

# Produzione di spugne di acciaio tramite metallurgia delle polveri

A. Gruttadauria, S. Barella, C. Di Cecca, D. Mombelli, C. Mapelli, E. M. Castrodeza

A. Gruttadauria, S. Barella, C. Di Cecca,  
D. Mombelli, C. Mapelli

*Politecnico di Milano*

E. M. Castrodeza

*Universidade Federal do Rio de Janeiro*

## INTRODUZIONE

I metalli a struttura cellulare sono una classe di materiali molto promettente in quanto presentano bassa densità e una combinazione di proprietà meccaniche e fisiche come l'ottima rigidità specifica, l'elevato scambio termico (grazie all'elevato rapporto superficie su volume) e la capacità di smorzamento il tutto associato ad un peso contenuto. Si prevede che nel prossimo futuro possano avere una larga diffusione in molti ambiti tecnologici e produttivi.

La produzione di strutture cellulari a partire da un materiale metallico sembra in contraddizione con i consueti processi produttivi in quanto vuoti e porosità sono usualmente da considerarsi come difetto. Tuttavia si può osservare come in natura siano state sviluppate strutture cellulari volte ad ottimizzare sia le proprietà strutturali che funzionali. L'osservazione di tali architetture ha portato la ricerca scientifica a produrre materiali a matrice cellulare. L'esempio più diffuso di materiale artificiale a struttura cellulare è rappresentato dalle schiume polimeriche, le quali hanno già acquisito un ruolo di primo piano in molte applicazioni sia comuni che avanzate. Tuttavia dove siano richieste resistenza alle alte temperature, conduzione termica ed elettrica o rigidità strutturale, è necessario sostituire la natura della matrice della schiuma. Per questo motivo sono stati sviluppati materiali a morfologia cellulare a partire da leghe metalliche, che permettono di ovviare alle limitazioni

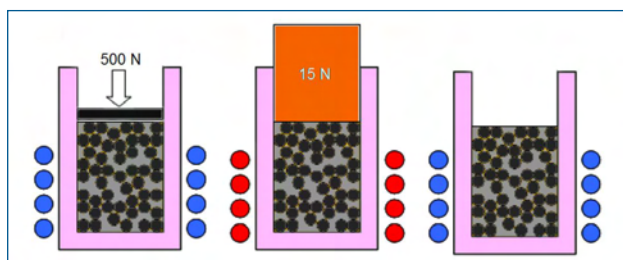
imposte dai materiali polimerici e non presentano i problemi di fragilità tipici dei materiali ceramici [1, 2, 3].

La diffusione di schiume metalliche è ancora ridotta e limitata quasi esclusivamente alle leghe leggere, quali leghe di alluminio e titanio, utilizzate principalmente in ambito aerospaziale. Le leghe ferrose invece sono ancora poco diffuse a causa delle difficoltà tecnologiche di produzione dovute alle temperature di processo. Esse però sono molto diffuse in ambito ingegneristico e hanno generalmente un ottimo rapporto tra prezzo e prestazioni.

Il recente processo produttivo proposto da Mapelli et al. [4, 5, 6] ha permesso di ottenere spugne in acciaio a struttura arborescente con densità relativa (rapporto tra la densità della spugna e quella del materiale *bulk*) di circa 0,6 e ha aperto la strada per lo sviluppo di processi semplici ed economici. La tecnica consiste nell'infiltrazione di metallo fuso in un precursore ceramico il quale, dopo la solidificazione, viene rimosso chimicamente ottenendo cavità interconnesse tra loro.

Le strutture cellulari dovute a questa tecnica dipendono dalla geometria del precursore ceramico che influenza anche le caratteristiche morfologiche quali la densità relativa e la dimensione delle cavità. Il precursore deve soddisfare essenzialmente tre requisiti per poter essere impiegato: deve resistere alle temperature di processo, non deve interagire con il metallo e deve essere di facile rimozione.

In questo contesto, un precursore sferico grazie alla sua geometria permette di avvicinarsi al massimo fattore di compattazione teorico il quale consente di impaccare il maggior numero di sfere all'interno di un dato volume. Questo si traduce, una volta ottenuta la spugna metallica, nel maggior numero di vuoti e quindi in una minore densità relativa del manufatto. L'infiltrazione del metallo fuso nel letto di particelle ceramiche consente così l'ottenimento della struttura cellulare come dimostrato da Castrodeza et



**Fig. 1 - Schematizzazione del processo produttivo**

*Fig. 1 - Process sketch*

al. [4] per le leghe di rame.

