



UNIVERSITÀ POLITECNICA DELLE MARCHE

FACOLTA' DI INGEGNERIA

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Meccanica

**Uso della Bound Metal Deposition (BMD) per la
realizzazione di strutture reticolari auxetiche
in acciaio AISI 316L**

**Bound Metal Deposition (BMD) applied
to the production of an auxetic complex lattice structure
in AISI 316L**

Relatore:

Prof. Marcello Cabibbo

Tesi di Laurea di:

Chiara Patrignani

Correlatore:

Gatto Maria Laura

Anno Accademico 2021 / 2022

Sommario

1. Introduzione

- 1.1. Bound Metal Deposition (BMD)
- 1.2. Auxetic
- 1.3. AISI 316L
- 1.4. Riferimenti Bibliografici

2. Materiale e Procedure Sperimentali

- 2.1. Osservazione al Microscopio Ottico
- 2.2. Prova di Trazione
- 2.3. Microdurezza
- 2.4. Osservazione al SEM
- 2.5. Riferimenti Bibliografici

3. Risultati e Discussione

- 3.1. Difetti di Stampa
- 3.2. Geminati
- 3.3. Proprietà Meccaniche
- 3.4. Microdurezza
- 3.5. Osservazione al SEM
- 3.6. Riferimenti Bibliografici

4. Conclusioni

- 4.1. Riferimenti Bibliografici

5. Ringraziamenti

1. Introduzione

1.1. Bound Metal Deposition (BMD)

Negli ultimi anni, le tecnologie di Additive Manufacturing (AM) hanno rivoluzionato il modo di fabbricare i prodotti in molti settori industriali, come l'automotive, l'aeronautico e il biomedico. Esse permettono di produrre direttamente dai progetti CAD parti tridimensionali e di geometria complessa, anche con strutture interne complicate, che sarebbero impossibili da produrre con le tecniche convenzionali di manifattura sottrattiva [1].

Tradizionalmente le tecnologie AM sviluppate per i metalli sono basate sulla fusione selettiva di polvere attraverso varie sorgenti di energia o calore, aggiungendo iterativamente strati di materiale su quello fuso in precedenza. I metodi commercialmente più utilizzati sono la Powder Bed Fusion (PBF) e la Direct Energy Deposition (DED), che sono caratterizzati rispettivamente da un'elevata precisione e da una migliore velocità di produzione [2]. Di contro queste tecnologie usano equipaggiamenti costosi e soggetti a severe norme di sicurezza, in quanto utilizzano pericolose sorgenti di energia, come il laser. Inoltre, la fusione localizzata e la rapida solidificazione inducono tensioni residue che devono essere eliminate con dei trattamenti successivi [1]. Per risolvere questi problemi, negli ultimi anni sono stati sviluppati metodi AM basati sull'estrusione, che uniscono i principi della tecnica Fused Deposition Modelling (FDM), utilizzata per la produzione di parti polimeriche o in composito, e della Metal Injection Molding (MIM), che utilizza come materiale una miscela di polvere di metallo e resina termoplastica. Questi metodi rappresentano una valida alternativa, in quanto richiedono un investimento iniziale nelle attrezzature minore e non si utilizzano polveri libere di metallo e laser, risultando più sicure per gli operatori. Lo svantaggio è che richiedono un tempo per fabbricare le parti solide maggiore a causa dei numerosi passaggi necessari per la produzione, simili a quelli della tecnica MIM [3]. I processi sono stati lanciati sul mercato da due aziende americane: il processo brevettato da Desktop Metal si chiama Bound Metal Deposition (BMD), mentre Markforged Inc. ha chiamato il suo processo Atomic Diffusion Additive Manufacturing (ADAM) [4].

Il processo produttivo della Bound Metal Deposition (BMD) inizia caricando il file CAD dell'oggetto progettato nel software di fabbricazione "Fabricate" tramite il Cloud, dove in seguito si determinano i parametri di processo.

