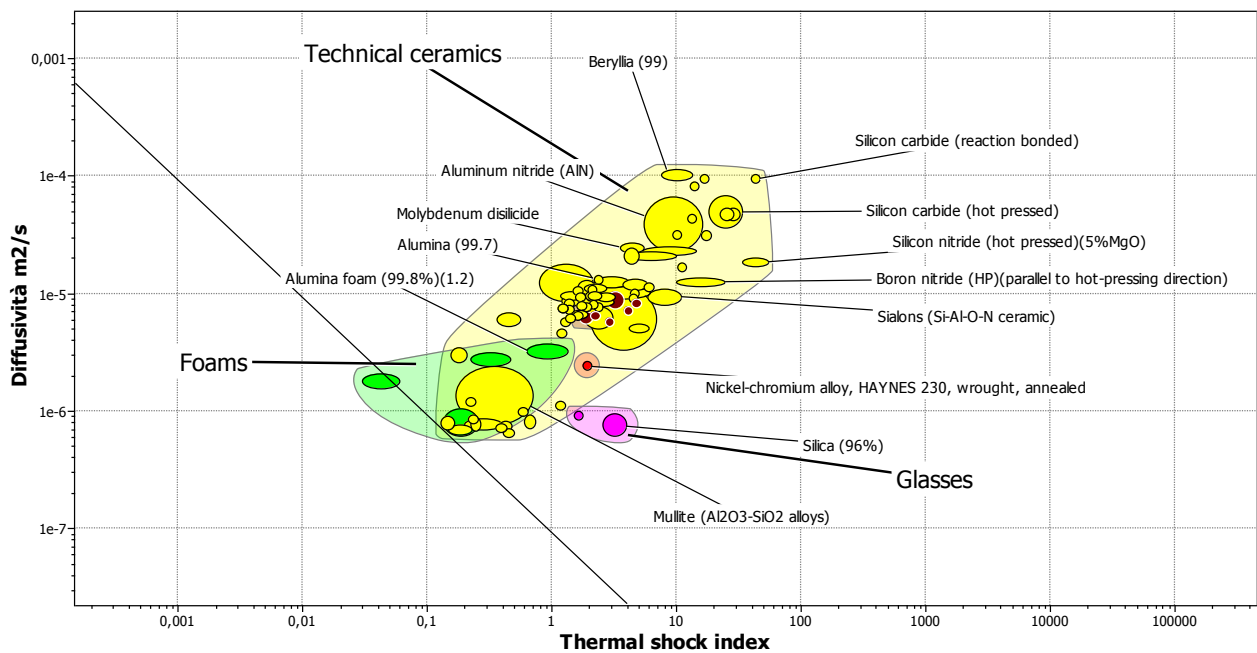
Dove k è la conducibilità termica in $W/(m \cdot K)$, ρ è la densità in kg/m^3 , c_p è il calore specifico in $J/(kg \cdot K)$ mentre α ha come unità m^2/s . La diffusività termica è la misura della inerzia termica, in una sostanza con un grande valore di diffusività il calore si muove rapidamente attraverso di essa grazie alla capacità volumetrica bassa (ρc_p), che altro non è che la capacità di una determinata sostanza di immagazzinare energia interna in conseguenza di un cambio di temperatura. Prendere in considerazione solo la conducibilità termica non sarebbe stato sufficiente in quanto un materiale con un'alta conducibilità permette un ingente passaggio di calore, ma se d'altra parte possiede anche una ingente capacità volumetrica il flusso di calore rimane confinato nelle parti iniziali del materiale (almeno nei primi momenti). In altre parole nell'ambito del trasferimento del calore un valore basso di diffusività significa un tempo maggiore per raggiungere l'equilibrio termico e tempi di risposta del sensore più lunghi.

Lo shock termico è il secondo importantissimo valore da tenere in considerazione, il guscio protettivo non si deve fratturare di seguito di improvvisi sbalzi di temperatura come quelli che si generano all'atto dell'accensione del forno, o nel caso di posizionamenti vicino a bruciatori. Questo tipo di caratteristica è piuttosto critica nella scelta di qualsiasi materiale refrattario che destinato a lavorare in una fornace, la prova più comune per testare questa proprietà è il salto termico a cui può essere sottoposta la superficie del materiale senza fratturarsi. Sebbene il problema sia molto conosciuto, la scelta del modello più adatto a descrivere il fenomeno è difficile, determinati infatti un set di parametri di valutazione può risultare che un determinato materiale sia più resistente di un altro sotto determinate condizioni, ma al variare di queste può capitare che le posizioni si invertano. Ad esempio la berillia esibisce un migliore comportamento dell'allumina quando raffreddata in aria,

ma se il mezzo temprante diventa l'acqua le posizioni si invertono²⁶. Verrà qui utilizzato il TSP (thermal shock parameter) in controllo dello sforzo, adottato generalmente nella letteratura per la caratterizzazione immediata di tale proprietà, cioè supponendo che la rottura del pezzo si ha quando il materiale supera lo sforzo critico di rottura caratteristico

$$TSP = \frac{k\sigma_T(1-\nu)}{\alpha E}, \quad (5.2)$$

Dove k è la conducibilità termica, σ_T è lo sforzo a rottura (in MPa), α è il coefficiente di espansione termica, E è il modulo di Young (in MPa) e ν è il coefficiente di poisson.



Graf. 19 Diffusività vs TSP, si può vedere la posizione rispetto alla linea dell'indice dei vari materiali, spostando l'indice verso destra e scegliendo i materiali che stanno nella parte destra, si otterranno prestazioni migliori.

È stato quindi creato il seguente grafico con alle ordinate la diffusività termica e alle ascisse lo shock termico. Il materiale con il valore più alto per ogni proprietà sarà il più prestazionale ed indicato. L'indice che si è deciso di scegliere per effettuare la selezione è il seguente

$$I = \alpha \cdot TSP, \quad (5.3)$$

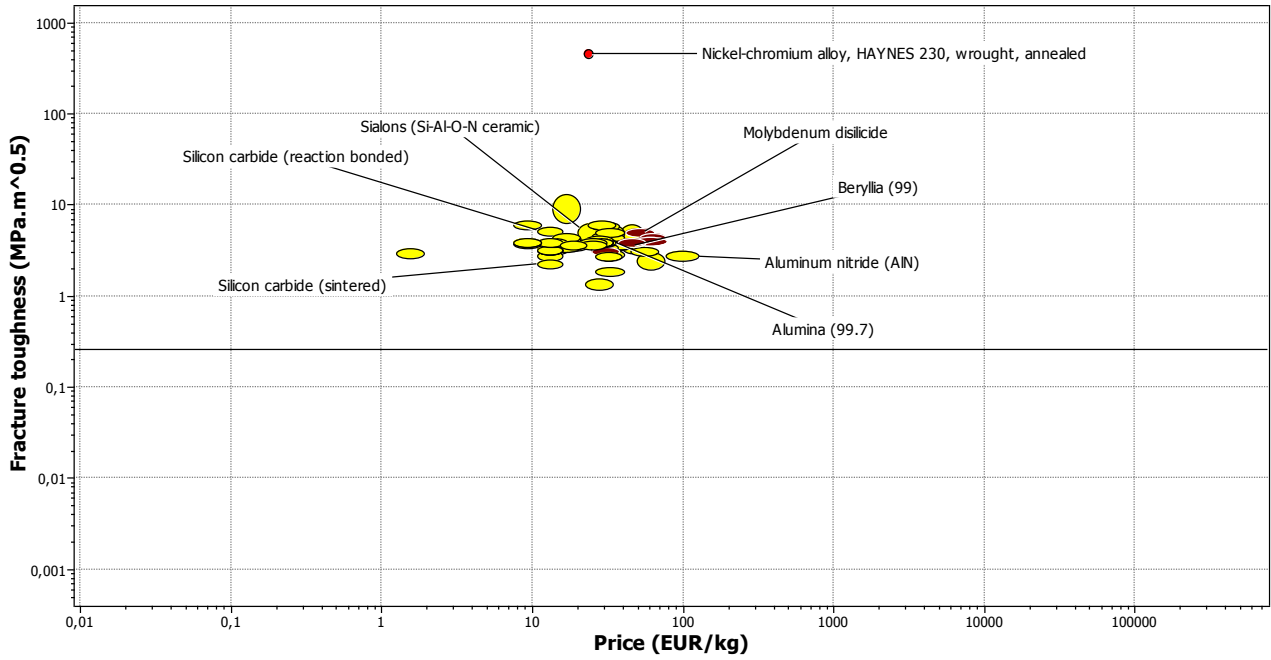
In questo modo si riesce a considerare nel complesso la migliore combinazione di proprietà e non si corre il rischio che un materiale che ad esempio possiede un'alta diffusività termica mascheri una carenza nello shock termico e viceversa (come potrebbe accadere se si fossero addizionati i due fattori). Essendo il grafico in scala logaritmica per la rappresentazione dell'indice avremo

$$\log \alpha = -\log TSP + \log I, \quad (5.4)$$

Visualizzabile graficamente come una retta a pendenza negativa, con selezione nella parte destra. Da una prima osservazione si denota come le ceramiche tecniche stacchino tutti gli altri materiali e sono quindi le più indicate per questo tipo di applicazione come ci si sarebbe potuto aspettarsi e come effettivamente avviene in ambito industriale. La lega di nickel perde molto terreno a causa della sua conducibilità molto bassa, tuttavia verrà comunque tenuta in considerazione in quanto unica alternativa metallica usufruibile e per una caratteristica interessante che verrà considerata in seguito.

5.3 Resistenza alla frattura

La resistenza alla frattura vista come la proprietà che descrive l'abilità di un materiale contenente una cricca di opporre resistenza alla propagazione della stessa. Si determina dal valore critico di intensificazione degli sforzi K_I dopo il quale si ha la propagazione catastrofica della cricca. È un parametro importante per un materiale che deve resistere agli sbalzi di temperatura²⁶, come viene suggerito da alcuni autori se si sceglie di esprimere lo shock termico in controllo di tenacità (cioè quando si suppone che la rottura avvenga per raggiungimento del valore massimo di resistenza di propagazione delle cricche). Un alto valore inoltre è raccomandabile a causa degli impulsi sotto forma di vibrazioni (o anche urti) che subiscono quando il forno viene caricato, oppure per avere una maggiore resistenza meglio rispetto ad una storia termica importante. Tuttavia nell'impostare la funzione di merito gli è stato dato un peso minore rispetto alle proprietà termiche trattate in precedenza dal momento che si possono ridurre gli stress meccanici scegliendo accuratamente la posizione d'installazione, evitando ad esempio l'installazione vicino alla zona di carico. Nel seguente grafico viene riportato nelle ascisse il costo anche se tale parametro verrà preso in considerazione solo più tardi e alle ordinate il valore di K_{IC} .



Graf. 20 K_{IC} vs prezzo. Con indice di selezione orizzontale, i materiali più prestazionali stanno nella parte alta.

Da una osservazione preliminare si può notare come le ceramiche tecniche abbiano tutte valori molto vicini, si può notare inoltre quali siano le influenze del processo produttivo. Si prenda come esempio il carburo di silicio, se prodotto per sinterizzazione avremo una resistenza a frattura minore rispetto a quello prodotto dalla reazione chimica tra grafite porosa e silicio liquido. L'hastelloy 230 qui riscatta le sue scarse proprietà termiche esibendo, come ci si poteva aspettare, un valore altissimo di K_{IC} rispetto alle ceramiche tecniche. L'indice usato in questo caso è

$$I = K_{IC}, \tag{5.5}$$

Perché, come detto in precedenza, il costo (espresso in €/kg) verrà considerato successivamente.

