

Global Metal Production - 2001

Metal	10⁶ Tonnes
Zinc	7
Copper	12
Aluminum	21
Steel (Ferrous)	788

LEGHE STRUTTURALI NON FERROSE

I metalli non ferrosi sono usati in misura molto minore rispetto all' acciaio. Il loro impiego cresce continuamente perche' offrono proprieta' diverse dagli acciai quali:

- facile ed economica formatura
- buona resistenza alla corrosione,
- alta conducibilita' termica ed elettrica,
- ridotto peso specifico.

Le proprieta' meccaniche e, in alcuni casi, la saldabilita' sono pero' inferiori.

Come per il ferro anche per i metalli non ferrosi esistono varie leghe che ne migliorano le caratteristiche.

Tra le leghe piu' pesanti degli acciai quelle di Cu e di Ni sono le piu' usate.

Tra le leghe piu' leggere utilizzabili come strutturali, le piu' importanti sono quelle di Al, Mg, Be e Ti.

LEGHE DI ALLUMINIO

Osservazioni generali sull' alluminio e le sue leghe.

L' **Alluminio** e' il metallo piu' abbondante sulla crosta terrestre seguito a notevole distanza dal ferro. Ogni argilla ne contiene circa l' 8%, valore molto elevato, ma non disponibile come sorgente a buon mercato in quanto l' estrazione dell'alluminio richiede l'uso di una notevole quantita' di energia. Per questo motivo la produzione e' economicamente conveniente solo se si puo' disporre di energia idroelettrica e/o nucleare a buon mercato.

Gia' nel 500 a.C. i romani usavano un sale di alluminio per colorare i tessuti (alumen).

L'imperatore Tiberio aveva avuto in dono una coppa di un metallo leggerissimo e lucente (comunque mai ritrovata).

Fino al 1880 l'alluminio era un metallo molto raro e costoso al punto che Napoleone III aveva un set di posate in alluminio e la Zarina una sottile collana in alluminio.

Nel 2017 le diverse composizioni di leghe d'alluminio registrate presso Aluminum Association assommavano a 540, circa 7 volte le 75 composizioni presenti nel 1954.

Questa situazione sta a certificare che l'industria dell'alluminio ha sempre cercato di sviluppare nuove leghe che potessero meglio soddisfare le esigenze dettate dalle applicazioni finali, ottenere semilavorati con migliorate caratteristiche tensili; quindi con l'obiettivo di:

- raggiungere una maggiore resistenza a fatica dei prodotti derivati;
- ridurre lo spessore di parete negli estrusi cavi;
- aumentare la velocità di estrusione;
- ottimizzare i processi di indurimento;
- migliorare la qualità della superficie degli estrusi.

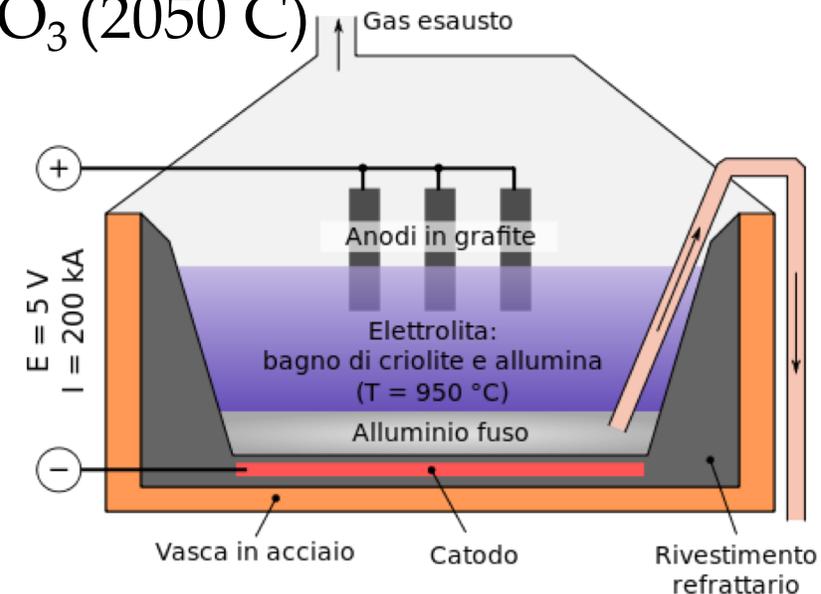
Il settore delle costruzioni aeronautiche per usi civili ha di fronte a sé circa due decenni di crescita con fatturato stimato di circa 6.000 miliardi dollari, generato dalla costruzione di circa 40.000 nuovi aerei tra passeggeri e cargo. Nel 2016 sono state utilizzate oltre 300.000 tonnellate di leghe d'alluminio per la costruzione di circa 1.400 velivoli. Senza considerare possibili aumenti della quota d'alluminio per aereo, il fabbisogno di leghe previsto nei prossimi due decenni per l'aeronautica civile è pari a circa 9.000.000 di tonnellate. La maggioranza di questi materiali sono estrusi, laminati e forgiati di leghe ad alta resistenza tra le quali un ruolo importante è svolto da semilavorati in leghe Al-Li di nuova generazione.

Fino a questo punto per produrre Al si usavano o Na o K per 'spostare' l'alluminio dai suoi sali, ma era estremamente costoso. Negli USA (1884) il prezzo dell'alluminio era uguale a quello dell'argento

La storia industriale dell'alluminio inizia nel 1886 quando due scienziati, uno francese (Paul Heroult 21 anni) e uno americano (Martin Hall stessa età) depositarono in modo del tutto indipendente un brevetto relativo alla produzione dell'alluminio dall'allumina.

Il processo elettrochimico (ancora usato) consisteva nel solubilizzare allumina (Al_2O_3) in criolite ($3\text{NaF}\cdot\text{AlF}_3$) a circa 950 C. Si forma un eutettico con circa il 18% di allumina e quindi si riduce molto la temperatura di fusione dell' Al_2O_3 (2050 C)

Ogni cella consiste di una vasca rettangolare d'acciaio, lunga 6 m, larga 2 m ed alta 1 m che funge da catodo, mentre gli anodi di grafite massiccia si estendono dal tetto della cella fin dentro il bagno di criolite fusa. Enormi correnti elettriche (50.000 fino a 100.000 A) sono fatte passare attraverso la cella e fino a 100 di queste celle possono essere collegate in serie. **L'alluminio fuso è un po' più denso della massa fusa a 950 °C e perciò si raccoglie sul fondo della cella, da dove può essere estratto periodicamente.**



Due anni piu' tardi il tedesco **Bayer** completo' il processo mettendo a punto il metodo per ottenere allumina partendo dalla bauxite.