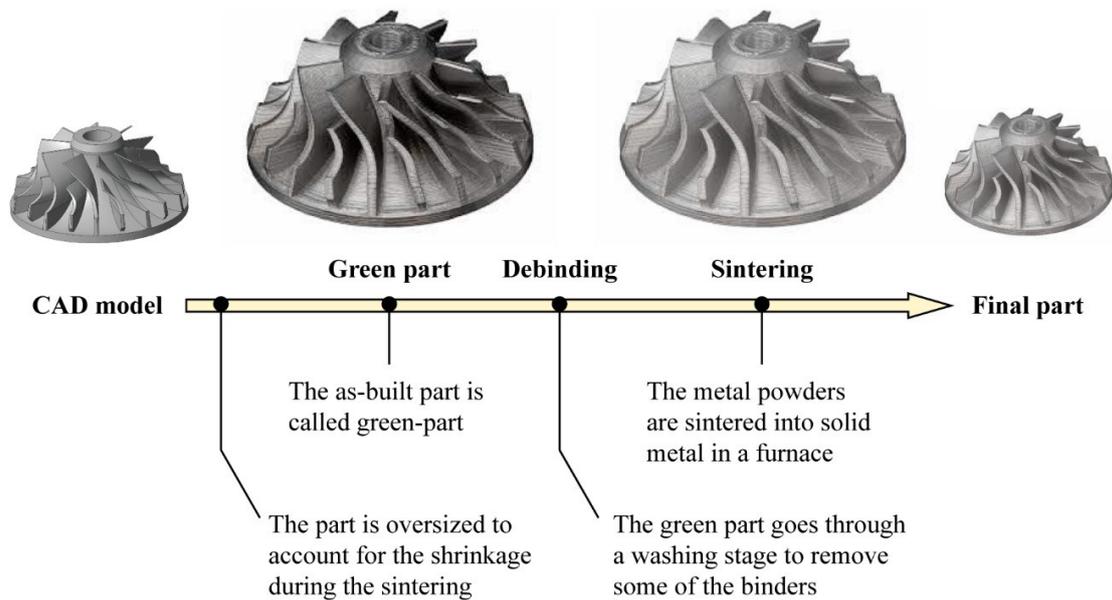


Figura 1.1: Fasi del processo di Bound Metal Deposition (BMD)

La produzione può essere suddivisa in quattro fasi:

- *Printing*: il file CAD è inviato alla Printing Unit, in cui delle cartucce composte da polvere metallica legata da un polimero termoplastico e cera, alimentano un'unità che ammorbidisce la resina per estruderla facilmente. Il materiale viene spinto con un pistone attraverso un estrusore e viene depositato stato su strato sul *build plate* seguendo il modello CAD. La parte così prodotta è chiamata "green part";
- *Debinding*: la parte è sottoposta ad una operazione di rimozione del legante (dal 30 al 70%), utilizzando prima utilizzando un solvente (Solvent Debinding) e poi con un trattamento termico direttamente nella fornace (Thermal Debinding); il legante rimanente aiuta a mantenere la forma della parte. Si crea una "struttura a pori aperti" pronta per la successiva fase di sinterizzazione;
- *Sintering*: la parte viene posta in una fornace dove subisce il ciclo termico mostrato in Figura 1.2. Inizialmente è riscaldata per rimuovere il legante rimante (Thermal Debinding), poi avviene la sinterizzazione vera e propria in cui la parte è riscaldata ad una temperatura prossima a quella di fusione e la densità del materiale aumenta fino al 96-99.8%, ottenendo una parte metallica solida. Infine, il prodotto è raffreddato in gas inerte (Argon ed Elio);



Figura 1.2: Ciclo termico in fornace [7]

- *Post Processing*: può consistere in lavorazioni o lucidatura per ottenere una migliore finitura superficiale oppure in trattamenti termici per migliorare le proprietà meccaniche del materiale.



Figura 1.3: Printer e Furnace Studio System 2

A causa della presenza del legante e della fase di sinterizzazione, la parte progettata deve essere sovradimensionata: infatti, a seconda del materiale, la parte può restringersi di circa il 17-22%. Nel sistema è incluso un secondo estrusore che deposita uno strato di materiale ceramico

all'interfaccia tra i supporti e la parte. Lo strato di ceramico non si lega al metallo durante la sinterizzazione, facilitando la rimozione dei supporti.

La BMD può essere applicata a qualsiasi polvere sinterizzabile che può essere miscelata in un mezzo termoplastico. Ciò include leghe metalliche rilevanti per l'industria come acciai inossidabili (AISI 316L), acciai per utensili e altri metalli che sono difficili da lavorare con altre tecniche AM come metalli refrattari, carburi cementati e ceramiche.