5.4 La selezione

Attraverso un opportuno posizionamento degli indici è stata selezionata una rosa di otto materiali

- Ossido di berillio
- Carburo di molibdeno
- Nitruro di boro
- Allumina (99,7%)
- Nitruro di alluminio
- Nitruro di silicio
- Sialon
- Carburo di silicio (reaction bonded)

Per la classificazione di questi materiali è stata scelta di utilizzare l'approccio consigliato da M. H. Farag, ovvero l'utilizzo di funzioni di prestazione, un modello generale, valido anche con numerose proprietà da valutare. La funzione di prestazione ha il seguente aspetto

$$Z = \sum_i \alpha_i P_i. \quad (5.5)$$

Dove α_i è un coefficiente che esprime quantitativamente l'importanza della proprietà i -esima rispetto alle altre, P_i è il valore della proprietà normalizzata. Le proprietà considerate sono: conducibilità (λ) e diffusività (α) termica, shock termico (TSP), K_{IC} e costo. È stato deciso di considerare anche la conducibilità termica per valutare nel modo più completo il comportamento termico dei materiali. L'importanza data alle proprietà è la seguente

$$\text{conducibilità} = \text{diffusività} = \text{TSP} > K_{IC} > \text{costo}$$

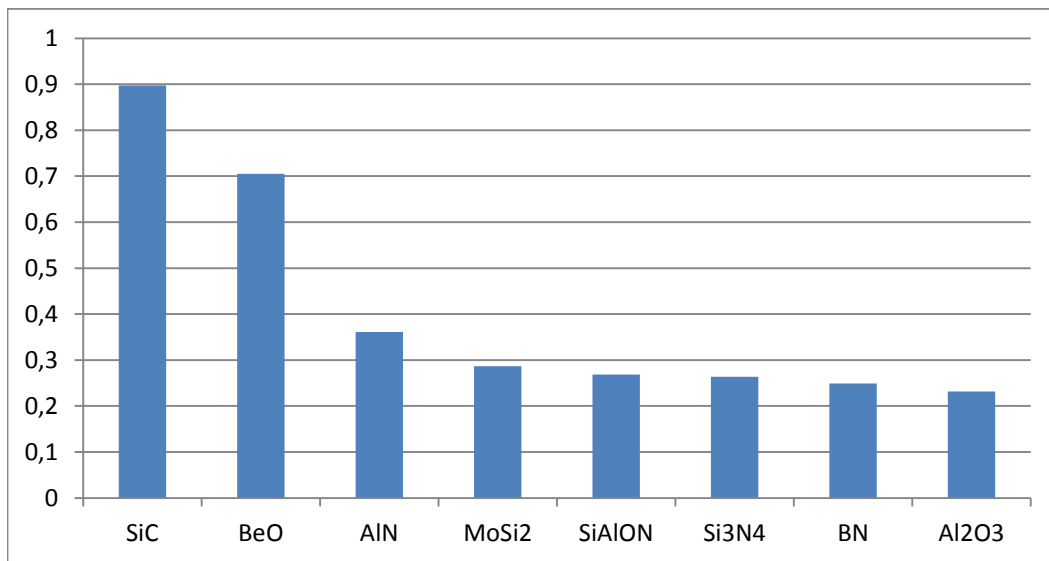
Si è scelto di dare al costo l'importanza minore dal momento che era già stato imposto che il suo valore non fosse troppo elevato, inoltre data la fascia di prezzo in cui ci troviamo, la voce che incide di più sul costo del prodotto finito sono le lavorazioni e il costo della restante parte di componenti.

Per la valutazione numerica dei coefficienti peso α_i è stato usato il metodo suggerito da Farag, chiamato Analytic Hierarchy Process (AHP), un metodo semplice da implementare anche con un foglio di calcolo. Nella prima tabella vediamo una matrice di valutazione comparativa tra le proprietà, i valori da assegnare sono:

- 1 se P_i è importante come P_n , dal rapporto 1/1
- 2 se P_i è più importante di P_n , dal rapporto 2/1
- 3 se P_i è molto più importante di P_n , dal rapporto 3/1

Da notare che si tratta di una matrice identità con i valori nel triangolo superiore diversi da zero che sono l'inverso di quelli del triangolo inferiore. Successivamente il metodo richiede di fare la somma delle colonne e in una successiva matrice fare la normalizzazione, cioè dividere la cella per il valore somma della colonna di appartenenza. Il valore del coefficiente peso da utilizzare sarà la media delle righe ottenute da questa seconda matrice.

I valori normalizzati delle proprietà sono stati ricavati dal software usato per la selezione. Come prima cosa è stata impostata una matrice in cui veniva registrato il valore medio tra il valore massimo e minimo fornito dal CES della *i*-esima proprietà per *n*-esimo materiale. Successivamente si è fatta la normalizzazione prendendo il valore più alto della *i*-esima proprietà e utilizzandolo come denominatore per tutte le altre. Per il costo è stato fatto un ulteriore passaggio, invece di fare direttamente il rapporto tra costo *i*-esimo e costo *i*-esimo massimo, si è fatto il rapporto tra gli inversi di questi valori (utilizzando invece del costo massimo quello minimo per il denominatore) in quanto una funzione di prestazione ha senso solo se i valori delle proprietà sono crescenti, ma un costo crescente non è una proprietà voluta, ma il suo inverso sì.



Graf. 21 Graduatoria ordinata con i valori ottenuti dalla funzione di prestazione. Più la funzione di un materiale si avvicina al valore unitario, più questo materiale è performante.

Valutando infine la funzione di prestazione per i materiali scelti è stata ricavata la seguente graduatoria in cui ai primi posti sveltano il carburo di silicio (prodotto attraverso l'impregnazione della grafite), l'ossido di berillio e il nitruro di alluminio. Tra le ultime posizioni troviamo materiali di comune utilizzo per questo tipo di temperature quali l'allumina e il Sialon. Da una analisi approfondita dei dati risulta che le proprietà termiche della berillia siano le migliori insieme a quelle del SiC dato che segue a breve distanza. Successivamente troviamo il nitruro di alluminio seguito a

grande distanza da tutti gli altri materiali. Se l'analisi si fermasse alla valutazione delle sole caratteristiche ad avere il migliore tempo di risposta del sensore il BeO sarebbe sicuramente il candidato ideale ed effettivamente questo materiale viene impiegato con successo nella costruzione di pozzetti termometrici. Tuttavia il carburo di silicio presenta valori altissimi di resistenza allo shock termico e K_{IC} che, uniti al prezzo più basso disponibile, lo porta ad essere il vero candidato ideale. L'ossido di berillio inoltre soffre di una brutta fama dovuta alle sue polveri che sono causa di una malattia polmonare nota come berilliosi e, viste le fasi del processo produttivo, per questo motivo non deve essere impiegato. Il carburo di silicio nella forma sinterizzata veniva già impiegato in azienda, per temperature più alte, tuttavia presenta il problema della permeabilità al vapore acqueo, tuttavia questo problema può venire ridotto dall'isolamento interno che forma una seconda barriera all'atmosfera. L'allumina è all'ultima posizione a causa delle scarse proprietà termiche e della scarsa resistenza a frattura, questo è tuttavia il materiale che viene maggiormente impiegato a queste temperature. Al fine di chiarire quale sia il materiale più indicato per questa applicazione verranno descritte brevemente le caratteristiche peculiari dei materiali con il punteggio migliore nella selezione e verranno confrontati con materiali utilizzati normalmente.

5.4.1 *Carburo di silicio e nitruro di silicio*

Il carburo di silicio possiede una grande quantità di forme polimorfiche che vengono divise in due grandi classi α -SiC (struttura esagonale e romboidale) e β -SiC (struttura cubica). Tutte le varietà del carburo sono formate da layer esagonali di atomi di silicio e layer esagonali di atomi di carbonio impilati in strutture dove risulta che ogni atomo di silicio è circondato tetraedricamente da quattro atomi di carbonio e viceversa. Le polveri di β -SiC possono essere prodotte a temperature relativamente basse (1500-1600 °C) tramite l'impiego di polycarbosilani e di poliborosilani in reazioni di conversione polimerica o a bassa temperatura per riduzione carbotermica di silicio e carboni in presenza di boro e titanio come additivi. La produzione di polveri di α -SiC viene fatta a temperature superiori ai 2500 °C utilizzando il metodo carbotermico conosciuto anche con il nome di processo Acheson²⁷. Esistono due tipologie di SiC in commercio, SiC sinterizzato e SiC "reaction bonded", quest'ultimo presenta le caratteristiche più interessanti per quanto riguarda la diffusione del calore e le basse porosità. RBSiC viene creato attraverso la realizzazione della preforma da ottenere, miscelando insieme polvere di SiC, carbonio insieme ad un plasticizzante, il pezzo viene scaldato in modo da far bruciare il plasticizzante, viene poi esposto al silicio liquido o ai suoi vapori, così che questo elemento penetri e reagendo con formi ulteriore carburo che darà

coesione alla struttura. Eventuali eccessi di silicio andranno a riempire i rimanenti pori producendo una struttura composita SiC-Si compatta e densa.

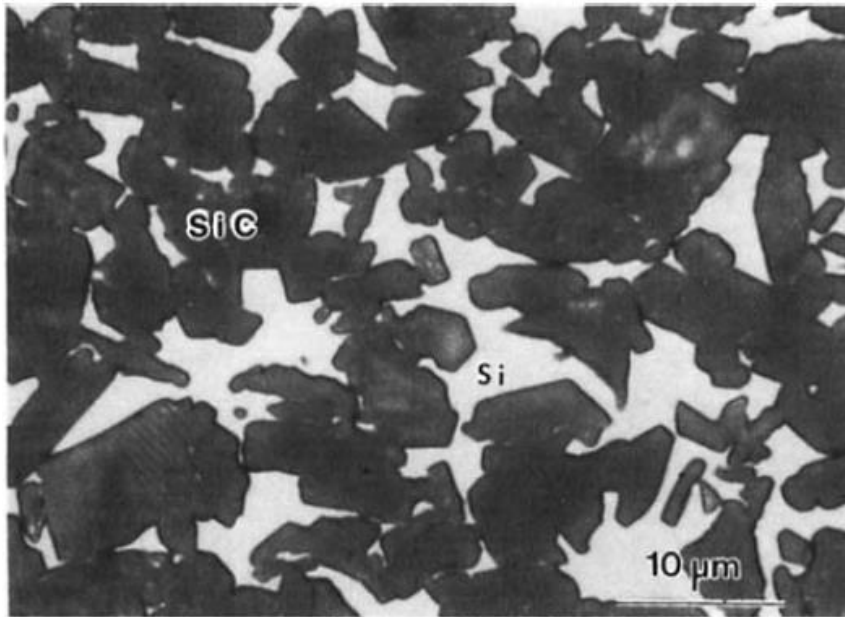


Fig. 31 Micrografia in cui si evidenzia la distribuzione dei grani di SiC nella matrice di silicio²⁸.

Questo processo porta a variazioni dimensionali inferiori all'1%. Valori così vicini alla net shape del pezzo finito, permettono ai produttori un eccellente controllo sulla forma finale. Le caratteristiche meccaniche di questo materiale si mantengono pressoché inalterate fino al punto di fusione del silicio (1410 °C), inoltre possiede una estrema durezza, resistenza all'usura, agli acidi e agli alcali, all'ossidazione. La resistenza allo shock termico è la migliore tra quelle dei materiali considerati, grazie al basso coefficiente di dilatazione e alla alta conduttività termica. Coerentemente con le proprietà meccaniche la resistenza al creep mostra una marcata diminuzione al di sopra dei 1410 °C, studi sui meccanismi di tale fenomeno²⁸ hanno mostrato che avviene a velocità maggiori in trazione, questo perché le sollecitazioni dovute alle modifiche dimensionali, impongono forze compressive sul network di grani di SiC e questo a sua volta crea notevoli sforzi compressivi sulle zone di contatto tra i grani, portando a rotture delle giunzioni per taglio e alla nucleazione di cavità nella matrice, con movimenti di cluster di grani²⁸.