In questo studio si è messo a punto un processo che utilizza come precursore ceramico delle sfere di carburo di silicio (SiC) che permettono, una volta rimosse tramite lisciviazione chimica, di ottenere cavità sferiche interconnesse e densità relative dell'ordine di circa 0,3. [7, 8, 9]

Rispetto ai processi proposti in [5, 6, 9] questo lavoro si basa sulla metallurgia delle polveri anziché sull'infiltrazione da liquido per esplorare questa possibilità ovviando alle difficoltà operative riscontrabili lavorando con acciaio liquido. La metallurgia delle polveri ha inoltre il vantaggio di poter modificare le caratteristiche morfologiche della spugna variando il grado di sinterizzazione delle polveri stesse.

## PROCESSO PRODUTTIVO

Le sfere di carburo di silicio utilizzate come precursore sono caratterizzate da un diametro di circa 4 mm e sono state trattate termicamente a 900 °C per 30 minuti prima di eseguire il processo di produzione delle spugne. Questo trattamento preliminare permette l'ossidazione superficiale delle sfere stesse consentendo una maggior facilità lisciviazione. L'alterazione superficiale dovuta al trattamento termico non inficia i requisiti necessari per l'utilizzo del ceramico come precursore [1, 3, 9]. Le sfere sono state adagiate in un crogiolo di allumina messo in vibrazione per permettere il maggior impaccamento possibile. Si è venuto così a creare un letto di sfere ceramiche, le quali costituiranno le cavità finale della spugna metallica. L'impaccamento random di sfere perfette consente teoricamente di ottenere 0,625 del volume occupato dal materiale ceramico e il conseguente 0,375 di volume libero che verrà occupato dal metallo. [10]

La carica metallica, composta da polvere di acciaio 17Cr-MoV5-11 con granulometria media compresa tra 50 e 150  $\mu\text{m}$ , è stata versata nel crogiolo andando a riempire i vuoti tra le sfere (Fig. 1-a). L'agitazione meccanica ha permesso una maggior compattazione della polvere ottenendo il massimo riempimento. Al composto sfere-polvere è stata applicata una forza isostatica di 500N con lo scopo di compattare e polveri. Sulla superficie della carica è stato posizionato un grave refrattario (capace di esercitare una forza pari a 15 N) per evitare il galleggiamento delle sfere e il tutto è stato messo in un forno ad atmosfera controllata (Ar) alla temperatura di 1450 °C per 2 ore (Fig. 1-b). Al termine del riscaldamento il tutto è stato raffreddato in aria calma (Fig. 1-c).

Terminate le fasi di riscaldamento e di raffreddamento il campione è stato sottoposto ad una ricottura completa a 850 °C per facilitare la lavorazione alle macchine utensili al fine di ottenere una geometria cilindrica ( $\phi = 23 \text{ mm}$ ,  $h = 35 \text{ mm}$ ) ottimale per le prove di compressione (Fig 2-a). La lavorazione meccanica ha inoltre permesso l'eliminazione della pelle superficiale del campione che non avrebbe consentito la lisciviazione del riempitivo ceramico. Il campione è stato così immerso in una soluzione di HF al 50% mantenuta in agitazione e la conseguente eliminazione delle sfere di SiC ha rivelato l'effettiva architettura cellulare della spugna.

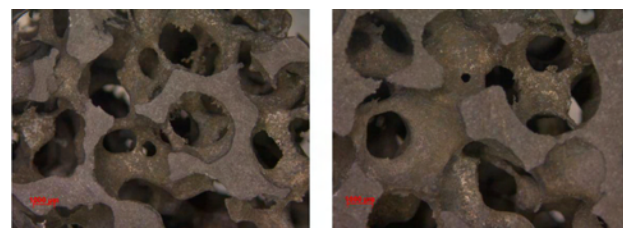


**Fig. 2 - Campione di spugna dopo tornitura (a) e dopo rimozione del riempitivo (b)**

*Fig. 2 - Sponge sample after turning (a) and after filler leaching (b)*

## CARATTERIZZAZIONE DELLA SPUGNA

La completa rimozione del riempitivo è stata verificata tramite analisi stereoscopica come mostrato nelle immagini di figura 3. Inoltre è stata analizzata la struttura cellulare del campione.