La tecnologia BMD è caratterizzata da alcuni vantaggi e svantaggi:

- Il costo di produzione delle parti è circa il 60% inferiore, a quello di parti simili con il sistema PBF;
- È una tecnologia più sicura;
- Si pensa che il prodotto finale sia caratterizzato da migliore microstruttura e tensioni residue basse (o nulle) rispetto a parti simili prodotte con altre tecnologie, in quanto il processo di sinterizzazione avviene dopo che la parte è prodotta con la geometria finale;
- È necessario controllare i parametri di processo per minimizzare i difetti, che possono portare a performance meccaniche inadeguate.

1.2. Auxetic

I materiali con coefficiente di Poisson negativo sono stati osservati per la prima volta da Love nel 1892, sotto forma di un singolo cristallo di pirite con rapporto di Poisson $-0,14$. Il termine "auxetico" è stato coniato nel 1991 da Evans e deriva dalla parola greca "auxetikos" che significa "ciò che tende ad aumentare": il coefficiente di Poisson negativo provoca un'espansione durante un carico di trazione ed una contrazione durante la compressione [8], [9].

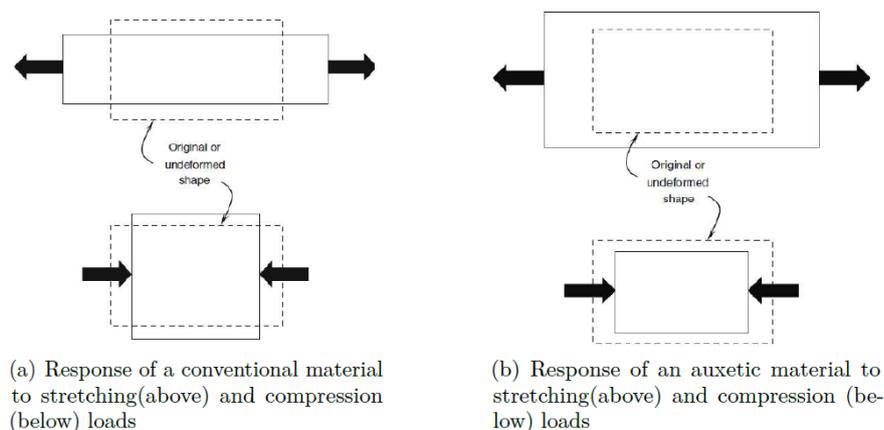


Figura 1.4: Meccanismo di deformazione di un materiale (a) convenzionale e (b) auxetico

I materiali auxetici sono caratterizzati da eccellenti proprietà meccaniche, elettromagnetiche e acustiche. Le proprietà meccaniche includono aumento del modulo di taglio, superiore resistenza all'indentazione, migliore tenacità alla frattura, maggiore capacità di assorbimento dell'energia. Oltre alle proprietà meccaniche, le strutture auxetiche possiedono anche una maggior capacità di assorbimento dielettrico e acustico rispetto ai materiali convenzionali. Grazie a queste eccellenti proprietà, i materiali auxetici hanno un grande potenziale per molti campi di applicazione, quali l'aerospaziale, l'automobilistico, la sicurezza, il biomedicale e i sensori [10]. Di recente c'è stata una rapida crescita d'interesse per le strutture auxetiche, in particolare per le loro applicazioni nell'ingegneria civile, ad esempio come elementi di smorzamento per la protezione sismica e come materiali da costruzione tolleranti al danno [8].

Negli anni sono stati dedicati molti sforzi alla ricerca di nuove strutture auxetiche. Dopo la prima schiuma auxetica artificiale stocastica fabbricata da Lakes, sono stati proposti e studiati una serie di strutture e modelli geometrici auxetici non-stocastici classificabili in 2D e 3D. Nella fase iniziale sono stati fabbricati e studiati con successo i modelli auxetici 2D, tra i più importanti ci sono le strutture esagonali a nido d'ape rientrante (re-entrant honeycomb, in cui la geometria rientrante si forma invertendo le struts diagonali verso l'interno), a freccia e chirale [8].