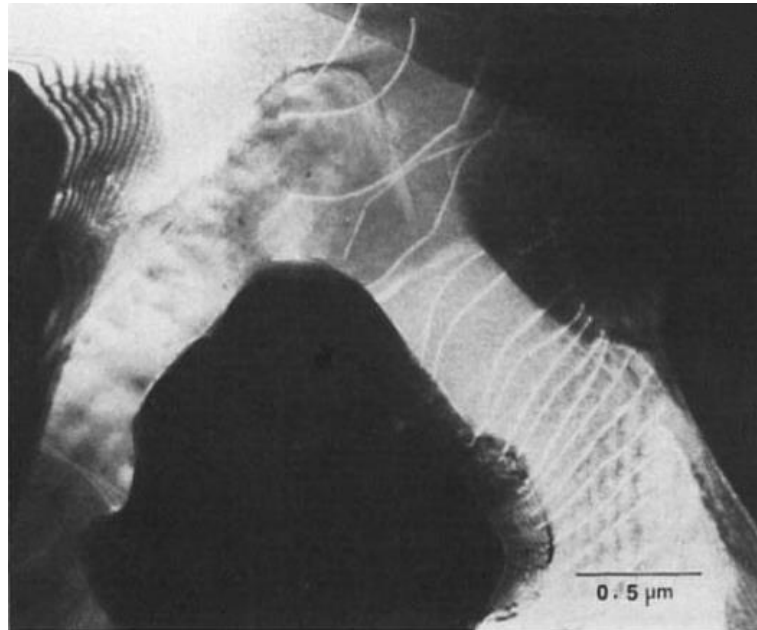


Fig. 32 Micrografia al microscopio elettronico a trasmissione di una struttura sottoposta a sforzi di trazione ad alte temperature (sopra i 1100 °C), si nota il network di dislocazioni prodotte nella fase silicea²⁸.

Il nitruro di silicio (Si_3N_4) è un elemento abbastanza inerte chimicamente (è attaccato da acido fluoridrico e a caldo dall'acido solforico) e possiede tre strutture cristallografiche differenti chiamate fasi α (struttura trigonale, si converte in β sopra i 1500 °C), β (struttura esagonale), e γ (struttura a spinello). Mentre le prime due possono essere prodotte sotto normali condizioni di pressione, la fase γ può essere sintetizzata solo ad alte pressioni e possiede una durezza superiore. Viene prodotto dal riscaldamento fino a 1300/1400 °C di polveri di silicio in una atmosfera di azoto. Il peso del campione di silicio aumenta progressivamente grazie alla combinazione chimica con l'azoto. È un materiale molto difficile da produrre e quindi costoso, si può fabbricare attraverso la sinterizzazione, *reaction-bonding*, lo stampaggio isostatico a caldo, con l'utilizzo di additivi come MgO e Y_2O_3 per produrre prodotti densi. Non può essere portato sopra i 1850 °C a causa della dissociazione degli elementi costituenti²⁷. Il prodotto finale è generalmente un materiale policristallino costituito da una fase primaria di grani β - Si_3N_4 allungati (a seconda del processo produttivo) e una fase secondaria che può essere MgO vetroso o Y_2O_3 cristallino. Per il nitruro di silicio prodotto col metodo del *reaction bonding*, dal momento che si opera a temperature più basse (1150-1400 °C) si ottiene una grana α - Si_3N_4 con una porosità maggiore. Quando l'MgO viene usato in quantità superiori al 5% potrebbe essere presente Mg_2SiO_4 . Per È un materiale isolante e non viene bagnato dalle leghe non ferrose possiede come il carburo di silicio grande resistenza

meccanica su di un ampio range di temperature, una eccellente resistenza alla frattura e all'usura. Viene impiegato in strumenti da taglio, parti del motore, attuatore di precisione e parti di turbine.

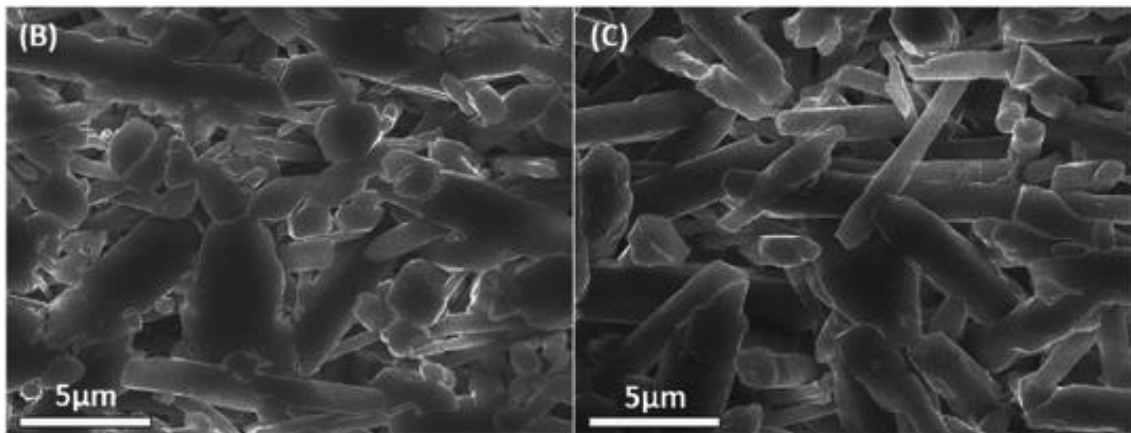


Fig. 33 Micrografia del nitruro di silicio dopo un attacco chimico effettuato per visualizzarne al SEM la microstruttura²⁹.

Date le caratteristiche promettenti di queste ceramiche tecniche in applicazioni ad alte temperature (scambiatori di calore, turbine) le loro proprietà di resistenza alla corrosione sono state studiate a fondo. Nella illustrazione sotto viene mostrato in modo schematico il processo di corrosione che avviene per un materiale ceramico massivo, all'interfaccia con l'aria è solita formarsi una pellicola che nel caso del carburo di silicio è SiO_2 mentre per il nitruro è un complesso doppio strato in cui si ha una fase intermedia di ossinitruro di silicio tra uno strato di silice ed il substrato di nitruro. Tuttavia l'ambiente gassoso a cui il film è esposto può contenere del particolato che può andare a depositarsi sul pezzo e dare luogo a reazioni deleterie per l'integrità del layer²⁷. La resistenza di un ceramico dipende fortemente dalla sua struttura, dalla distribuzione dimensionale della grana cristallina e dalle impurità.

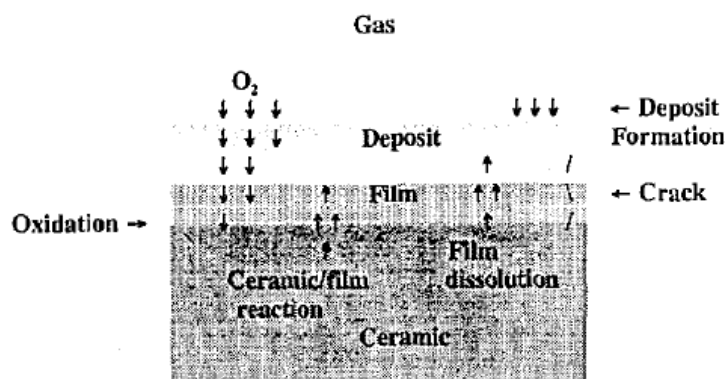
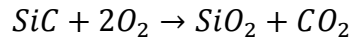


Fig. 34 Illustrazione schematica dei vari meccanismi coinvolti nella corrosione di un materiale ceramico.

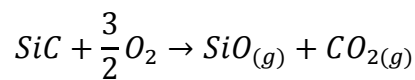
L'ossidazione del carburo di silicio è stata oggetto di studi per diverse decadi, da calcoli relativi alle energie libere di formazione ad alte temperature si evince che la reazione termodinamicamente favorita risulta essere



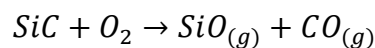
	ΔF (kJ/mol)	
	25 °C	1627 °C
$\text{SiC} + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{CO}_2$	- 1168.0	- 901.2
$\text{SiC} + (3/2) \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{CO}$	- 910.9	- 783.2
$\text{SiC} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{C}$	- 773.6	- 505.0
$\text{SiC} + (3/2)\text{O}_2 \rightarrow \text{SiO} + \text{CO}_2$	- 460.7	- 604.6
$\text{SiC} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO} + \text{CO}$	- 203.3	- 486.6
$\text{SiC} + (1/2) \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO} + \text{C}$	- 66.1	- 208.4
$\text{SiC} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Si} + \text{CO}_2$	- 342.7	- 361.9
$\text{SiC} + (1/2) \text{O}_2 \rightarrow \text{Si} + \text{CO}$	- 85.4	- 243.9

Tab. 14 Variazioni dell'energia libera²⁷ delle varie reazioni tra SiC e O₂.

A basse pressioni tuttavia si osserva una perdita di peso (anche considerevole) del componente dovuta ad una decomposizione degli elementi costituenti secondo la reazione



Oppure

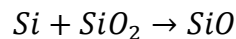
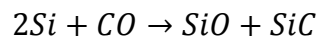
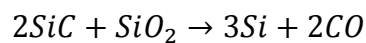


In studi successivi si è scoperto che le cinetiche di ossidazione comportano due tipi di reazioni; uno attivo ed uno passivo. Il verificarsi di un processo di ossidazione passiva (con un aumento del peso) oppure di un processo di ossidazione passivo (con perdita di peso) dipende dalla magnitudine della pressione parziale dell'ossigeno e dalla temperatura²⁷. Nella tabella seguente vengono indicati alcuni valori di pressione parziale, velocità del gas e temperatura alla quale avviene il passaggio dal processo attivo a quello passivo, sotto tali temperature avviene l'ossidazione passiva.

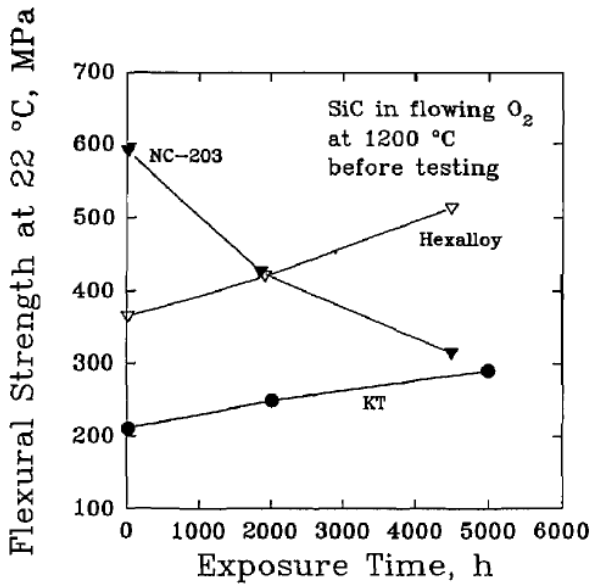
Flow rate (cm ³ /s)	P(O ₂) (Pa)	T _{ap} (°C)
1.66	18.2	1403
1.66	18.8	1405
1.66	65.8	1532
1.66	125.1	1542
0.83	10.2	1389
0.83	55.6	1496
0.83	123.2	1543
0.56	7.3	1373
0.56	16.8	1392
0.56	61.6	1507
0.17	2.5	1347
0.17	17.6	1372
0.17	57.4	1468
0.17	115.9	1532

Tab. 15 Valori di temperatura, pressione parziale dell'ossigeno e velocità del flusso d'aria alle quali si ha la transizione attivo-passivo.

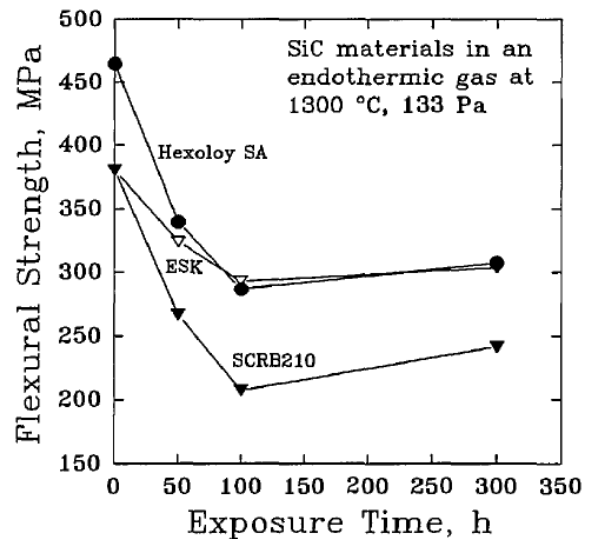
Un'ulteriore complicazione è stata evidenziata da un'analisi sulle cinetiche di reazione ad alta temperatura, è stato riscontrato che il film di ossido può reagire con il substrato stesso, dando luogo ad una perdita in massa attraverso l'evaporazione del monossido di silicio.