La BAUXITE (da Les Beaux localita' in Provenza) e' un minerale scarsissimo in Italia.

I piu' grandi produttori al mondo sono:

Australia, Giamaica, Suriname, URSS, USA, Cina....

L'Italia pero' e' il piu' ricco paese al mondo (Lazio e Campania) in **LEUCITE**, ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$) minerale di origine vulcanica (20-27% Al_2O_3)

La **BAUXITE** e' un'allumina idrata

Al_2O_3 (50 – 60%)

SiO_2 (3 – 5%)

TiO_2 (2 – 4%)

BaO (1 – 2%)

Fe_2O_3 (10 – 30%)

L'alluminio non puo' venir estratto con i metodi usati per gli altri metalli e cioe' con l'uso di carbone (carbonio) che si lega con l'ossigeno.

Nel processo Bayer invece si sfruttano le proprietà **anfotere** dell'alluminio.

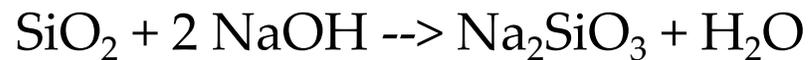
La bauxite (povera di silice) viene calcinata (450 C) e poi solubilizzata con NaOH (35%, 150 C, 15-20 atm)

Si forma **NaAlO₂** che va in soluzione mentre gli altri ossidi precipitano e vengono filtrati (fanghi rossi)

A questo punto si raffredda la soluzione e la si diluisce, cambia il pH e precipita **Al(OH)₃**.

Si calcina l' **Al(OH)₃** e si ottiene **Al₂O₃**

La presenza di Silice e' pericolosa perche'



La silice non deve superare il 6%

Ogni 4 Kg di bauxite si ottiene 1Kg di alluminio

Nonostante la scoperta di un metodo abbastanza economico per produrre alluminio, l'acciaio rimaneva (e rimane) il "re" dei materiali da costruzione e anzi la scoperta che aggiunte di Al all'acciaio lo "calmavano" salvo' dal naufragio la neonata industria dell'alluminio

Nel 1894 il primo grosso manufatto in alluminio fu la statua di Eros a Piccadilly Circus a Londra.

Nel 1900 nel mondo si produssero 7.200 ton di Al

Nel 1900 a Birmingham un costruttore di biciclette inizio' ad usare una lega Al-Cu per alcune parti. La notizia arrivo' negli USA dove altri due costruttori di biciclette della North Carolina (**fratelli WRIGHT**) nel 1903 costruirono il primo "aereo" usando un blocco motore in lega Al-Cu prodotta dalla Pittsburgh Reduction Company poi (1907) ALCOA.

Un grosso passo avanti si ebbe nel **1902** quando **Alfred WILM** direttore del Dip. di Metallurgia di Berlino studio' la possibilita' di sostituire l'Al all'ottone dei bossoli.

- Venne studiata una lega Al-Cu che dimostro' buona estrudibilita' ma non sufficiente durezza.
- A questo punto si passo' ad una lega Al-Cu-Mg-Mn (si sapeva che negli acciai sia il Mg che il Mn aumentano la durezza).
- La durezza inizialmente non era migliorata ma dopo due giorni **era aumentata di tre volte** (miracolo ??? no scoperta dell'invecchiamento)
- Nel 1906 venne commercializzata la prima lega **DURALLUMINIO**
- Nel 1910 vennero prodotte 13 ton di duralluminio di cui ben 10 vennero usate dalla Vickers inglese per costruire il dirigibile Mayfly che si ruppe in due prima ancora di partire. Gli inglesi rinunciarono ad usare il duralluminio ma i tedeschi proseguirono e nel 1914 iniziarono a costruire gli ZEPPELIN, 97 in totale di cui il piu' grande utilizzo' 100 ton di duralluminio

ALTRE DATE FONDAMENTALI

1921. Si scopre che l'aggiunta di Na globulizza i cristalli aciculari dei composti eutettici delle leghe Al-Si, la colabilità migliora notevolmente e queste leghe soppiantano, nella fonderia, le leghe Al-Cu e Al-Zn

1932. Hall e Bradburry sviluppano leghe Al-Si-Mg a basso coefficiente di dilatazione e quindi ottime per pistoni e blocchi motore

1939 Viene prodotta la prima lega $AlSi_5Cu_3$ da rottami, nascono quindi le leghe secondarie

LEGHE PRIMARIE 15 KWh/Kg

LEGHE SECONDARIE 1 KWh/Kg

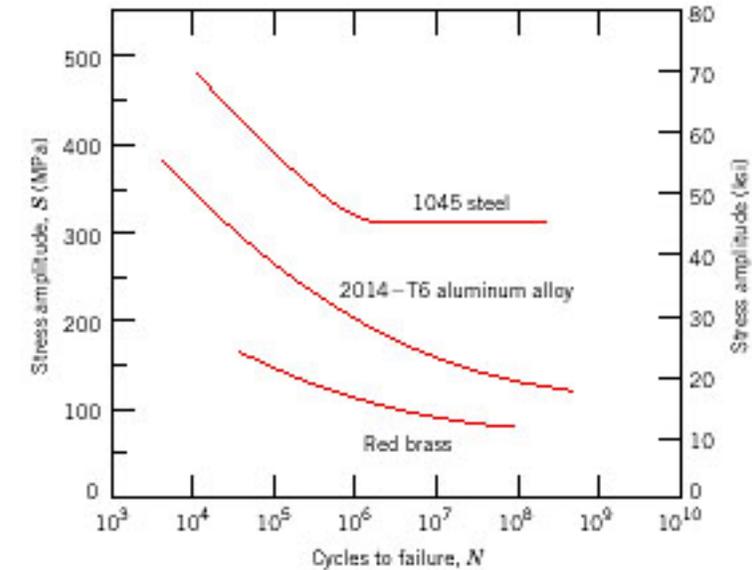
PROPRIETA' DELL'ALLUMINIO

- L'alluminio ha densita' bassa $2,7 \text{ g/cm}^3$, un terzo di quella dell' acciaio
- Cristallizza nel reticolo CFC e quindi presenta un comportamento duttile (profilati di ogni forma) e non infragilisce alle basse temperature
- La conducibilita' elettrica e' buona ($37,7 \text{ m/W mm}^2$). E' pari al 65% di quella del Cu a parita' di volume **ma e' il 200% in peso.**
- La conducibilita' termica e' ottima (242 W/m K), superata solo da Ag, Au e Cu ($\text{Fe}=79 \text{ W/m K}$)
- Il coefficiente di dilatazione, ($23 \times 10^{-6} /\text{K}$) due volte quello del ferro, da' inconvenienti durante la fusione e le saldature.
- Il punto di fusione e' di 660° C il che rende l'alluminio e ancora di piu' le sue leghe lavorabili per fusione.