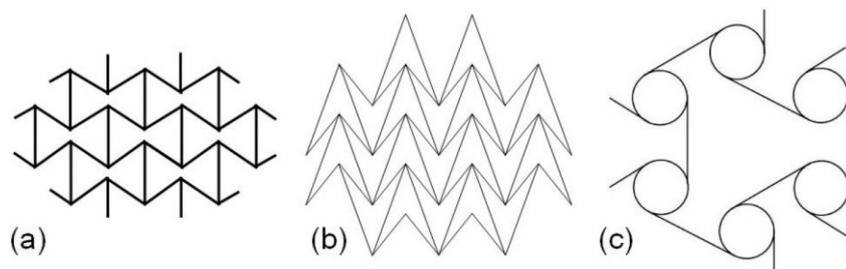


Figura 1.5: Strutture auxetiche a 2 dimensioni: (a) esagonale rientrante, (b) a freccia, (c) chirale

Produrre strutture auxetiche 3D in metallo, invece, è stata una sfida. Inizialmente, Choi e Lakes hanno trasformato schiume metalliche convenzionali in schiume auxetiche con struttura 3D rientrante utilizzando un processo di compressione ed espansione termica, anche se questo ha fornito un controllo limitato sulle proprietà dimensionali e meccaniche della struttura. Con lo sviluppo di tecnologie di produzione additiva, sono state proposte e studiate diverse strutture 3D, la maggior parte delle quali derivano da strutture auxetiche 2D. Tra le più importanti, figura la struttura cellulare auxetica rientrante, che deriva dalla struttura esagonale a nido d'ape 2D rientrante estendendo la struttura nella direzione Y e X, come indicato in Fig. 1.6(c)).

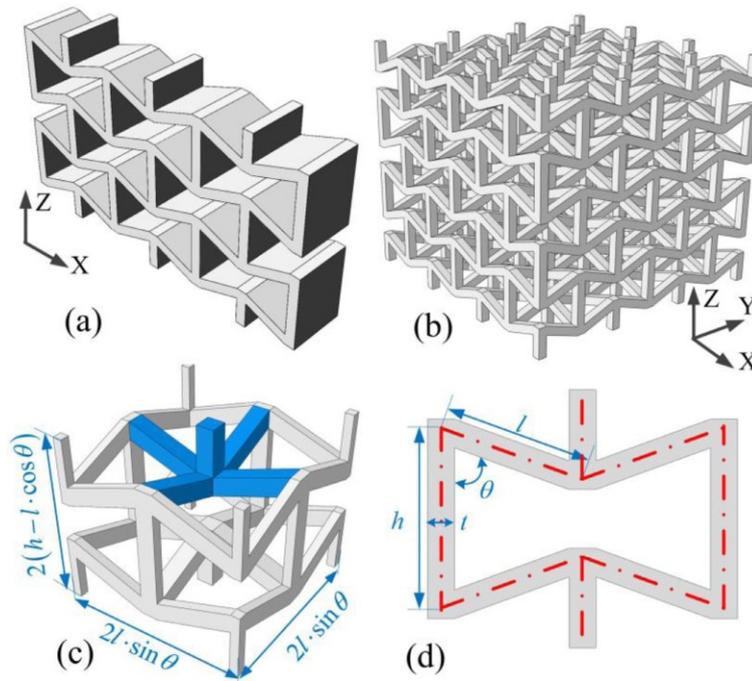


Figura 1.6: (a) struttura auxetica 2D rientrante; (b) struttura auxetica 3D rientrante; (c) dimensioni della struttura 3D rientrante; (d) parametri geometrici della cella auxetica

La geometria della struttura con cella unitaria di tipo auxetic può essere descritta da quattro parametri di progetto: la lunghezza delle strut verticali (h), la lunghezza delle struts rientranti (l), l'angolo di rientro tra la strut verticale e obliqua (θ) e lo spessore delle struts (t), come mostrato in Fig. 1.6(d) [10].