**Fig. 3 - Immagini tramite stereoscopia delle porosità del campione.**

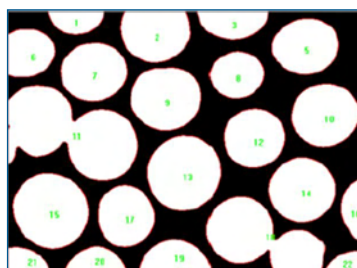
*Fig. 3 - Stereoscopic captions of sample porosities*

Come si può notare la struttura cellulare è caratterizzata da cavità sferiche interconnesse da pori macroscopici. I pori di interconnessione, che distinguono una schiuma da una spugna, sono necessari al fine di permettere l'eliminazione del ceramico durante la fase di produzione e permettono il passaggio di fluidi in determinate applicazioni funzionali.

La densità relativa della schiuma risulta pari a 0,3 calco-

**Fig. 4 – Rielaborazione grafica della spugna per la determinazione dei parametri morfologici**

Fig. 4 – Sponges image analysis to determine its morphological features

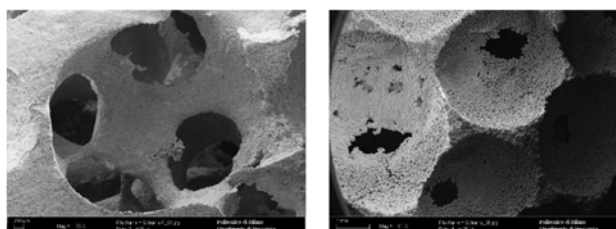


lata come rapporto tra la densità della spugna ( $2,34 \text{ g/cm}^3$ ) determinata di misure di volume e peso, e la densità del materiale *bulk* ( $7,8 \text{ g/cm}^3$ ) fornita dal produttore della polvere. Questo valore, indipendente dal materiale utilizzato, è diretta conseguenza dei fattori geometrici di impacchettamento delle sfere di carburo. Il valore si discosta da quello teorico di 0,37 essenzialmente per tre fattori: la geometria del riempitivo non è perfettamente sferica, la presenza di porosità intrinseche nel processo di sinterizzazione e la scarsa bagnabilità del ceramico che comporta una maggior tensione superficiale nell'acciaio che tende a discostarsi dalle sfere. Si precisa inoltre che la scarsa bagnabilità permette alle sfere di entrare in contatto e non essere ricoperte completamente dal metallo, condizione che non permetterebbe l'eliminazione del riempitivo.

Dopo un'accurata preparazione del campione (taglio, lucidatura e verniciatura) è stato possibile, tramite la rielaborazione delle immagini (Fig. 4), di determinare le caratteristiche morfologiche delle porosità [9].

Come si può notare, la connessione delle cavità viene confermata anche dalle indagini SEM. È interessante notare il differente grado di sinterizzazione dei legamenti. Dalle immagini si evince che in determinate zone il campione è giunto ad incipiente fusione (Fig. 5-a) mentre in altre zone è avvenuta la sinterizzazione che non comporta problematiche di integrità strutturale in quanto il materiale risulta compatto. Le porosità dovute alla sinterizzazione implicano una diminuzione di densità relativa e quindi maggior leggerezza del componente.

Tramite analisi ai raggi X è stato possibile determinare la composizione chimica della spugna riportata in tabella 1. La dimensione media delle cavità risulta essere pari a circa  $4,2 \pm 0,3 \text{ mm}$ , lo spessore dei legamenti è di  $0,39 \pm 0,15 \text{ mm}$ , il diametro dei pori di interconnessione risulta pari a circa  $1 \pm 0,3 \text{ mm}$  e il rapporto superficie su volume è pari a circa  $800 \text{ m}^2/\text{m}^3$ . Questi valori sono paragonabili a quelli



**Fig. 5 – Immagine SEM della spugna in acciaio 17CrMoV5-11**

Fig. 5 – SEM images of 17CrMoV5-11 steel sponge

ottenuti da Mapelli et al. [11] per spugne in ottone.

In figura 5 si riportano le immagini della spugna tramite microscopia a scansione elettronica SEM.