- E' molto resistente alla corrosione dovuta ai normali agenti perché si ricopre di uno strato di ossido aderente e non poroso (protettivo).

L' Al_2O_3 e' chimicamente stabile tra $\text{pH} = 4 - 8$

- Non e' magnetico (sopporta elevati voltaggi ed e' ottimo quindi in elettronica)
- Modulo di Young 66,6 GPa. Allungamento a rottura 55 %
- Elevata plasticità
- Il rapporto resistenza/densita' e' superiore a quello dell' acciaio.
- **La durezza pero' e' bassa** Durezza brinell (HB) 2,75; resistenza all'abrasione e all'usura sono basse
- Non presenta limite di fatica (quindi da questo punto di vista e' peggio dell'acciaio)
- E' aspinterogeno, quindi se urtato non provoca scintille
- Non e' combustibile e non produce fumi tossici
- Sulla base del solo criterio di resistenza, la sostituzione di una lamiera di acciaio E24 con una 5086 H111 richiede uno spessore 1.5 volte maggiore



INDURIMENTO DEI METALLI

La deformazione plastica dei metalli inizia quando si raggiunge il loro limite di snervamento. Per "indurire" i metalli (in realta' aumentare il loro limite di snervamento) e' quindi necessario bloccare o rallentare il moto delle loro dislocazioni.

FIGURE 6.11
Typical engineering stress-strain behavior to fracture, point *F*. The tensile strength *TS* is indicated at point *M*. The circular insets represent the geometry of the deformed specimen at various points along the curve.

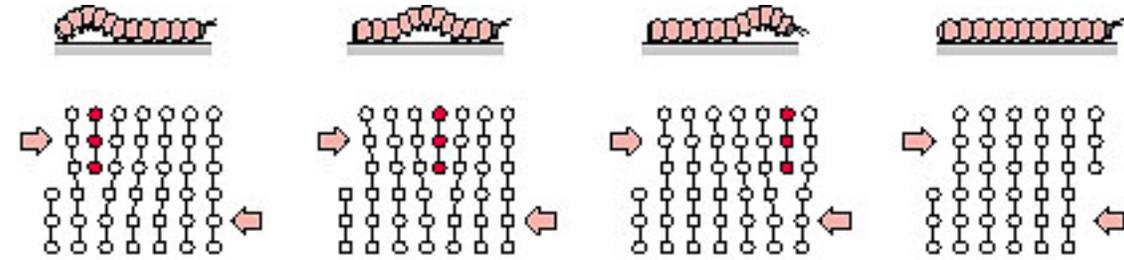
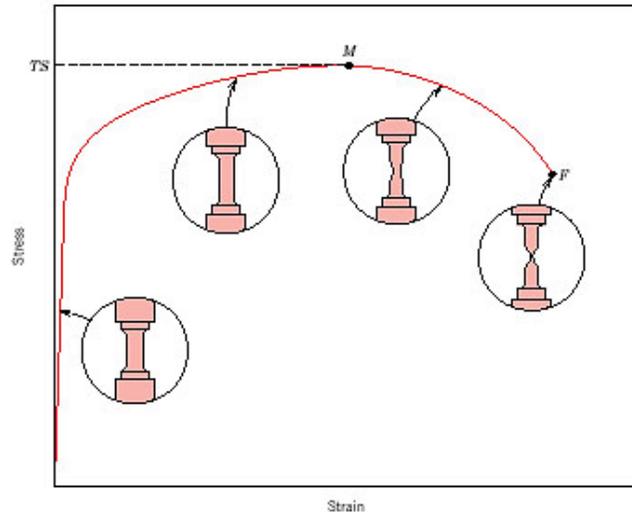


FIGURE 7.3 Representation of the analogy between caterpillar and dislocation motion.

I metalli possono quindi venir induriti per:

- *Riduzione delle dimensioni del grano*

Legge di Hall-Petch ($\sigma = \sigma_0 + 1/\sqrt{d}$)

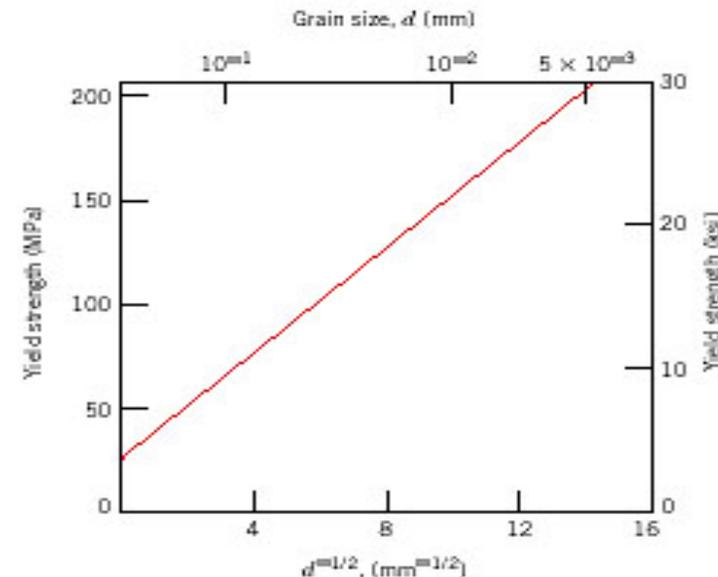


FIGURE 7.15 The influence of grain size on the yield strength of a 70 Cu–30 Zn brass alloy. Note that the grain diameter increases from right to left and is not linear. (Adapted from H. Suzuki, "The Relation Between the Structure and Mechanical Properties of Metals," Vol. II, *National Physical Laboratory, Symposium No. 15*, 1963, p. 524.)

- Soluzione solida

Ogni atomo (in soluzione solida) piu' grande o piu' piccolo di quello del solvente crea un campo di stress nel reticolo cristallino della matrice stessa.