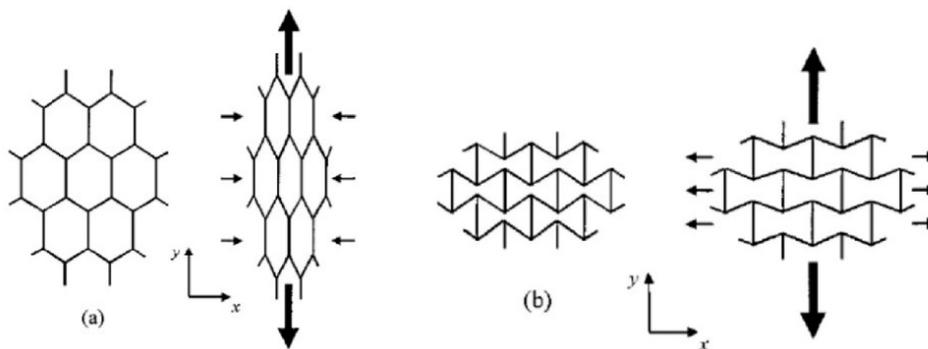


Figura 1.7: (a) Struttura a nido d'ape e (b) auxetica

Come è possibile notare dalla Figura 1.7, la struttura a nido d'ape mostra un tipico comportamento a deformazione, mentre se le struts nelle celle sono rientranti la struttura si comporta come un materiale auxetico ed è quindi evidente che l'orientazione delle struts determina l'auxeticità dell'intera struttura [11].

Per i materiali a struttura cellulare è di fondamentale importanza definire le proprietà meccaniche, che risultano essere una combinazione della disposizione geometrica delle celle e delle proprietà del materiale scelto per costruirlo. Per caratterizzare il materiale immaginiamo di condurre test di compressione e valutiamo le proprietà meccaniche nel piano in condizione di deformazione lineare elastica. Secondo Gibson e Ashby [12], la risposta lineare elastica delle strutture a nido d'ape, è causata principalmente dalla flessione delle struts inclinate ed è possibile trascurare la deformazione a taglio e la trazione o compressione assiale delle struts e supponendo che le deformazioni siano sufficientemente piccole da non verificarsi cambiamenti grossolani nella geometria.

Per i solidi cellulari è possibile assumere l'esistenza di tre piani di simmetria perpendicolari, ottenendo un materiale ortotropo. Di conseguenza la relazione tra sforzo e deformazione può essere espressa come segue:

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \gamma_{12} \\ \gamma_{23} \\ \gamma_{13} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{E_1} & \frac{\nu_{21}}{E_2} & \frac{\nu_{31}}{E_3} & 0 & 0 & 0 \\ \frac{\nu_{12}}{E_1} & \frac{1}{E_2} & \frac{\nu_{32}}{E_3} & 0 & 0 & 0 \\ \frac{\nu_{13}}{E_1} & \frac{\nu_{23}}{E_2} & \frac{1}{E_3} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \frac{1}{G_{23}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{G_{13}} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{G_{12}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \tau_{12} \\ \tau_{23} \\ \tau_{13} \end{bmatrix} \quad (1.1)$$

dove: ε è la deformazione assiale, γ è lo scorrimento angolare, σ è la tensione normale, τ è la tensione tangenziale, ν è il coefficiente di Poisson, E è il modulo di Young e G è il modulo di rigidezza a taglio nelle tre direzioni dello spazio. Le strutture reticolari 2D sono rappresentate da 4 costanti elastiche indipendenti, misurate da due moduli di Young (longitudinale E_1 e trasversale E_2), e i coefficienti di Poisson ν_{12} o ν_{21} . Questi sono legati dalla relazione:

$$\frac{\nu_{12}}{E_1} = \frac{\nu_{21}}{E_2} \quad (1.2)$$

Gibson e Ashby hanno ricavato e verificato espressioni analitiche per il calcolo delle proprietà elastiche nel piano, sottoponendo il reticolo esagonale ad uno sforzo di compressione σ_1 , in

direzione X_1 . Si può notare come queste siano correlate alle proprietà del materiale e alla forma della cella unitaria:

$$E_1 = E_s \left(\frac{t}{l}\right)^3 \frac{\cos \theta}{\left(\frac{h}{l} + \sin \theta\right) \sin^2 \theta} \quad (1.3)$$

$$E_2 = E_s \left(\frac{t}{l}\right)^3 \frac{\left(\frac{h}{l} + \sin \theta\right)}{\cos^3 \theta} \quad (1.4)$$