Da una prima sintesi si può capire come i processi di ossidazione siano molto complessi, dipendenti dall'atmosfera, dalle temperature e dallo stesso processo di fabbricazione. Inoltre i risultati a cui portano sono piuttosto diversi, mentre una ossidazione passiva ha effetti benefici sulla resistenza di un manufatto, l'ossidazione attiva può comportare l'introduzione di difetti superficiali e la riduzione della resistenza meccanica²⁷.

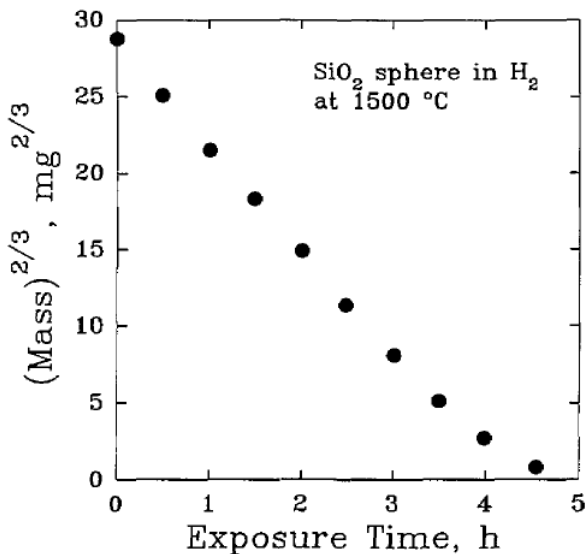
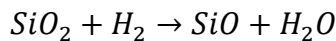


Graf. 22 A sinistra la resistenza a flessione a temp. ambiente per vari tipi di SiC commerciale esposti ad una atm. ossidante a 1200 °C.



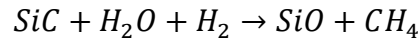
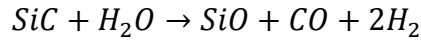
Graf. 23 A destra la variazione della stessa dopo l'esposizione ad un gas endotermico (41,1% vol H₂, 37,8% vol N₂, 21.1% vol CO) a 1300 °C.

Le potenziali applicazioni del SiC nelle industrie di processo chimiche e metallurgiche come per esempio processi di gasificazione del carbone o trattamenti termici, potrebbero richiedere l'uso in atmosfere in cui vi sono presenti H₂, H₂O, N₂, O₂, CO in temperature al di sopra dei 1000 °C, in queste condizioni il film protettivo di silice potrebbe deteriorarsi. È risaputa infatti la incompatibilità della SiO₂ con le atmosfere riducenti.

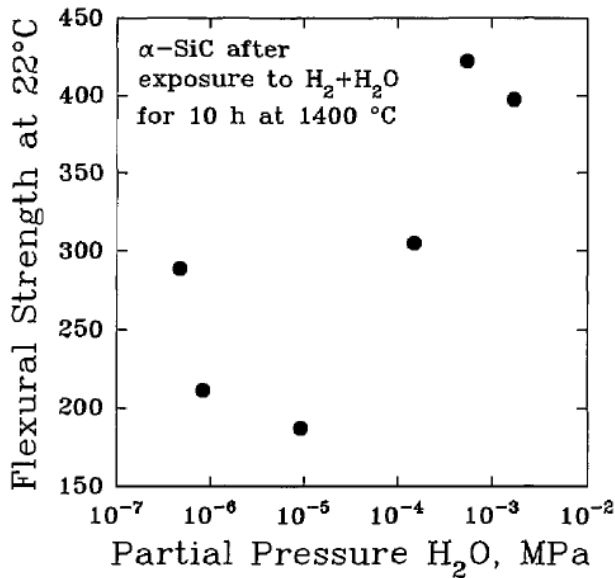
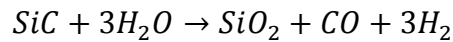


Graf. 24 La riduzione di sfere di silice in atmosfere di idrogeno a 1500 °C

In presenza di vapore acqueo il carburo di silicio può sperimentare una ossidazione attiva

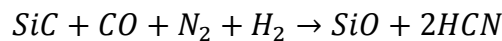


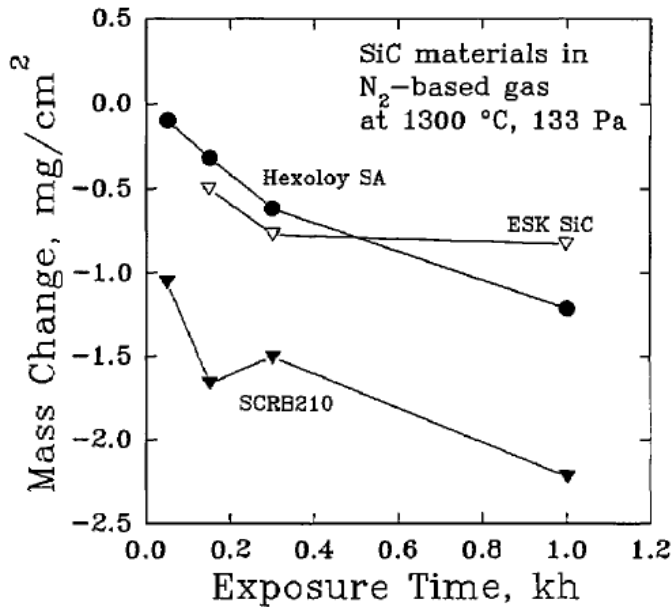
La conseguenza primaria di queste reazioni non è la riduzione dello spessore del componente, bensì l'aumento della popolazione di difetti superficiali che sono il risultato della perdita del silicio nella forma gassosa di SiO, la resistenza meccanica diminuirà di conseguenza. Tuttavia dati sperimentali²⁷ sulla resistenza a flessione di α -SiC sinterizzato hanno mostrato che con una pressione parziale del vapore acqueo sufficientemente grande si ritorna nel campo della ossidazione passiva con la formazione del layer di ossido secondo la seguente reazione



Graf. 25 Variazione della resistenza a flessione a T. ambiente di α -SiC sinterizzato in atmosfera di idrogeno e vapore a 1400 °C, si noti che a pressioni parziali sufficientemente alte non si ha un calo nella resistenza.

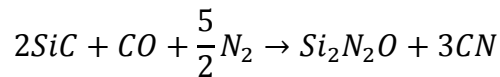
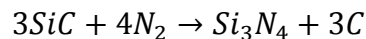
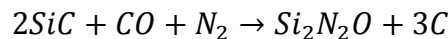
In atmosfere contenenti azoto, può avvenire a basse pressioni l'ossidazione attiva, in accordo coi risultati sperimentali



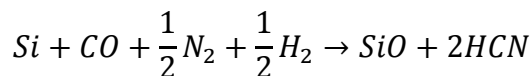
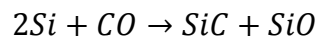


Graf. 26 Cambiamenti in massa di alcuni materiali commerciali contenenti azoto al 98,2% in volume 1300 °C.

Mentre a pressioni più elevate i prodotti di reazione potrebbero implicare la produzione di carbone, nitruro di silicio oppure ossinitruro di silicio

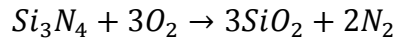


In particolare il SiC-Si potrebbe subire un attacco selettivo contro la fase silicio, con un conseguente deterioramento delle proprietà meccaniche.

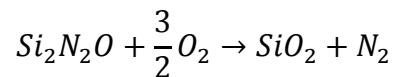


Altri prodotti che potrebbero plausibilmente formarsi (secondo le simulazioni di P. Cheng, N. Barnett e U. Landman) sono gli idrossidi come il $Si(OH)_4$ ad opera delle molecole di acqua³⁰. I risultati di tale lavoro suggeriscono che quando delle molecole di acqua interagiscono con il SiO_2 l'energia di idratazione per ogni molecola cala, come accade in qualsiasi altro processo di solvatazione. L'aggiunta di ulteriori molecole di acqua (oltre alle 3 previste dalla simulazione) provoca una instabilità critica e non appena si raggiunge il valore necessario di energia termica si ha una veloce reazione con rottura dei doppi legami $Si=O$ con formazione di legami singoli $Si-O$, seguita da un processo in cui si ha il doppio trasferimento di atomi di idrogeno da $Si-(H_2O)_4$ sino a dare la formazione di $Si-(OH)_4$.

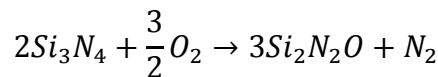
L'ossidazione del nitrato di silicio è un processo complesso che dipende in modo significativo dagli additivi e dalle impurità del materiale. Il primo strato protettivo di silice potrebbe formarsi secondo la seguente reazione:



Questa reazione potrebbe essere significativa durante l'iniziale ossidazione del substrato, in seguito potrebbero assumere importanza delle reazioni con più sequenze di passaggi, infatti è stato osservato che la scaglia protettiva non è composta solo dall'anidride silicea, ma anche da uno strato più interno di ossinitrato di silicio²⁷. Nel caso del nitrato CVD (chemical vapour deposition), senza additivi per la sinterizzazione, è stata riportata la formazione di un duplice strato di ossido, la reazione di ossidazione in questo caso può essere descritta nel modo seguente. Si ha prima la diffusione dell'ossigeno attraverso lo strato di silice fino allo strato di ossinitrato dove parte dell'ossigeno reagisce formando ulteriore silice



L'ossigeno che non ha reagito continua a diffondersi nel substrato continuando a formare ossinitrato



La diffusione attraverso Si_2N_2O è quella che controlla la velocità del processo²⁷. Quando sono presenti impurità ed additivi la situazione si complica. Per esempio un nitrato prodotto tramite stampaggio a caldo contenente MgO e CaO come additivi possiede un film di SiO_2 vetroso insieme a silicati di magnesio e silicati di magnesio-calcio. Nel caso del nitrato di silicio sinterizzato, contenente Y_2O_3 presenta una scaglia di ossido a più strati, la regione più esterna consistente in silice cristallina, una regione intermedia vetrosa e infine un sottile strato più interno di $Y_2Si_2O_7$. La regione intermedia si presenta porosità e spesso contiene larghe soffiature che sono il risultato dello sviluppo di N_2 gassoso durante la formazione dell'ossinitrato. Come avviene per il carburo di silicio, esiste, per bassi valori della pressione parziale dell'ossigeno, un valore critico di temperatura oltre alla quale si ha ossidazione attiva.

Material	Flow rate (cm ³ /s)	P(O ₂) (Pa)	T _{ap} (°C)
HS-130	0.56	7.1	1366
HS-130	0.56	27.4	1436
HS-130	0.56	205.5	1520
6Y-14	0.56	7.0	1365
6Y-14	0.56	28.5	1446
6Y-14	0.56	111.0	1480

Tab. 16 Temperature di transizione attivo-passivo in funzione della pressione parziale dell'ossigeno per nitruro di silicio stampato a caldo HS-130 e sinterizzato 6Y-14.

È stato osservato che l'ossidazione passiva di questo composto viene aumentata dalla presenza di vapore acqueo in una atmosfera contenente ossigeno, mentre se contenesse idrogeno si avrebbe l'ossidazione attiva con conseguente diminuzione della resistenza a flessione.

5.4.2 Nitruro di alluminio

AlN è l'unico composto stabile del sistema binario Al-N ed esiste in un'unica struttura (wurtzite, esagonale). Si dissocia a 2500 °C in aria (altre fonti parlano di 1800 °C), privo di colore se puro, assume la caratteristica colorazione grigia in seguito alle impurità di carbonio. Data la sua formulazione, ottenere un'alta compattazione è relativamente semplice, per ottenere una più alta conduttività termica può essere miscelato con composti di ittrio. È molto reattivo all'ossidazione già a 700 °C si ricopre di uno strato di allumina, ma è stata osservata la formazione di un film sottile anche a temperatura ambiente. Viene attaccato da acidi minerali e da alcali forti e si idrolizza lentamente in acqua. Viene prodotto attraverso la riduzione carbotermica dell'allumina in presenza di azoto o ammoniacca, o attraverso la nitrurazione diretta dell'alluminio. Per ottenere un prodotto denso e compatto si usano Y₂O₃ o CaO. Viene impiegato come substrato nell'elettronica e come dissipatori di calore.