Il meccanismo di rafforzamento e' quantizzabile con:

$$\sigma_y = \epsilon_s^{3/2} C^{1/2}$$

C = conc. del soluto, ϵ tiene conto della differenza delle dimensioni tra soluto e solvente

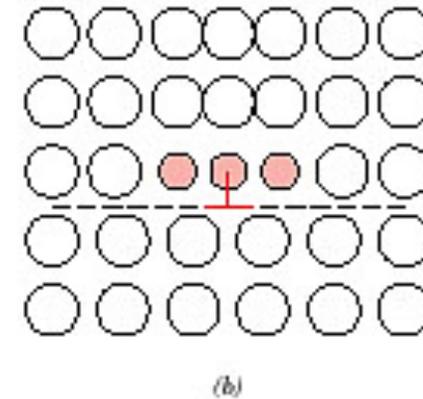
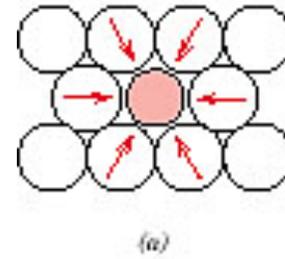


FIGURE 7.17 (a) Representation of tensile lattice strains imposed on host atoms by a smaller substitutional impurity atom. (b) Possible locations of smaller impurity atoms relative to an edge dislocation such that there is partial cancellation of impurity–dislocation lattice strains.

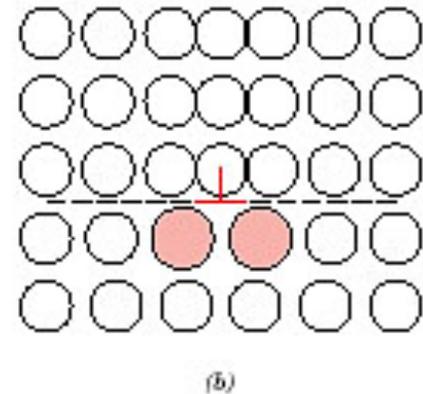
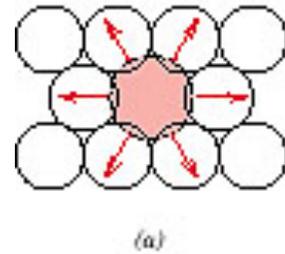
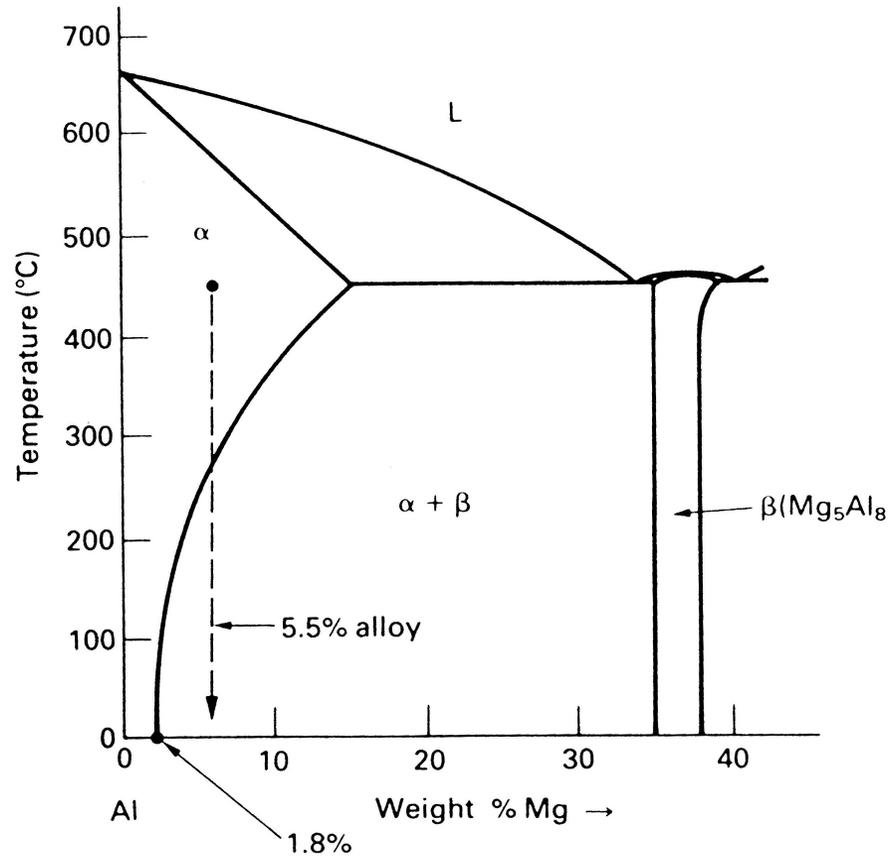
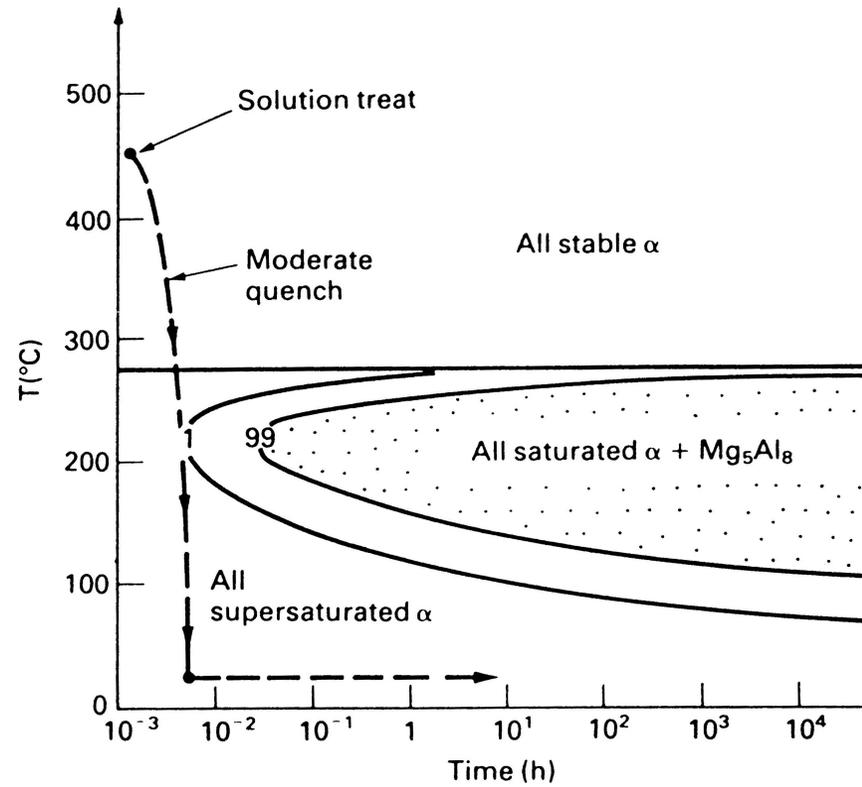


FIGURE 7.18 (a) Representation of compressive strains imposed on host atoms by a larger substitutional impurity atom. (b) Possible locations of larger impurity atoms relative to an edge dislocation such that there is partial cancellation of impurity–dislocation lattice strains.