$$\nu_{12} = \frac{\cos^2 \theta}{\left(\frac{h}{l} + \sin \theta\right) \sin \theta} \quad (1.5)$$

$$\nu_{21} = \frac{\left(\frac{h}{l} + \sin \theta\right) \sin \theta}{\cos^2 \theta} \quad (1.6)$$

dove: E_1 e E_2 sono rispettivamente il modulo elastico longitudinale e trasversale, ν_{12} e ν_{21} sono i coefficienti di Poisson, E_s è il modulo di Young del materiale, h è la lunghezza delle strut verticali, l è la lunghezza delle struts rientranti, θ è l'angolo di rientro tra la strut verticale e obliqua e t è lo spessore delle struts.

È stato dimostrato che queste relazioni possono essere usate per le celle di tipo auxetic esagonali rientranti, ponendo l'angolo θ negativo nelle equazioni [14].

1.3. AISI 316L

Gli acciai inossidabili austenitici sono gli acciai inox più versatili e comuni presenti sul mercato. Essi sono caratterizzati dalla presenza, oltre che del Cromo, anche di Nichel e altri metalli preziosi quali Molibdeno e Titanio. Questo fa sì che il loro prezzo sia più variabile e più alto rispetto al prezzo degli acciai inossidabili ferritici. Gli acciai austenitici hanno struttura cristallina cubica a facce centrate (FCC); Nichel e Cromo sono presenti nella matrice sotto forma di atomi sostituzionali, cioè sostituiscono gli atomi di ferro nei vertici del reticolo cristallino.

In particolare, in questo lavoro, si utilizzerà l'acciaio inossidabile austenitico AISI 316L, un acciaio con basso tenore di carbonio ($C_{\max} \leq 0.03\%$), Cromo fino al 18%, Nichel fino al 14% e 2-3% di Molibdeno.

	C	Mn	Si	Cr	Ni	P	Mo	Altro
SIDERMARIOTTI s.r.l. [15]	0.03	2.0	1.0	16.5-18.5	8-13	0.04	2-2.25	N<0.11
Desktop Metal [16]	0.03	2.0	1.0	16-18	10-14	-	2-3	-

Tabella 1.1: Composizione chimica (valore massimo) dell'AISI 316L

	<i>UTS [MPa]</i>	<i>YS [MPa]</i>	<i>Allungamento [%]</i>	<i>Durezza [HRB]</i>	<i>Densità (teorica)</i>
<i>Standard</i>	ASTM E8M	ASTM E8M	ASTM E8M	ASTM E18	ASTM B311
Studio System 2 (As-Sintered)	533	169	66	66	97%
MIM-MPIF 35 Min (As-Sintered)	450	140	40	67 (typ)	95%
Wrought	425	170	40	95 (max)	100%

Tabella 1.2: Proprietà meccaniche AISI 316L [16]

La composizione chimica ha una notevole influenza sulle proprietà meccaniche, chimiche e sulla resistenza alla corrosione:

- Cromo: è l'elemento in lega che rende gli acciai "inossidabili" perché favorisce la formazione di un film passivante che riveste e protegge la superficie;
- Nichel: favorisce la formazione e la stabilizzazione dell'austenite;
- Molibdeno: favorisce la formazione di carburi di molibdeno che migliorano la resistenza alla vaiolatura e la resistenza alla corrosione;
- Carbonio: il basso tenore di carbonio evita la precipitazione di carburi di cromo ($Cr_{23}C_6$), che tendono ad accumularsi sul bordo di grano austenitico. Inoltre, si evita anche il fenomeno della "sensibilizzazione", ossia la formazione lungo il bordo di grano di una regione con tenore di cromo inferiore rispetto al grano.