Il nitruro di alluminio reagisce molto velocemente col vapore acqueo, soprattutto alle altre temperature, formando uno strato superficiale di Al₂O₃ microporoso³¹. Le porosità agiscono come percorsi preferenziali per i gas caldi spingendo l'ossidazione sempre più in profondità. La

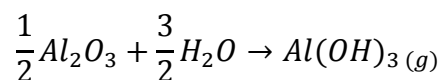
formazione di questo layer non protettivo sembra essere una caratteristica intrinseca dell'AlN e questo lo rende un materiale inadatto nei processi di combustione.

5.4.3 Allumina

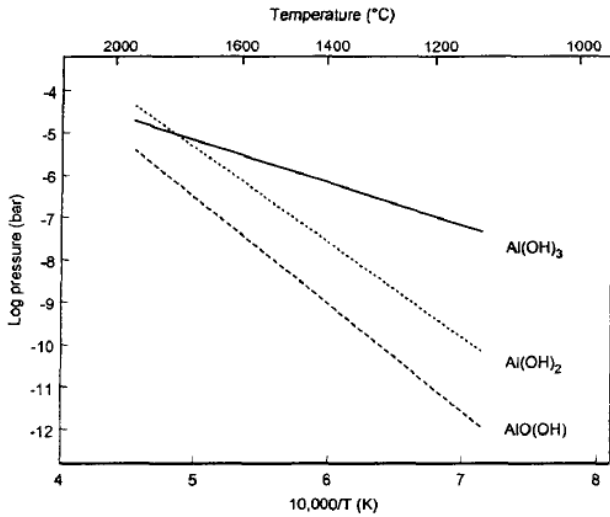
Nonostante risulti la meno performante tra tutte le ceramiche tecniche analizzate, essendo il materiale maggiormente impiegato per la protezione dei termoelementi, è meritevole di una veloce menzione.

Chiamato comunemente allumina, l'ossido di alluminio si presenta naturalmente nella sua fase polimorfica α -Al₂O₃, conosciuta anche come corindone, dove gli ioni di ossigeno formano una struttura esagonale densamente impaccata, con gli ioni alluminio che occupano i due terzi degli interstizi ottaedrici. Esiste anche in altre fasi come γ/η -Al₂O₃ (struttura cubica), θ -Al₂O₃ (struttura monoclinica), ecc. È un isolante elettrico con una conduttività termica discreta, insolubile in acqua viene utilizzato in svariate applicazioni alcune delle quali sono refrattari, abrasivi o utensili da taglio. Si produce a partire dalla purificazione della bauxite attraverso il processo Bayer, si ottiene idrossido di alluminio (gibbsite) che in seguito a calcinazione darà un'allumina multifase.

Nell'ambito della ricerca di un materiale che potesse incrementare le prestazioni dei motori a turbina, sono state poste a confronto le soluzioni offerte dai materiali ceramici come l'allumina, il carburo di silicio e il nitruro di silicio. Dagli studi³³ di E. J. Opilia e D. L. Myers riguardo la volatilità dell'allumina esposta a temperature tra i 1250 °C e i 1500 °C (limite imposto dalla formazione di mullite), a pressioni parziali di vapore fino a 0,68 atm su massimo totale di 1 atm, è emerso che il meccanismo principale in cui viene coinvolta l'allumina è:

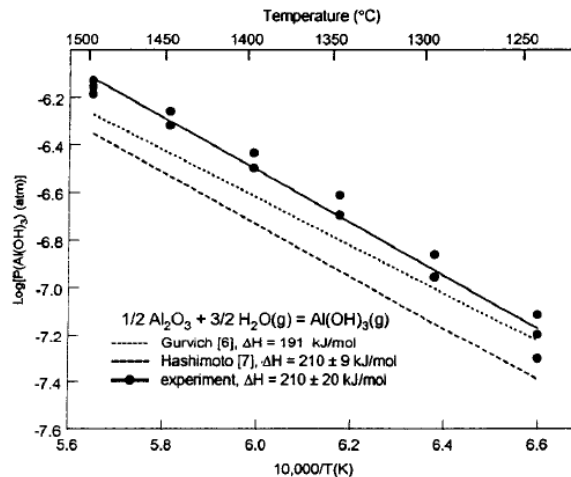
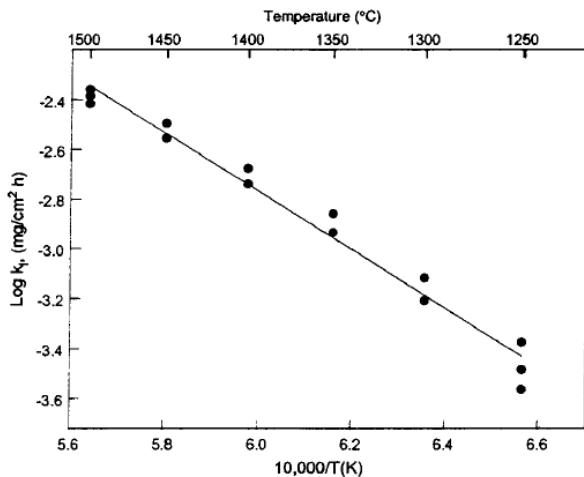


I dati di Gurvich et al, prevedono che la formazione di questa specie volatile sia dominante nelle atmosfere da combustione, estrapolazioni fatte sulla base dei loro dati (in atmosfere di 1bar di H₂O e 1bar di O₂), danno la stabilità di questo elemento volatile fino a 1800 °C.



Graf. 27 Specie volatili in sistemi Al-O-H, calcolati per la Al₂O₃ ad 1 bar di H₂O più 1 bar di O₂ partendo dai dati di Gurvich et al.

Dai risultati sperimentali del loro lavoro³³ si evince che la volatilità è proporzionale alla pressione parziale del vapore e alla temperatura e che a causa del processo in atto si assiste ad un riarrangiamento dei cristalli superficiali, è possibile infatti che il vapore acqueo rimuova selettivamente materiale da determinati piani cristallografici³³.



Graf. 27 A sinistra perdita in peso misurata sperimentalmente per Al₂O₃ in 0,5 atm di H₂O e 0,5 atm di O₂. A destra misura della dipendenza dalla temperatura della specie Al(OH)_{3(g)} nella stessa atmosfera.

Le foto seguenti mostrano come queste modifiche superficiali dipendano dal vapore acqueo e non semplicemente da un processo termico in atto³³.

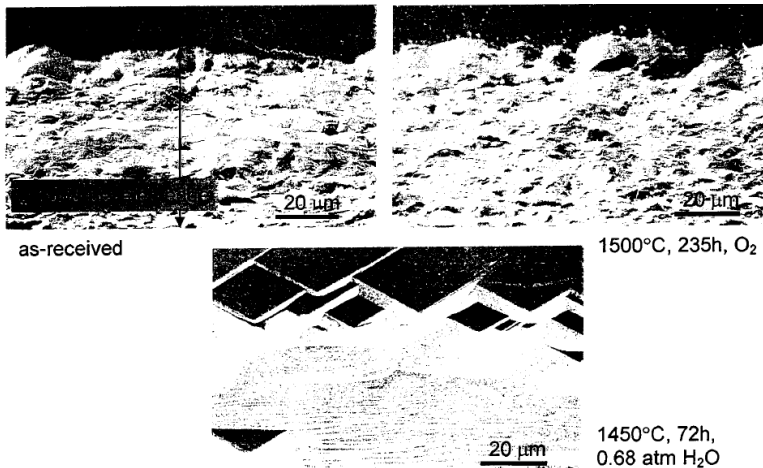
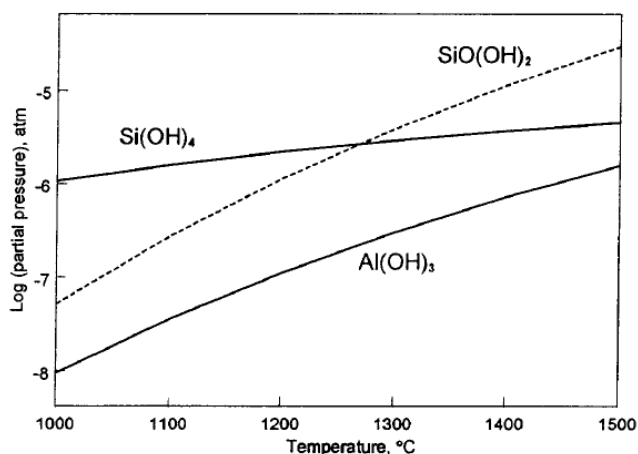


Fig. 35 Ri-arrangiamenti superficiali dei bordi smussati dei cristalli in vapore acqueo ad alte temperature. Si noti la differenza tra il materiale esposto solo all'ossigeno e quello invece in atmosfera umida.

I dati ottenuti sono stati confrontati con quelli ottenuti dai composti del silicio e hanno mostrato una migliore stabilità di questo materiale sulla base dei soli meccanismi che portano alla formazione di idrossidi, come si può vedere dal seguente grafico.



Graf. 28 Volatilità calcolata dell'allumina e della silice in 1 atm di vapore acqueo³³.

Una ulteriore speciale menzione va fatta per questa lega in quanto anche se non risulta prestazionale come le ceramiche tecniche, ha tuttavia capacità di resistenza alla propagazione delle cricche nettamente superiore ma soprattutto è l'unico metallo che risulta essere utilizzabile fino a 1200 °C.

5.4.4 Haynes 230

L'Haynes è una lega Ni-Cr austenitica che viene rafforzata tramite precipitazione in soluzione solida di tungsteno e molibdeno. In aggiunta, la precipitazione di carburi ricchi in cromo sulle dislocazioni e a bordo grano, impedendone lo scorrimento, ne aumenta la resistenza al creep³². La resistenza all'ossidazione ad alte temperature è affidata all'azione del cromo (presente in quantità elevate) in combinazione con gli effetti dei minori elementi in lega come silicio, manganese e lantanio. Il suo basso coefficiente di dilatazione termica gli permette un'ottima resistenza alla fatica termica. La composizione è stata calibrata in modo da evitare la formazione di fasi che compromettessero la duttilità della lega, la sua formulazione è stata fatta cercando di evitare la formazione di fasi (come sigma e mu) topologicamente chiuse e compatte³². A temperature sotto i 1150 °C è stata osservata la precipitazione di carburi ricchi in cromo a bordo grano e sulle preesistenti dislocazioni, sulla base della chimica della lega, questi carburi dovrebbero essere composti da $\text{Cr}_{21}(\text{W},\text{Mo})_2(\text{C},\text{B})_6$. Se il metallo viene esposto a temperature tra i 450 e i 550 °C, viene osservato un arrangiamento strutturale a lungo raggio, questa reazione è evidenziata dalla discontinuità che riscontra nel calore specifico (al pari delle termocoppie tipo K), questo fenomeno inoltre può risultare in una contrazione del pezzo e in un aumento dello sforzo di snervamento e della duttilità. La

microstruttura consiste in una struttura cubica a facce centrate, con un grande numero di carburi ricchi in tungsteno che controllano le dimensioni del grano e ne limitano la crescita alle alte temperature. Commercializzata a partire dal 1984 per componenti ad alta temperatura che richiedevano una eccellente resistenza al creep e all'ossidazione, i suoi usi principali sono in combustori, in turbine a gas, in scambiatori di calore, negli apparati per il trattamento termico³².

Element	Alloy Content (weight percent)	
	Minimum	Maximum
Carbon	0.05	0.15
Manganese	0.3	1
Silicon	0.25	0.75
Phosphorus	--	0.03
Sulfur	--	0.015
Chromium	20	24
Molybdenum	1	3
Tungsten	13	15
Aluminum	0.2	0.5
Lanthanum	0.005	0.05
Cobalt	--	5
Titanium	--	0.1
Boron	--	0.015
Iron	--	3
Copper	--	0.5
Nickel	remainder	

Tab. 17 Limiti composizionali per la lega Haynes 230.

Questa lega viene normalmente prodotta tramite fusione in aria in un forno ad arco elettrico con l'utilizzo di un flusso di argon e ossigeno per la decarburizzazione, il metallo viene poi colato in stampi per elettrodi dalla forma rettangolare o cilindrica e fusi nuovamente col metodo dell'elettroslag, per produrre i lingotti finali.