Lega	% peso Mg	Snervamento (MPa)
5005	0.8	40
5050	1.5	55
5022	2.5	90
5454	2.7	120
5083	4.5	145
5456	5.1	160



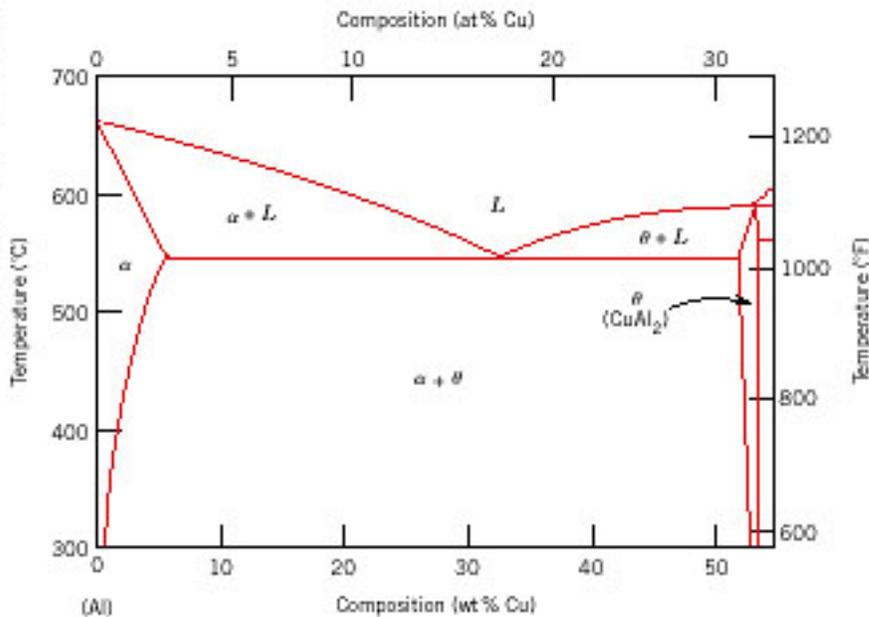
The aluminium end of the Al-Mg phase diagram.



Semi-schematic TTT diagram for the precipitation of Mg_5Al_8 from the Al-5.5 wt% Mg solid solution.

– Invecchiamento (age hardening)

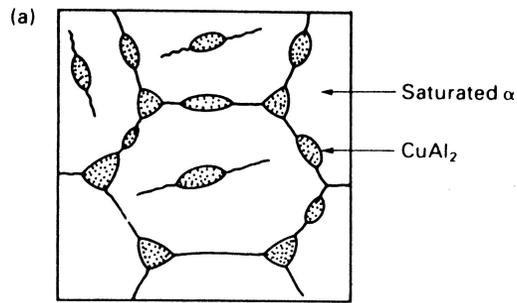
Quando il diagramma di stato di una lega ha una zona di solubilità che decresce marcatamente con la temperatura vi sono le **premesse** per un possibile invecchiamento



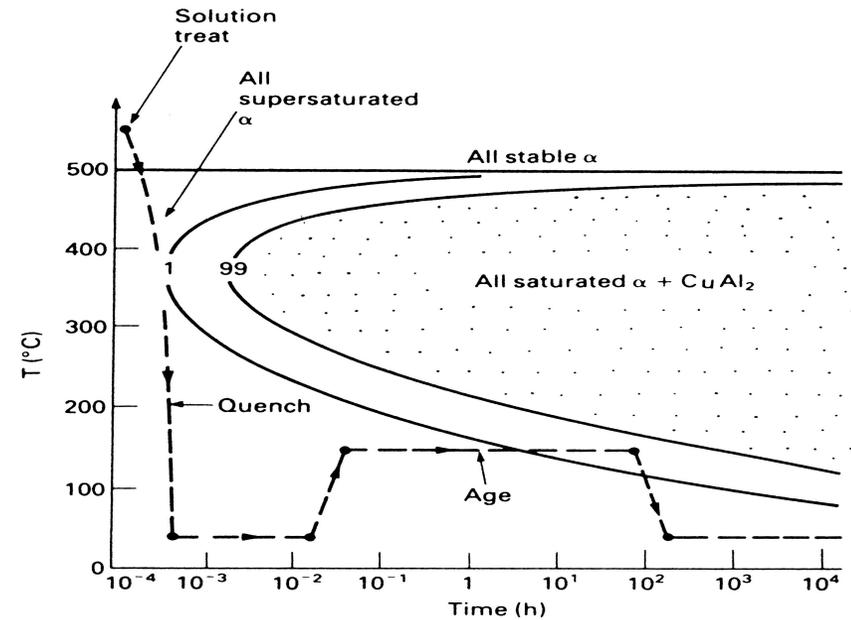
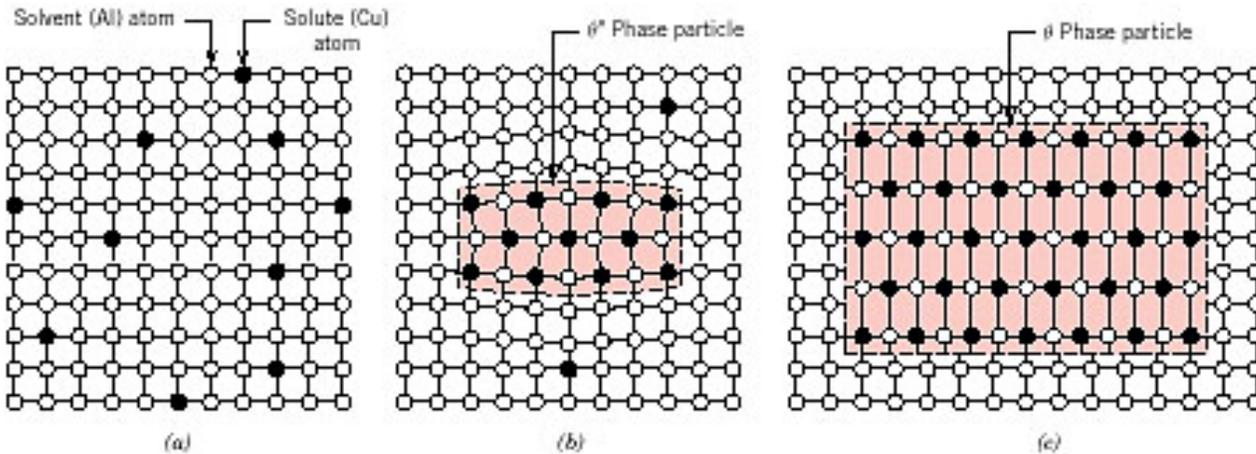
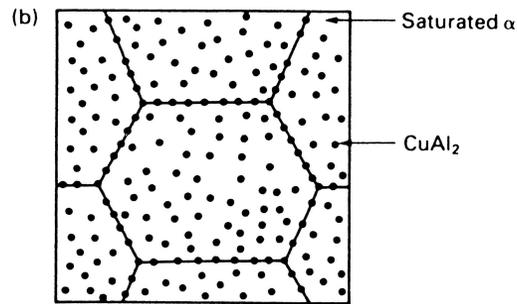
Il classico esempio sono le leghe DURALLUMINIO (o serie 2000) che contengono circa il 4% di Cu.