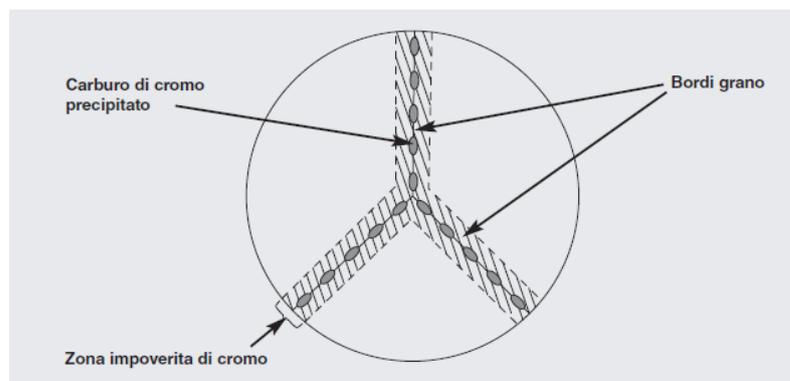


Figura 1.8: Rappresentazione schematica dei bordi di grano sensibilizzati in un acciaio inossidabile austenitico

Gli acciai AISI 316L sono caratterizzati da:

- Ottima resistenza alla corrosione generalizzata, grazie alla presenza di uno strato uniforme di film passivante sulla superficie;
- Ottima resistenza alla vaiolatura e alla corrosione intercristallina in ambienti ricchi di cloruri (ambiente marino) grazie alla formazione dei carburi di molibdeno che sostituiscono i carburi di cromo e riducono il fenomeno della “sensibilizzazione”;
- Facilità di ripulitura e ottimo coefficiente igienico;
- Eccellenti caratteristiche di formabilità tramite laminazione a caldo, forgiatura ed estrusione;
- Elevata duttilità a temperatura ambiente ed eccellente formabilità a freddo;
- Buona saldabilità: grazie agli elementi in lega si evita la corrosione nella zona saldata;
- Utilizzabile a temperature criogeniche (He liquido).

L’unico trattamento termico che gli acciai AISI 316L possono subire è la solubilizzazione, che viene eseguita riscaldando il materiale a circa 1050°C per dissolvere eventuali fasi secondarie precipitate durante le lavorazioni a caldo o durante la saldatura e per favorire la diffusione omogenea del carbonio all’interno del grano. Il raffreddamento deve essere rapido per evitare la formazione dei carburi di cromo e tipicamente viene eseguita in aria o con getti d’acqua. Inoltre, la solubilizzazione elimina gli effetti dell’incrudimento dovuto alle lavorazioni a freddo e riduce le tensioni residue.

Grazie alle eccellenti proprietà meccaniche, gli acciai austenitici sono adatti a un’ampia gamma di applicazioni in molteplici settori, come nel settore automotive, aerospaziale e navale, nel settore petrolchimico, nell’edilizia e nell’architettura, nei prodotti elettromedicali e sanitari, nei prodotti per la cucina, in pompe, valvole, serbatoi e autoclavi industriali.

Queste proprietà hanno caratterizzato anche il crescente interesse nella produzione tramite tecnologie di Additive Manufacturing (AM), che permette di ridurre lo spreco del costoso materiale di partenza e il numero di lavorazioni nelle fasi successive.

Una caratteristica tipica della microstruttura dei metalli FCC con Energia del Difetto di Impilaggio (Stacking Fault Energy, SFE) bassa o moderata, come l'AISI 316L, è la formazione di geminati. I geminati (in inglese twins) sono uno dei difetti di superficie. Si tratta di un caso speciale di confine di grano e sono determinati da una rotazione dei piani atomici: una parte del reticolo subisce una rotazione costante rispetto un piano di simmetria orizzontale che determina una simmetria speculare fra le porzioni di reticolo. La regione fra una coppia di confini di geminato si definisce twin (geminato) [20], [21].

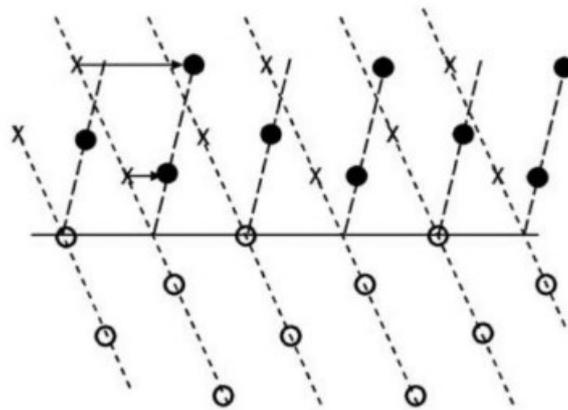


Figura 1.9: Formazione dei geminati

La formazione del geminato è dovuta ad uno scorrimento di atomi rispetto alla loro posizione di equilibrio; tale spostamento può avvenire sia durante la deformazione plastica (deformation twins) che durante il trattamento termico di determinati materiali (annealing twins). Gli annealing twins si formano durante il raffreddamento a causa di un cambiamento nel sistema cristallino e sono tipici dei cristalli FCC; i deformation twins si formano come risultato di uno stress nel cristallo dopo che lo stesso si è formato e si trovano soprattutto nei cristalli HCP [21], [22].