Resiste bene all'acido nitrico e a quello solforico diluito, resiste poco all'acido cloridrico, la resistenza alla tensocorrosione è ottima. La resistenza all'ossidazione è risultata essere la migliore di tutte le leghe che affidano la loro protezione alla formazione dell'ossido di cromo³². La sua eccellente resistenza deriva dalla formazione di uno spinello di $Mn_{1,5}Cr_{1,5}O_4$ sullo strato più esterno di un film più interno di ossido di cromo. L'uso di aggiunte di silicio e di lantanio riduce la tendenza allo scheggiamento di questi layer durante i cicli termici. L'ossidazione tende a essere

maggior se il pezzo viene investito da un flusso d'aria consistente, a causa della volatilizzazione dell'ossido di cromo, in un fenomeno conosciuto anche come breakaway oxidation.

Alloy	Nitrogen Content (wt %)	
	Original	After Testing
230	0.05	0.06
263	0.004	0.42
617	0.03	0.52
X	0.04	0.57

Tab. 18 Assorbimento di azoto dopo un test a 980 °C per 1000 ore, con cicli di 30 minuti.

Studi effettuati sulla resistenza all'azoto ad alte temperature hanno rivelato che l'assorbimento potrebbe diventare un problema solo se si ha la scheggiatura degli strati protettivi superficiali, tuttavia questo non accade e l'assorbimento rimane basso grazie anche alla bassa quantità di alluminio e di ferro in lega.

Capitolo 6

La giunzione

6.1 Il problema

Per la connessione al processo del sensore, nel caso dell'utilizzo di un pozzetto ceramico, com'è stato visto, si utilizza un manicotto metallico che deve essere correttamente giuntato con il pozzetto, attraverso l'uso di un sigillante opportuno. Spesso questo sigillante è l'anello debole di tutto lo strumento, sebbene sia sottoposto a temperature di processo più basse, è esposto alla stessa pressione e composizione atmosferica del forno, capita quindi a volte che non riesca a garantire tenuta nel tempo. Tra le caratteristiche di maggiore importanza che deve avere un sigillante ideale:

- Avere un coefficiente di dilatazione ottimale in modo da minimizzare le tensioni
- Avere un modulo elastico basso, grande allungamento a rottura
- Avere un'ottima aderenza ai substrati
- Avere delle ottime proprietà barriera al passaggio dei gas
- Essere di semplice applicazione.

Il sigillante attualmente impiegato prevede l'uso di un cementante bicomponente della Haldenwanger, con resistenza fino a 1500 °C. Tuttavia test di adesione e di tenuta effettuati in laboratorio non hanno dato risultati soddisfacenti. In particolare nel test di adesione che prevedeva di misurare la forza meccanica di torsione necessaria a far staccare il pozzetto ceramico dal manicotto, si è osservato che l'aderenza con il metallo è risultata essere critica, infatti il cementante si staccava dopo uno sforzo modesto lasciando la superficie metallica pulita. Il test di tenuta prevedeva di immergere manicotto e pozzetto giuntati in acqua e insufflare aria a pressioni crescenti attraverso il manicotto fino ad osservare la presenza di bolle, le quali sono state osservate già alla pressione di 1 bar relativo.

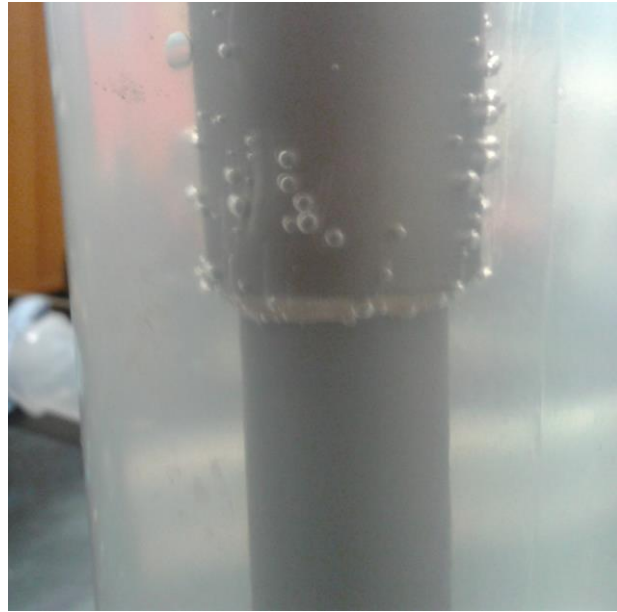


Fig. 36 Si può vedere come la soluzione sigillante attualmente impiegata non sia esattamente a tenuta (per gentile concessione di E+H).

Una tenuta così bassa potrebbe rappresentare un problema data l'atmosfera del forno, basti pensare che le temperature in cui si trova la testa sono ideali per la condensa del vapore acqueo creato dal processo di combustione, con effetti deleteri sulle connessioni elettriche.

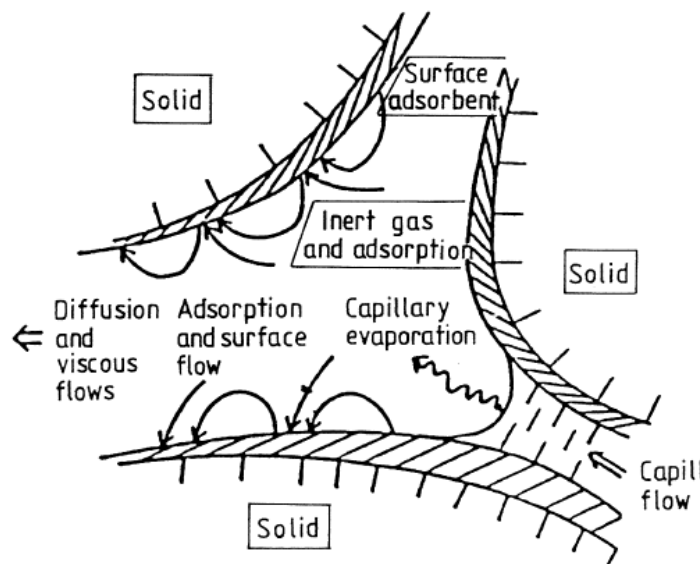


Fig. 37 Un modello per il trasporto del vapore in materiali porosi. Il flusso di vapore è un processo complicato descritto da diversi scienziati, può essere semplificato in tre differenti tipi di flusso: la diffusione (descritta dalle leggi di Fick), il flusso capillare (esprimibile con le equazioni di Poiseuille) e quello superficiale (quantificabile con la formula di Gilliland), che interagiscono in modo da dare il flusso complessivo³⁴.

6.2 Le soluzioni

Tra le possibili soluzioni che sono state ideate e che per motivi di tempo non sono state a sufficienza studiate ci sono:

- L'utilizzo di un cementante che abbia un coefficiente di dilatazione lineare quanto più simile al metallo, in modo da minimizzarne il rischio di distacco, oppure si potrebbero utilizzare per il manicotto leghe metalliche come la Kovar oppure come la Mo-30W che hanno un coefficiente di dilatazione molto simile a quello del carburo di silicio ed addirittura inferiore a quello del cementante e a quello dell'allumina. Questo porterebbe ad uno stato tensionale di compressione, sicuramente meno pericoloso per il cementante, ma che potrebbe portare alla rottura della pozzetto ceramico (quasi sicuramente nel caso si impieghi allumina) e risolverebbe solo in parte il problema della permeabilità ai gas.
- L'utilizzo di un semplice sistema di spurgo dei gas. Questo sistema può essere implementato direttamente sul manicotto della termocoppia ed è molto semplice da realizzare. Consiste nel realizzare una termocoppia con pozzetto ceramico e un manicotto più lungo, all'incirca di 5 cm, come dal disegno. Subito dopo il tratto utile per la regolazione della profondità di inserimento attraverso il giunto a compressione, viene effettuata una doppia apertura diametralmente opposta nel manicotto, in questa zona deve essere assente il cementante, con un foro rivolto verso il basso e l'altro di conseguenza verso l'alto. Lo scopo è quello di fare uscire (o condensare) eventuali gas o vapori che sono filtrati e impedire che si diffondano in testa dando problemi di condensazione. nel rimanente tratto tra questa apertura e la testa viene impiegato nuovamente il sigillante.

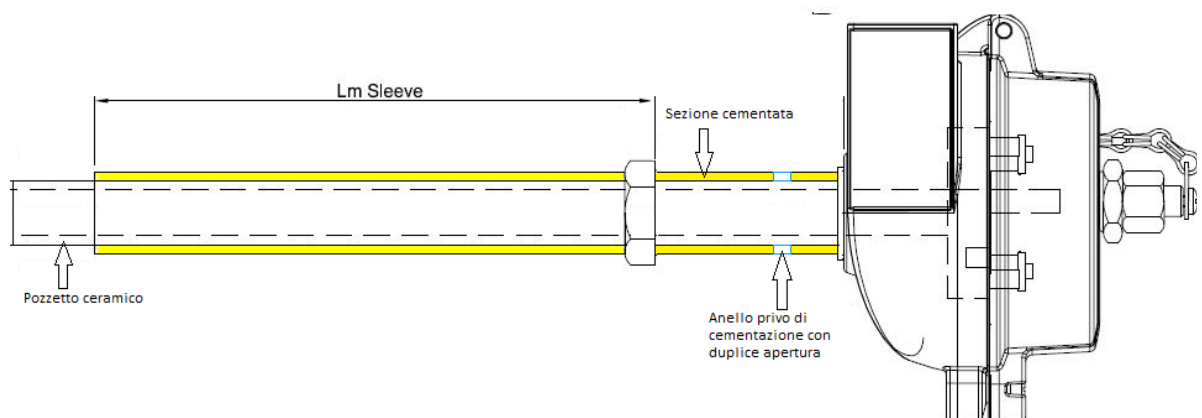


Fig. 38 Una rappresentazione di come dovrebbe essere effettuato il sistema di spurgo.

- L'utilizzo di un sigillante vetro-ceramico che curato a temperature superiori rispetto a quelle a cui il manicotto è destinato (data una lunghezza di immersione massima del manicotto di 150 mm, stando al gradiente termico del paragrafo 3.7.4, la temperatura massima a cui arriva è circa 760 °C) possieda una componente basso-fondente in grado di reagire sia con il metallo che con il materiale del pozzetto e che sia in grado di occupare qualsiasi fessura e porosità. I sigillanti vetro-ceramici sono stati sviluppati già da molti anni, la peculiarità di questi materiali è che semplicemente agendo sulle quantità degli elementi nella composizione si possono ottenere proprietà di dilatazione termica e di viscosità alle alte temperature su misura. A temperature superiori alla T_g le tensioni verranno annullate dallo scorrimento viscoso, al di sotto il coefficiente di dilatazione termica deve essere progettato ad hoc per minimizzare gli sforzi termici. Altre caratteristiche necessarie sono la stabilità chimica e la bassa permeabilità ai gas.

Kueper e Bloom in un loro lavoro³⁵ hanno dato esempio delle potenzialità di questa tecnologia. Hanno studiato il comportamento di un vetro a base boro (B_2O_3) per ottenere una materiale a bassa T_g (compresa tra i 1000°C ed i 600 °C), al variare della percentuale di altri costituenti quali: lo SrO impiegato per aumentare il coefficiente di espansione termica, La_2O_3 per controllare la viscosità, Al_2O_3 per ritardare la ricristallizzazione del borato di stronzio e delle altre fasi cristalline e infine SiO_2 in piccole quantità per stabilizzare e aumentare la fase vetrosa di questi elementi, purtroppo ha come effetto collaterale di aumentare la T_g e la viscosità. Dallo studio condotto su più di 40 campioni dalle composizioni e dai metodi di realizzazione differenti hanno ricavato coefficienti di espansione che variavano tra i $7 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ed i $16 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. I coefficienti di espansione più bassi venivano ottenuti con composizioni che permettevano la realizzazione di una pura fase vetrosa, da notare che i valori sono molto simili a quelli dell'allumina, mentre i coefficienti più elevati (simili a quelli dell'acciaio) si ottenevano con una vetro-ceramica. Le viscosità ottenute erano funzione della microstruttura e quindi direttamente correlabili alla T_g . Hanno inoltre rilevato una buona tolleranza a differenze fino al 20% tra i coefficienti di dilatazione termica sigillante/substrato, questo è dovuto alla particolare interazione di diffusione che avveniva all'interfaccia col metallo o con il materiale ceramico, come conseguenza di questo fatto si ottiene inoltre ottima adesione. È stato osservato ad esempio che il vetro, posto a contatto con l'allumina e portato a temperature di 1000 °C presentava un arricchimento superficiale di Al_2O_3 in fase vetrosa, il gradiente di concentrazione permetteva l'assenza di una accentuata discontinuità nei valori di dilatazione termica nel passaggio da un materiale all'altro³⁵. La permeabilità ai gas risulta eccellente, comparabile a

quella del quarzo, presenta inoltre una stabilità chimica ad alte temperature ottimale, solo una atmosfera contenente vapore acqueo e idrogeno ha portato a una ridotta (meno dell'1% dopo più di 120 di esposizione) perdita in massa di alcuni campioni.