Tra i 500 e i 580 C il Cu si scioglie in Al e la lega e' monofasica, raffreddando pero' il Cu forma il composto **CuAl₂** (partendo dal 4% di Cu a R.T. abbiamo il 93% di fase a e il 7% di CuAl₂).

Se si raffredda **lentamente** la velocita' di nucleazione di **CuAl₂** e' bassa, la velocita' di crescita invece e' alta e **quindi si formano pochi precipitati e ai bordi dei grani** (le dislocazioni riescono a muoversi agilmente tra di loro)

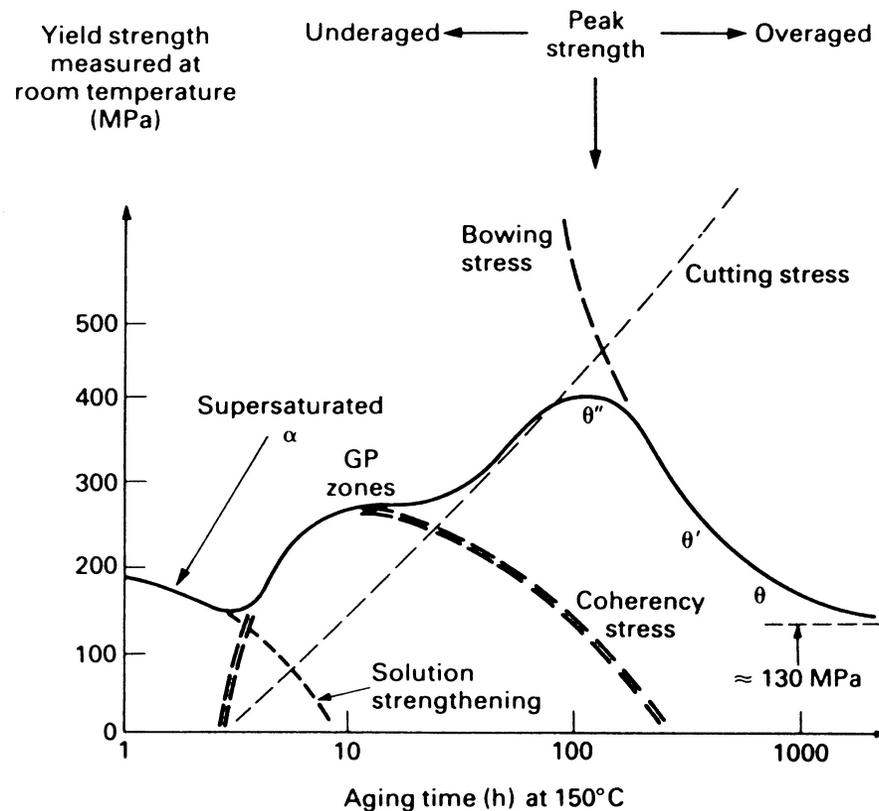


Se invece si raffredda **velocemente** la velocità di nucleazione di CuAl_2 è alta, la velocità di crescita invece è bassa e **quindi si formano molti precipitati e non obbligatoriamente ai bordi di grano** (adesso si che le dislocazioni hanno problemi ad evitarli)



TTT diagram for the precipitation of CuAl_2 from the Al + 4 wt% Cu solid solution. Note that *equilibrium* solubility of Cu in Al at room temperature is only 0.1 wt% (see Fig. 10.3). The quenched solution before carrying 4/0.1 = 40 times as much Cu as it wants to.

L'invecchiamento si ottiene a bassa temperatura (120 -180 C) quindi con una mobilita' degli atomi ridottissima. Le curve (tempo - durezza) che si ottengono sono in realta' la "somma" di quattro distinti fenomeni:



Indurimento per soluzione solida All'inizio la lega e' indurita dalla semplice presenza del rame, intrappolato in s.s. dal brusco raffreddamento. Quando pero' iniziano a formarsi i primi precipitati (zone di Guinier-Preston GP) tutto il rame viene rimosso dalla s.s.