Come si può notare, la connessione delle cavità viene confermata anche dalle indagini SEM. È interessante notare il differente grado di sinterizzazione dei legamenti. Dalle immagini si evince che in determinate zone il campione è giunto ad incipiente fusione (Fig. 5-a) mentre in altre zone è avvenuta la sinterizzazione che non comporta problematiche di integrità strutturale in quanto il materiale risulta compatto. Le porosità dovute alla sinterizzazione implicano una diminuzione di densità relativa e quindi maggior leggerezza del componente.

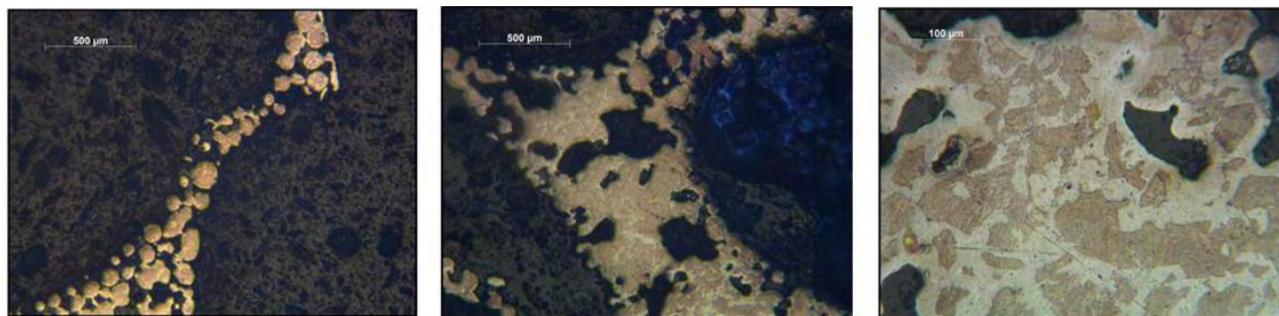
Tramite analisi ai raggi X è stato possibile determinare la composizione chimica della spugna riportata in tabella 1.

% wt.	C	Si	Mn	S	Cr	Mo	V
	0,19	0,5	0,7	0,02	1,35	0,95	0,22

**Tab. 1 – Analisi chimica del campione in 17CrMoV5-11**

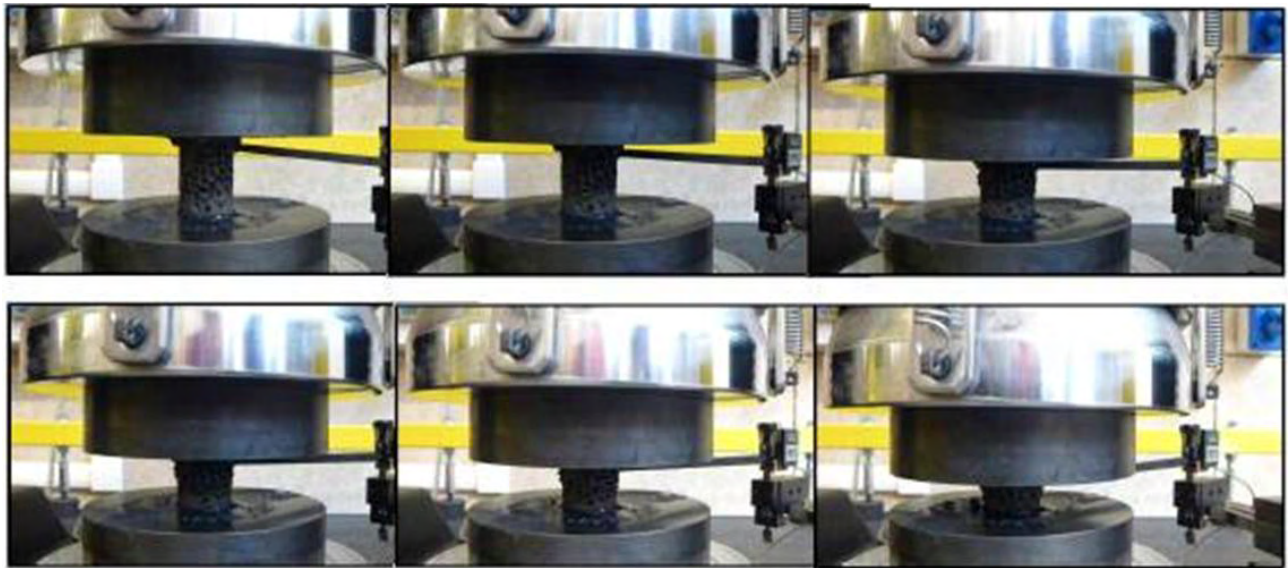
Tab. 1 – Chemical analysis of 17CrMoV5-11 sample