Il lavoro svolto da questi due ricercatori evidenzia le potenzialità applicative di questa particolare tecnologia, tuttavia sono richieste ulteriori future ricerche per trovare la composizione ideale per l'impiego in questo campo particolare, o in alternativa si potrebbe affidare la formulazione a ditte esterne specializzate come la IJ Research, Inc.

- Un'ultima soluzione potrebbe essere quella di brasare le due superfici. Diversi metodi sono stati sviluppati per ottenere giunzioni metallo/ceramiche meccanicamente resistenti e a tenuta³⁶.
 - Placcatura con molibdeno-manganese/nichel. Questo metodo chiamato anche metallizzazione moly-manganese, prevede la metallizzazione della ceramica tramite l'impiego di un rivestimento di particelle di molibdeno e di manganese miscelate con additivi vetrificanti da applicare alla superficie ceramica da brasare. L'applicazione può essere fatta manualmente attraverso l'uso di pennelli o spray, dopo un'asciugatura, il rivestimento viene cotto a 1450/1600 °C, il risultato è un layer metallico-vetroso. Il rivestimento viene successivamente placcato con uno strato di nichel da sinterizzare a 950 °C, la superficie metallica così ottenuta è pronta per essere brasata con l'impiego delle leghe tradizionali da brasatura. Un tipo di lega³⁷ utilizzabile con l'acciaio impiegato per il manicotto (AISI 310) è la BNi2 (secondo la classificazione ASTM), è una lega a base nichel utilizzabile fino a temperature di 1000 °C. Questa procedura viene impiegata dal 1930, risulta perciò tecnologicamente consolidata, tuttavia presenta alcuni svantaggi come i costi ed il tempo richiesto.

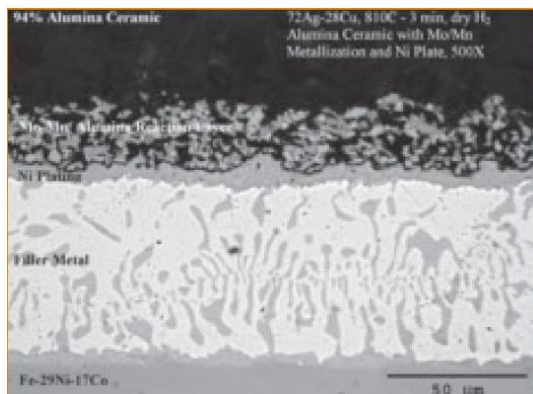


Fig. 39 Brasatura metallo-ceramica con il metodo moly manganese³⁶.

- Deposizione di un film sottile. Questo è un altro metodo molto comune che viene impiegato per metallizzare le superfici ceramiche, in modo da permettere l'adesione dei riempitivi da brasatura tradizionali. Una combinazione di due o tre materiali viene depositata sulla superficie non metallica utilizzando la tecnica PVD (physical vapor deposition), sopra può essere impiegato il riempitivo opportuno. Sebbene sia una tecnica molto versatile e consolidata, richiede l'utilizzo di particolari attrezzature e di protezioni per mascherare la parte di prodotto che non si vuole metallizzare.
- Riempitivo attivo per la brasatura. Questo metodo di brasatura permette l'uso di tecniche standard di brasatura senza la necessità di metallizzare il substrato ceramico. Il riempitivo, generalmente una preforma metallica o una pasta, viene posto tra le due parti (ben pulite) da unire e cotto in un forno con una atmosfera inerte o sotto vuoto, in quanto l'ossigeno potrebbe reagire con gli elementi attivi del composto e compromettere l'integrità della giunzione. Sebbene questo metodo consenta di risparmiare molto tempo rispetto ai metodi tradizionali, richiede tuttavia un controllo molto stretto sull'atmosfera di cottura.

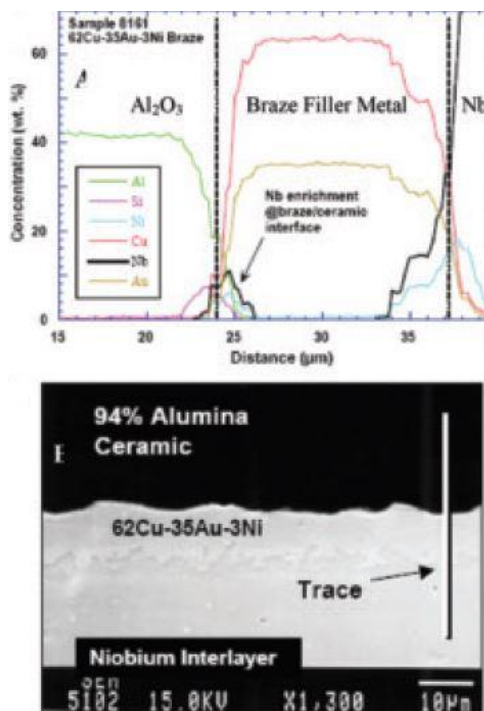


Fig. 40 Microanalisi elettrica e immagine SEM di un substrato niobio-allumina 94% brasato direttamente. Si noti l'andamento della diffusione dei substrati nell'elemento brasante e viceversa.

Conclusioni

Alla luce di tutto il lavoro svolto due principali soluzioni potrebbero essere impiegate in forni per il trattamento termico di materiali aerospaziali che devono essere adeguati alla norma AMS 2750 E.

La prima prevede l'impiego di una termocoppia tipo N, MIMS e di un pozzetto e guide per le termocoppie (quella residente per il normale controllo e quella per la SAT) in Haynes 230. La scelta del termoelemento ricade sul Nicrosil/Nisil in quanto, sebbene non sia industrialmente così diffusa, essendo una lega progettata ad hoc per risolvere i maggiori problemi della sua antagonista Chrome/Alumel e per l'impiego a temperature leggermente più alte, sarà in grado di dare misure più accurate e affidabili nel tempo (sebbene non quanto quelle dei metalli nobili). La combinazione di un pozzetto metallico unita alla protezione in ossido minerale, garantisce infatti la migliore barriera contro la diffusione dei gas presenti nell'atmosfera del forno, quali in particolare H₂O che insieme alla bassa quantità di ossigeno presente potrebbe portare (nel caso venisse usata una termocoppia tipo K) al fenomeno del green-root (nel caso di una improbabile perforazione delle protezioni, oppure nel caso della presenza di umidità residua nelle MIMS a seguito del processo produttivo). L'utilizzo dell'Haynes, permette un certo grado di confidenza nell'installazione, infatti non presentando la fragilità caratteristica dei materiali ceramici, può essere posizionata nel forno senza prestare particolare cura. Un altro vantaggio, risiede nella possibilità di usare attacchi al processo, come i giunti a compressione, direttamente sul pozzetto stesso senza dover ricorrere alle critiche giunzioni metallo-ceramica.

Tuttavia questa soluzione presenta una scarsa velocità di risposta in seguito a variazioni della temperatura a causa delle scarse proprietà termiche della lega rispetto alle concorrenti ceramiche, si presta quindi bene a tutti quegli utilizzatori che non hanno necessità del massimo grado di precisione e di durata del termoelemento e nemmeno di stretti tempi di risposta, ma prediligono la massima praticità ed economicità.

Se è richiesta una grande affidabilità, precisione e velocità di risposta la scelta migliore è la termocoppia tipo R, Pt-05Rh/Pt-13Rh con il termoelemento in puro Pt arricchito in rodio per scongiurare eventuali effetti dannosi dovuti alla migrazione del rodio nel termoelemento puro, oppure in alternativa si può usare la tipo B. Il pozzetto invece in RB-SiC, insieme a guide in allumina, la differente espansione termica non dovrebbe presentare un grosso problema, in quanto a 1100 °C è stato calcolato un disavanzo di 0,05 mm. La termocoppia al platino rodio rappresenta la

migliore scelta tra tutte le termocoppie normate, se si desidera la minima deriva possibile e la massima precisione, questo potrebbe essere necessario se si vuole utilizzare un forno in classe 1, quindi con una variazione massima tra la temperatura più alta e quella più bassa di 3 gradi. Il pozzetto in carburo di silicio rappresenta la migliore soluzione tra tutte le ceramiche tecniche, ha un'ottima conducibilità termica, resistenza allo shock termico e basso costo. Sebbene le caratteristiche dell'atmosfera del forno sembrano poter incidere negativamente sulla sua integrità e sulla sua durata (attraverso la volatilizzazione della protezione di SiO_2 in SiO , la creazione di difetti superficiali, la perdita in peso e quindi lo scadere delle prestazioni meccaniche), la pratica suggerisce che la resistenza del materiale (in questo tipo di ambienti) è sufficiente per tutta la vita utile del sensore. Questo potrebbe essere dovuto al fatto che le temperature d'impiego non sono elevatissime e quindi anche la pressione parziale del vapore necessaria per il passaggio da ossidazione attiva ad ossidazione passiva è inferiore a quella prodotta dal processo di combustione. Tuttavia, nel caso si disponessero di dati sarebbe sulla composizione dei gas di combustione di un determinato impianto, attraverso il confronto con i valori trovati in letteratura, si potrebbe ipotizzare in quale zona di ossidazione ci si trovi e quindi avere un'idea più chiara sull'idoneità del materiale scelto. La preferenza verso una guida in allumina commercialmente pura (Al_2O_3 almeno del 99,7%) con basse percentuali di impurità quali silice od ossido ferro, si rende necessaria in quanto è il materiale che presenta la più consolidata compatibilità con il platino, lo spessore ridotto non incide molto sulla sensibilità alle variazioni di temperatura, non si vanifica quindi il vantaggio ottenuto col pozzetto in SiC.

Questo tipo di soluzione richiede l'impiego di un manicotto metallico che può essere l'AISI 310S e di un sigillante. Il metodo che si potrebbe utilizzare temporaneamente è quello dello spurgo, semplice quanto efficace, fintantoché non si sono ottenuti risultati soddisfacenti con la brasatura o con le vetro-ceramiche.