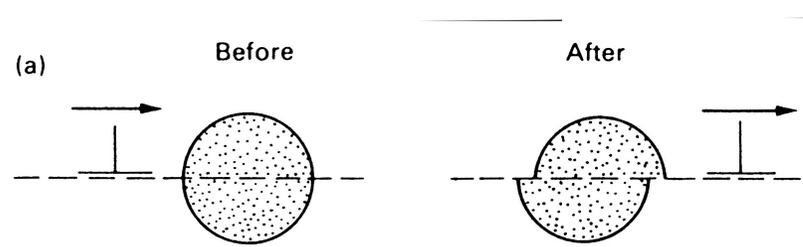
Indurimento per "precipitati coerenti" Lo stress prodotto dai precipitati "coerenti" ovviamente viene meno quando la coerenza sparisce

The yield strength of quenched Al-4 wt% Cu changes dramatically during ag

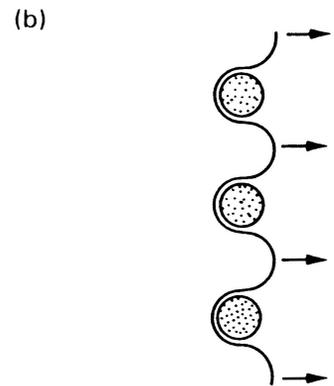
Indurimento per "precipitazione" I precipitati rallentano il moto delle dislocazioni. La loro efficacia però è limitata da due fenomeni:

Le dislocazioni tagliano i precipitati

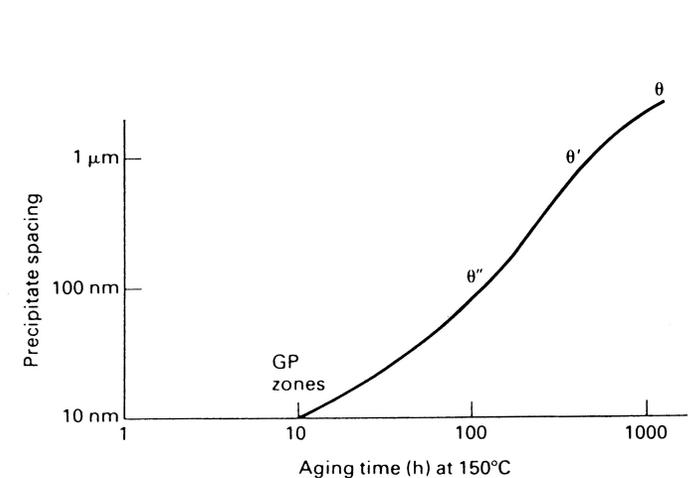
Le dislocazioni si piegano attorno ai precipitati



*Il precipitato resiste al suo taglio con una forza tanto maggiore quanto più grande è la dimensione del precipitato stesso e **quindi quanto maggiore è il tempo di invecchiamento***



*Il piegarsi attorno ai precipitati è tanto più facile quanto più distanziati sono i precipitati stessi. **Quindi lo stress per piegarsi è inversamente proporzionale al tempo di invecchiamento***



The gradual increase of particle spacing with aging time.

Lega	Compos.	Raffredd. Lentam.	Invecchiata
2000	4% Cu	130 MPa	465 MPa
6000	0.5 Mg, 0.5 Si	85 MPa	210 MPa
7000	6% Zn	300 MPa	570 MPa

– Incrudimento per lavorazione meccanica

Le leghe 1000, 3000 e 5000 dell' alluminio non possono venir invecchiate, pertanto la loro resistenza meccanica si puo' aumentare (ovviamente per s.s.) ma soprattutto per **incrudimento**.

L'incrudimento effettuato mediante laminazione e' descritto dalla relazione:

$$\sigma_y = A \varepsilon^n$$

A e n sono costanti. Per l'alluminio $1/6 < n < 1/3$

Lega	Ricotta (σ_y in MPa)	"half hard"	"hard"
1100	35	115	145
3005	65	140	185
5456	140	300	370

FIGURE 7.11 Alteration of the grain structure of a polycrystalline metal as a result of plastic deformation. (a) Before deformation the grains are equiaxed. (b) The deformation has produced elongated grains. 170 \times .
 (From W. G. Moffatt, G. W. Pearsall, and J. Wulff, *The Structure and Properties of Materials*, Vol. I, *Structure*, p. 140. Copyright © 1964 by John Wiley & Sons, New York. Reprinted by permission of John Wiley & Sons, Inc.)

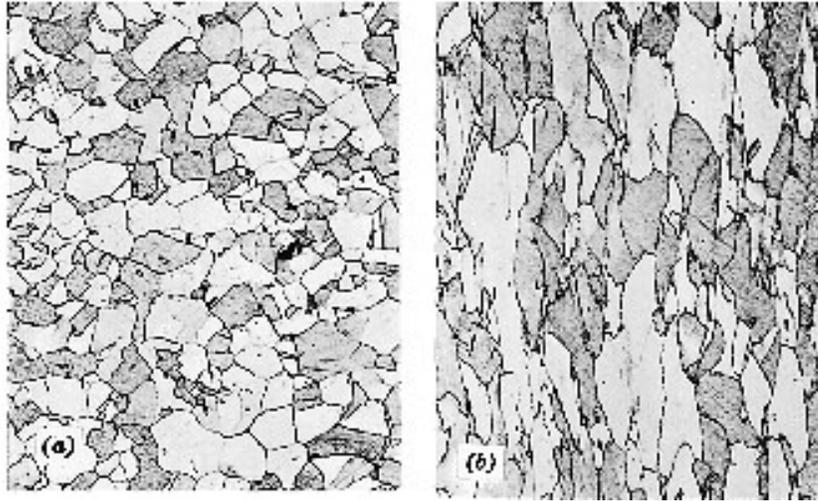
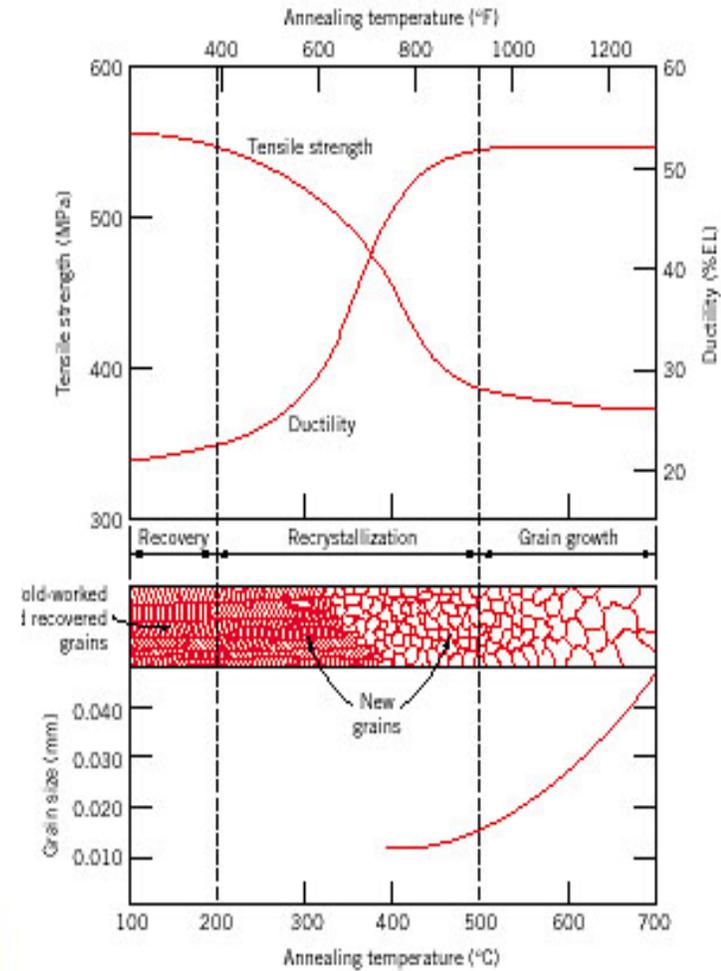
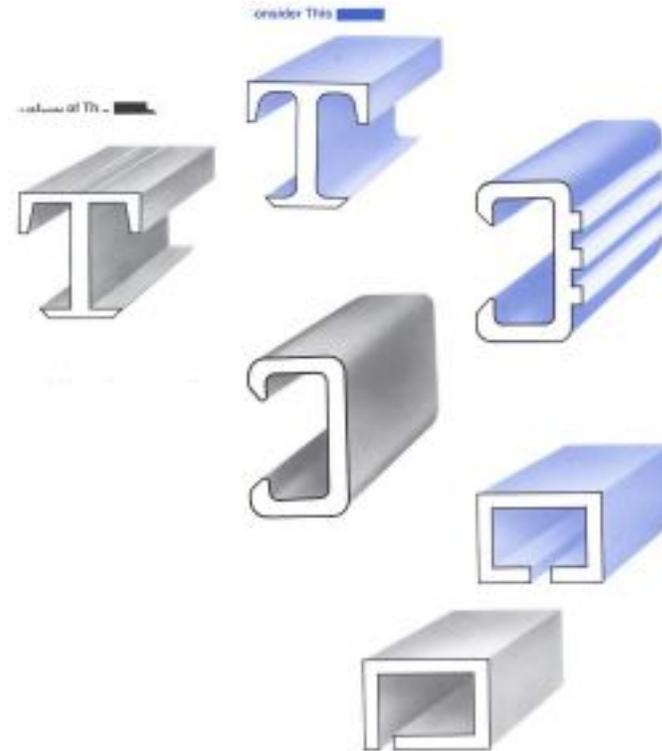