La composizione chimica risulta in linea con i valori dichiarati dal fornitore. Questo implica che il processo produttivo, l'interazione con il riempitivo ceramico e la lisciviazione in acido non hanno modificato la composizione chimica del materiale. L'analisi metallografica effettuata ha permesso di identificare le caratteristiche microstrutturali del campione. Si riportano in Figura 6 le metallografie prelevate dopo preparazione metallografica standard [12] e attacco acido in Nital 2% per circa 4 secondi.



**Fig. 6 – Analisi metallografica dei legamenti della spugna tramite microscopia ottica**

Fig. 6 – Ligaments metallographic analysis by optical microscopy



**Fig. 7 Prova di compressione mono-assiale sul provino di spugna 17CRMov5-11**

*Fig. 7 - Compression test on 17CRMov5-11 sponge sample*

La microstruttura osservata nelle aree di incipiente fusione è caratterizzata da una struttura bifasica composta da ferrite e perlite, microstruttura in accordo con il materiale in esame [13]. Si possono notare numerose porosità all'interno del legamento stesso, porosità dovute da un lato alla non completa fusione del materiale e dall'altro all'intrappolamento di gas che non ha potuto evacuare dalla massa fusa a causa della pressione metallo-statica.

Al fine di determinare le proprietà meccaniche e il comportamento cellulare della spugna, è stato eseguito un test di compressione con velocità di spostamento della traversa pari a 1 mm/min.

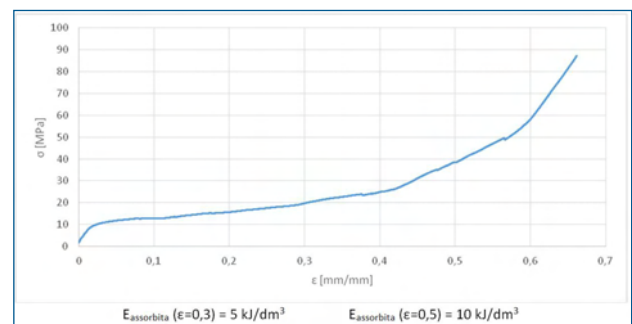
Durante la prova si è prestata particolare attenzione al comportamento del campione per capire il comportamento durante il cedimento della struttura e la tipologia di rottura dei legamenti metallici (Fig. 7).

È possibile notare che il collasso delle celle inizia nel centro del pezzo per poi concentrarsi verso le estremità. Si nota dalle immagini riportate come la deformazione sia prettamente plastica e non si verificano cedimenti fragili. Inoltre è possibile osservare una progressiva deformazione delle celle (per il collasso dei legamenti) fino all'occlusione dei pori. Il collasso della struttura avviene "layer by layer" con elevata deformazione totale, indice di ottimo comportamento plastico.

Il grafico sforzo-deformazione viene riportato in figura 8. È possibile notare che il comportamento a compressione è in accordo con quanto stimato in [1, 2, 3]. Si nota un primo tratto elastico a cui segue lo sforzo di plateau pari a circa 10 MPa. Il plateau, che risultata quasi orizzontale, è indice di un'elevata deformazione plastica a sforzo costante. In corrispondenza dello 0,45 mm/mm di deformazione (per uno sforzo pari a 30 MPa) il comportamento lineare della curva diventa esponenziale. In questo punto avviene il fenomeno della densificazione, ovvero il completo collasso della spugna permette ai diversi piani della struttura cel-

lulare di venire in contatto innalzando esponenzialmente il valore dello sforzo.

$$E_{\text{assorbita}} (\epsilon=0,3) = 5 \text{ kJ/dm}^3 \quad E_{\text{assorbita}} (\epsilon=0,5) = 10 \text{ kJ/dm}^3$$



**Fig. 8 - Curva sforzo-deformazione ricavata dalla prova di compressione**

*Fig. 8 - Strain-stress behavior of sponge compression test*

Il comportamento descritto è indice di ottime capacità di assorbimento dell'energia che, paragonate a quelle di una schiuma in alluminio o polimero, sono estremamente elevate pur trattandosi di un acciaio [14, 15]. Va inoltre sottolineato che lo stato ricotto del provino favorisce la deformabilità.