Appendice

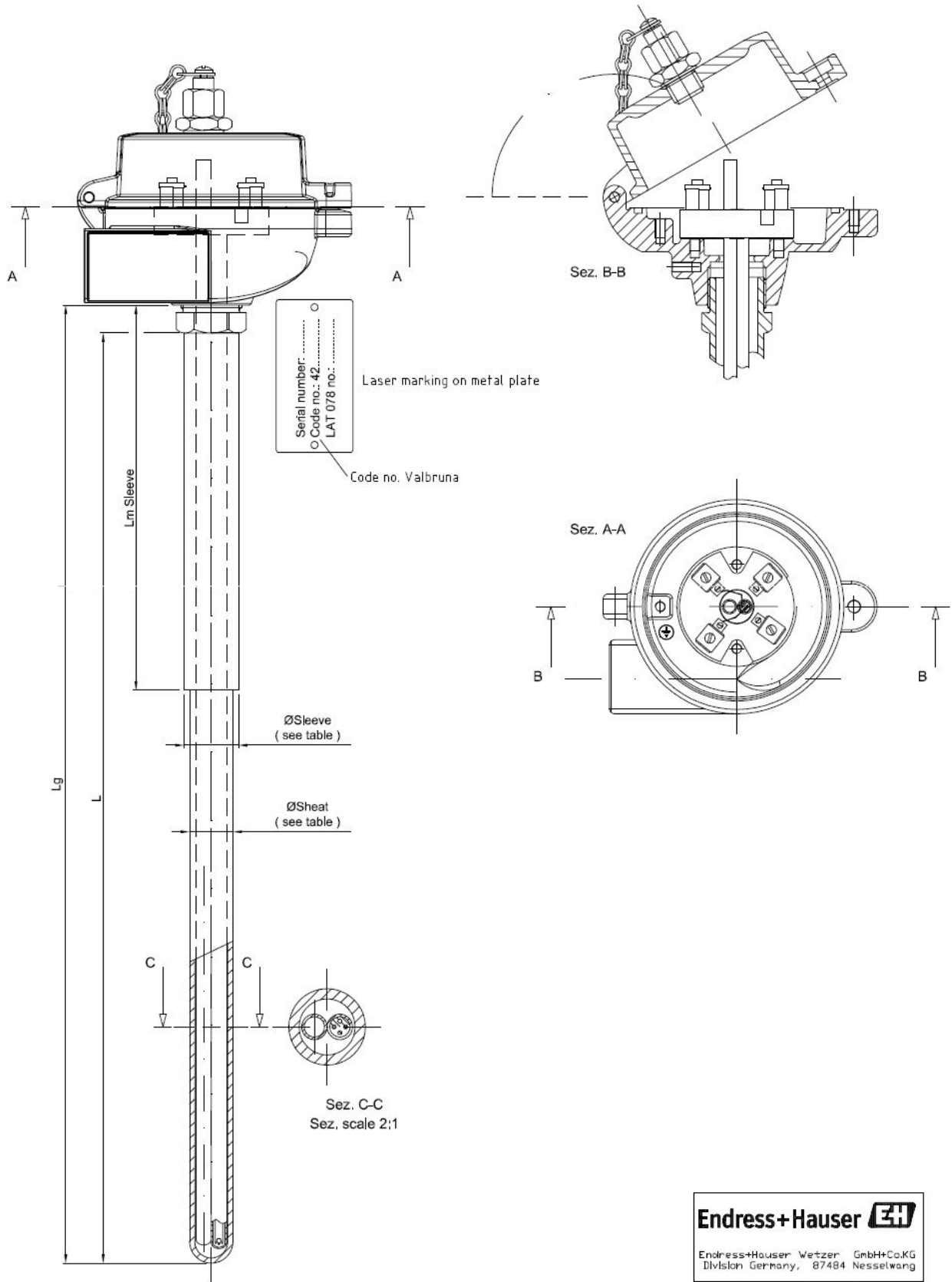
Furnace Class	Temperature Uniformity		Minimum Instrument Type	Normal SAT Interval	Maximum Allowable SAT Interval [3.4.4]	Maximum SAT Difference ⁽²⁾			Maximum Permitted Adjustment (Offset) ⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾		
	°F	°C				°F	°C	% of reading	°F	°C	% of maximum qualified operating temperature
1	±5	±3	D	Weekly	Monthly	±2	±1.1	±2.5	±1.5	-	
			B, C	Monthly	Quarterly	±3	±1.7	±5	±3		
			A	Monthly	Quarterly						
2	±10	±6	D	Weekly	Monthly	±4	±2.2	±8	±5	-	
			B, C	Monthly	Quarterly						
			A	Monthly	Quarterly						
3	±15	±8	D	Biweekly	Monthly	±4	±2.2	±8	±5	0.38	
			B, C	Monthly	Quarterly						
			A	Quarterly	Semiannually						
4	±20	±10	D	Monthly	Quarterly	±4	±2.2	±10	±6	0.38	
			B, C	Quarterly	Semiannually						
			A	Quarterly	Semiannually						
5	±25	±14	D	Monthly	Quarterly	±5	±2.8	±13	±7	0.38	
			B, C	Quarterly	Semiannually						
			A	Quarterly	Semiannually						
6	±50	±28	E	Semiannually	Semiannually	±10	±5.6	-	-	0.75	
			Refrigeration and Quench		Semiannually	Semiannually	±5	±2.8	±10	±6	N/A

Appendice 1 Classi di forni per il trattamento delle materie prime, tipi di strumenti, tempistiche per la SAT e massimi errori permessi.

Furnace Class	Temperature Uniformity		Minimum Instrument Type	Initial TUS Interval	Number of Successful Consecutive TUS ⁽¹⁾	Extended Periodic TUS Interval
	°F	°C				
1	±5	±3	D	Monthly	8	Semiannually
			B, C	Quarterly	4	Semiannually
			A	Quarterly	2	Semiannually
2	±10	±6	D	Monthly	8	Semiannually
			B, C	Quarterly	4	Semiannually
			A	Quarterly	2	Semiannually
3	±15	±8	D	Quarterly	4	Semiannually
			B, C	Semiannually	3	Annually
			A	Semiannually	2	Annually
4	±20	±10	D	Quarterly	4	Semiannually
			B, C	Semiannually	3	Annually
			A	Semiannually	2	Annually
5	±25	±14	D	Quarterly	4	Semiannually
			B, C	Semiannually	3	Annually
			A	Semiannually	2	Annually
6	±50	±28	E	Annually	Not Applicable	Annually
			Refrigeration units and quench tanks do not require TUS			

(1) Number of consecutive successful tests required before going to extended TUS interval.

Appendice 2 Classi di forni per il trattamento delle materie prime e tempistiche per l'applicazione del TUS.



Appendice 3 Disegno di una TAF 12S (per gentile concessione di E+H), si può vedere la presenza della guida per l'inserimento della sonda SAT.

Bibliografia

1. Application and features of titanium for the aerospace industry, aut. Ikuhiro Inagaki, Tsutomu Takechi, Yoshihisa Shirai, Nozomu Ariyasu, Nippon steel & Sumimoto metal technical report No. 106 July 2014.
2. Titanium and titanium alloys, fundamentals and applications, aut. Christoph Leyens and Manfred Peters, Wiley-Vch 2003.
3. Materials Properties Handbook: Titanium Alloys, aut. Gerhard Welsch, Rodney Boyer, E. W. Collings, ASM International 2007.
4. Industrial and process furnaces, principles, design and operation, aut. Peter Mullinger, Barrie Jenkins, Elsevir 2014.
5. Thermal energy equipment, furnaces and refractories, United Nations Environment Programme 2006.
6. Harbinson-Walker, Handbook of refractory practice 2005.
7. <http://www.eurotherm.it/modulating-burner-combustion-control-for-glass-furnaces-and-forehearths>.
8. High temperature air combustion, from energy conservation to pollution reduction, aut. H. Tsuji, A. K. Gupta, T. Hasegawa, M. Katsuki, K. Kishimoto, M. Morita, CRC Press 2003.
9. A heat transfer textbook 3rd edition, aut. John H. Lienhard IV, John H. Lienhard V, Phlogiston Press 2008.
10. Harbinson-Walker, Refractory properties.
11. The calibration of thermocouples and thermocouple materials, aut. G. W. Burns e M. G. Scroger, NIST 1989.
12. Thermocouples, theory and properties, aut. Daniel D. Pollock, CRC Press 1991.
13. http://www.termotech.com/dati_tc.html.
14. The International Temperature Scale of 1990, pres. H. Preston Thomas, metrologia Springer-Verlag 1990.
15. <http://www.bipm.org>
16. Thermocouple Materials, aut. F. R. Caldwell, NBS Monograph 40, 1962
17. The nicosil versus nilsil thermocouple: properties and thermoelectric reference data, aut. Noel A. Burley, Robert L. Powell, George W. Burns, Margaret G. Scroger, NBS Monograph 161, 1978.
18. Type N versus Type K thermocouple comparison in a brick kiln, aut. K. K. Montgomery, JMS Southeast, (1992).
19. Nicosil/Nisil type N thermocouples, aut. Noel A. Burley (1991).
20. You've re-invented what? Yes, that's right, the Type K thermocouple, aut. Daniel A. Barberree (2004)
21. Thermocouple error analysis in the design of large engineering experiments, aut. R. L. Anderson, (1981)
22. Grain growth in type K thermocouples, aut. Howard Hilborn.
23. The contamination of platinum metal thermocouples, causes of failure in hydrogen atmospheres, aut H. E. Bennet, Research Laboratories, Johnson Matthey & Co Limited.
24. Thermoelectric instability of some noble metal thermocouples at high temperatures, aut. B. E. Walker, C. T. Ewing e R. R. Miller, U. S. Naval Research Laboratory 1962.
25. Platinum and the refractory oxides, the performance in service o platinum thermocouples, aut. A. S. Darling, G. L Selman e R. Rushforth, , Research Laboratories, Johnson Matthey & Co Limited 1971.
26. The thermal shock resistance of solids, aut T. J. Lu e N. A. Fleck, Pergamon 1998.
27. Corrosion characteristic of silicon carbide and silicon nitride, aut. R. G. Munro e S. J. Dapkunas, Journal of Research of the NIST 1993.

28. Effect of microstructure on the creep of siliconized silicon carbide, aut. Bernard J. Hockey e Sheldon M. Wiederhorn, Ceramics division of NIST 1992.
29. <https://www.researchgate.net>
30. Structure, collective hydrogen transfer, and formation of $\text{Si}(\text{OH})_4$ in $\text{SiO}_2\text{-(H}_2\text{O)}_n$ clusters, aut. Hai Ping Cheng, Robert N. Barnett e Uzi Landman, Journal of chemical physics 2002.
31. Corrosion issues for ceramics in gas turbines, aut. Nathan S. Jacobson, Dennis S. Fox, James L. Smialek, Elizabeth J. Opila, Peter F. Tortorelli, Karren L. More, Klaus G. Nickel, Takehiko Hirata, Makoto Yoshida, Isao Yuri, NASA technical reports server (2001).
32. High performance alloys Database, aut. Dwaine Klarstrom, <https://cindasdata.com> 2009
33. Alumina volatility in water vapor at elevated temperatures: application to combustion environments, aut. Elizabeth J. Opila, Dwight L. Myers, NASA technical reports server (2003).
34. Moisture permeability of mature concrete, cement mortar and cement paste, aut. Göran Hedenblad, Division of building materials Lund Institute of Technology 1993.
35. Sealant materials for solid oxide fuels and other high temperature ceramics, aut Timothy W. Kueper e Ira D. Bloom, Argonne National Laboratory 1995.
36. Comparing metal-ceramic brazing methods, the advantages and disadvantages of the various methods for joining metals to ceramics are outlined, aut. C. A. Walker e V. C. Hodges, Welding Journal 2008.
37. Welding of stainless steel and other joining methods, NiDI, American iron and steel institute 1988.
38. World temperature sensor market, Frost & Sullivan 2000

Ringraziamenti

Desidero ringraziare tutti coloro che mi hanno aiutato nella realizzazione della mia Tesi, iniziando dal mio relatore il prof. Manuele Dabalà, sempre gentile e disponibile nonostante i suoi numerosi impegni, a supportarmi in tutte le mie necessità. Un ringraziamento a tutti i colleghi della sede di S. Maria di Sala, un bel team che ho avuto modo di conoscere e di apprezzare, a quelli di Cernusco sul Naviglio, a quelli di Campogalliano e a quelli di Pessano. In particolare desidero ringraziare l'ing. Michele Pietroni per tutto il tempo dedicatomi, per i suoi utilissimi consigli e gli spunti di lavoro, Luca Palma per avermi fornito gentilmente il materiale di cui avevo bisogno, Mimmo e Marco per avermi pazientemente illustrato il processo produttivo e per avermi permesso di toccare con mano le varie fasi. Un ringraziamento va a tutti i miei amici che mi sono stati vicini nei momenti più difficili sostenendomi e motivandomi ad andare avanti. Un doveroso ringraziamento va ai miei genitori per avermi dato la possibilità di arrivare a questo punto.

Infine uno speciale ringraziamento va al mio tutor aziendale, Dino Mariani, persona squisita che mi ha preso sotto di sé, accompagnandomi e spronandomi per tutta la durata dell'esperienza, adoperandosi con la massima solerzia perché tutto procedesse sempre.

Non finirò mai di ringraziarti.

Un ringraziamento finale va a tutti coloro che indirettamente hanno permesso il regolare svolgimento della mia attività.

Un grazie di cuore a tutti.

Alessandro