FIGURE 7.22 The influence of annealing temperature on the tensile strength and ductility of a brass alloy. Grain size as a function of annealing temperature is indicated. Grain structures during recovery, recrystallization, and grain growth stages are shown schematically. (Adapted from G. Sachs and K. R. Van Horn, *Practical Metallurgy, Applied Metallurgy and the Industrial Processing of Ferrous and Nonferrous Metals and Alloys*, American Society for Metals, 1940, p. 139.)



In particolare per le leghe di alluminio l'estrusione non solo ha la convenienza di aumentare la resistenza della lega ma anche quella di produrre trafilati con forme e geometrie complesse che ben si adattano alle varie esigenze progettuali, riducendo inoltre i costi di lavorazione



NOMENCLATURA LEGHE ALLUMINIO

La classificazione e' dell' American National Standards Institute (ANSI) standard H35.1

Sigla numerica	Elemento presente in maggiore quantita'		O = nessun trattamento termico, grezzo di fabbricazione
1XXX	Al quasi puro		T = tempra con raffreddamento in H ₂ O fredda
2XXX	Cu	Lega bifasica	T _b = bollente
3XXX	Mn	Monofasica	T _o = olio
4XXX	Si	Bifasica	T _a = aria
5XXX	Mg	Monofasica	N = invecchiamento naturale dopo tempra
6XXX	Mg e Si	Bifasica	A = invecchiamento artificiale a circa 50 C
7XXX	Zn	Bifasica	S = stabilizzazione
8XXX	in via di sviluppo		R = ricottura
			B = bonifica
			H _p = estrusione
			H1 = deformazione a freddo
			H2 = deformazione a freddo e parziale ricottura
			H3 = deformazione a freddo e stabilizzazione (trattamento termico a bassa temperatura)

Per la serie da 2000 a 7000, la prima cifra indica la serie di appartenenza e quindi la famiglia di leghe, la seconda specifica se si tratta di una lega di prima definizione (**indicata con lo zero**) o di una modifica successiva (**lettera dall'1 al 9**); le ultime due cifre non hanno un significato specifico ma servono per individuare ogni singola lega all'interno della serie.

Nel caso della serie 1000 le cifre specificano invece il livello o il controllo delle diverse impurezze.

Es: lega 1035-O

1 = percentuale minima di Al 99%

0 = non c'è controllo particolare sul rimanente 0,65%

35 = in questa lega c'è il 99,35% di Al

O = Nessun trattamento termico, grezzo di lavorazione

Altri Es. 1100 99.0%, 1050 99.5% 1070 99.7 %

Le **leghe da fonderia** possono venir suddivise in:

- **primarie** (si ottengono dai minerali)

- **secondarie** (si ottengono utilizzando rottami e quindi le tolleranze nella composizione chimica sono più ampie)

- Una delle principali caratteristiche delle leghe di Al e' l'elevata **resistenza alla corrosione** (presenza di uno strato di Al_2O_3)

Il metallo e' tanto piu' resistente alla corrosione quanto piu' e' puro. Ogni alligante ha pero' un suo effetto particolare:

Fe, Si, Mn effetti ridotti e al massimo favoriscono deboli fenomeni di alterazione localizzata

Cu esercita un effetto negativo se e' l'alligante principale (serie 2000), comunque dipende molto dalle condizioni di invecchiamento.

Zn effetto molto negativo

Mg queste leghe presentano la migliore combinazione possibile tra resistenza alla corrosione e caratteristiche meccaniche, al punto che sono quelle usate in ambiente marino.

PRESENZA DI COPPIE GALVANICHE

L'alluminio e' molto elettronegativo, vanno evitati pertanto contatti diretti bimetallici con metalli piu' elettropositivi quali (in scala decrescente di pericolosita')

- metalli nobili
- Cu e le sue leghe
- Pb (specialmente in graniglia)
- Acciai al carbonio

Il contatto con acciai inox e' invece da considerare non pericoloso, purché l'acciaio sia in condizioni di passivazione, o **la superficie di contatto in lega leggera sia assai piu' grande di quella dell' altro metallo (sup. Al/sup. acc. inox > 5).**