## CONCLUSIONI

A valle del processo produttivo e della caratterizzazione del materiale ottenuto, è possibile affermare che:

- il processo risulta efficace per la produzione di spugne in acciaio sia tramite sinterizzazione che tramite fusione delle polveri stesse;

- il riempitivo utilizzato è conforme ai requisiti necessari al suo utilizzo;
- le cavità risultano interconnesse permettendo la lisciviazione del riempitivo e il passaggio di fluidi per le applicazioni funzionali della spugna;
- i parametri morfologici sono in accordo con quelli rilevati in bibliografia per la stessa classe di spugne, in quanto dipendono esclusivamente dalla geometria del riempitivo;
- il processo non ha alterato la composizione chimica dell'acciaio e non ha comportato la formazione di costituenti strutturali non ottimali in relazione alla classe di acciaio utilizzato;
- il comportamento meccanico a compressione risulta adeguato per una spugna metallica mostrando un pronunciato plateau indice di un'elevata deformazione plastica.

## RINGRAZIAMENTI

Gli autori ringraziano L. Vinciguerra, C. Tromellini, G. Spanò, A. Albertinetti, M. Quattrocchio, L. Rovatti e S. Mario per il materiale e l'aiuto fornito.

## RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- 1] M. F. ASHBY, *Metal foams: a design guide*, Butterworth-Heinemann, New York (2000)
- 2] G. DAVIES and S. ZHEN, *Metallic foams: their production, properties and applications*. *Journal of Materials Science*, Vol. 18 (1983), page 1899-1911.
- 3] J. BANHART, *Manufacture, characterisation and application of cellular metals and metal foams*, *Progress in Materials Science*, Vol. 46 (2001), page 559-632.
- 4] E. M. CASTRODEZA, C. MAPELLI *Processing of brass open-cell foam by silica-gel beads replication*, *Journal of Materials Processing Technology*, Vol. 209 (2009), PAGE 4958-4962.
- 5] E. M. CASTRODEZA, A. GRUTTADAURIA, C. MAPELLI, D. MOMBELLI, *Processing and Characterization of Dual Phase Steel Foams Featured by Different Pore Distribution*, *Steel research international*, Vol. 82 (2011), page 918-925.
- 6] C. MAPELLI, E. M. CASTRODEZA, W. NICODEMI, A. GRUTTADAURIA AND D. MOMBELLI, *Micro-Structural characterization and mechanical behavior of duplex stainless steel 2205 (UNS32305) foams featured by different pore distribution*, "Duplex World 2010", by Arcelor Mittal e Stainless Steel World, France (2010).
- 7] G. CASTRO, S. R. NUTT, *Synthesis of syntactic steel foam using gravity-fed infiltration* *Materials Science and Engineering*, nr. 553(0) (2012), page 89-95.
- 8] G. CASTRO, S. R. NUTT, *Synthesis of syntactic steel foam using mechanical pressure infiltration*. *Materials Science and Engineering*, nr. 535 (0) (2012), page 274-280.
- 9] A. GRUTTADAURIA, *Metal sponges: production, characterization and application*, Phd. Thesis, Milano (2013).
- 10] H. M. JAEGER, S. R. NAGEL, *Physics of the granular state*. *Science*, nr. 255 (5051) (1992), page 1523-1531.
- 11] A. GRUTTADAURIA, E. M. CASTRODEZA, C. MAPELLI, D. MOMBELLI, *Mechanical Characterization of Brass Open-Cell Foams Featured by Different Density and Porosity*, "7th International Conference on Porous Metals and Metallic Foams", by MetFoam2011 Commitees, South Korea (2011).
- 12] *ASM Handbook - Vol. 9: Metallography and Microstructures*, ASM international, Materials Park, Ohio, (2004).
- 13] W. NICODEMI, *Acciai e leghe non ferrose*, Zanichelli, Milano (2008).
- 14] L. J. GIBSON, M. F. ASHBY, *Cellular solids: structure and properties*, (2009).
- 15] H. P. DEGISCHER, B. KRISZT, *Handbook of Cellular Metals*, Wiley-VCH (2002).