Negli acciai inossidabili austenitici durante la deformazione plastica competono due meccanismi: lo scorrimento delle dislocazioni e la geminazione. Allo stesso tempo, la deformazione è influenzata anche dalle proprietà intrinseche dell'acciaio (come l'orientazione e la dimensione dei grani e l'energia del difetto di impilaggio) e da condizioni esterne (come livello di deformazione, velocità di formazione e temperatura). Gli stadi iniziali della deformazione sono dominati dallo scorrimento; al diminuire della SFE la distanza che separa

le dislocazioni parziali aumenta, si formano difetti di impilaggio e il cross-slip è impedito, perciò la geminazione è favorita e domina la deformazione [23]. La formazione dei geminati offre molte barriere al movimento delle dislocazioni e riduce il cammino libero medio delle dislocazioni (dislocation mean free path), risultando in un aumento della velocità di incrudimento e della resistenza, sacrificando la duttilità [24]. All'aumentare della deformazione, a causa dell'interazione tra i geminati si attivano più sistemi di geminazione (i geminati sono di diverse dimensioni e in diverse direzioni) [23]. In particolare, i deformation twins non aumentano il loro spessore all'aumentare della deformazione, ma la crescita della frazione in volume di geminati nel grano ha luogo a causa della nucleazione di nuovi deformation twins [25].

È possibile calcolare la frazione in volume di geminati F all'interno dei grani, prima e dopo la deformazione di trazione, con l'equazione di Fullman noti spessore medio dei geminati (average twin thickness, e) e spaziatura media dei geminati (mean twin spacing, t) [26]:

$$F = \frac{2e}{t + 2e} \quad (1.7)$$

È possibile sviluppare un modello per valutare gli effetti dell'evoluzione delle dislocazioni e dei geminati sulle proprietà meccaniche dell'acciaio. La resistenza totale è data dalla somma di vari contributi [26], [27]:

$$\sigma = \sigma_0 + \sigma_f + \sigma_{GB} + \sigma_{TB} \quad (1.8)$$

dove:

σ_0 = è la resistenza intrinseca del reticolo dovuta alla soluzione solida che dipende solo dalla composizione chimica,

σ_f = è il contributo di rafforzamento dovuto all'interazione tra dislocazioni (incrudimento),

σ_{GB} = è il contributo dovuto ai bordi di grano,

σ_{TB} = è il contributo dato dai bordi di geminato.

L'effetto di incrudimento dato dalle dislocazioni, può essere valutato con l'equazione di Taylor:

$$\sigma_f = \alpha M G b \sqrt{\rho} \quad (1.9)$$

dove: M è il fattore di Taylor, α è una costante di interazione tra le dislocazioni, G il modulo di taglio, b il modulo del vettore di Burgers e ρ la densità di dislocazioni.

L'effetto di incrudimento dato dai bordi di grano è ben descritto dall'equazione di Hall-Petch:

$$\sigma_{GB} = \frac{K_{GB}}{\sqrt{d}} \quad (1.10)$$

dove: d è la dimensione media dei grani e K_{GB} una costante.

L'effetto di rafforzamento dato dai bordi di geminato, che sono considerati simili ai bordi di grano, può essere valutato estendendo la relazione di Hall-Petch [27]:

$$\sigma_{TB} = \frac{K_{TB}}{\sqrt{t}} \quad (1.11)$$

dove: t è la spaziatura media dei geminati e K_{TB} una costante.

1.4. Riferimenti Bibliografici

[1] Maitane Gabilondo, Xabier Cearsolo, Mario Arrue and Francisco Castro. “*Influence of Build Orientation, Chamber Temperature and Infill Pattern on Mechanical Properties of 316L Parts Manufactured by Bound Metal Deposition*”. *Materials*, 2022, 15, 1183

[2] F. Bjørheim and I. M. La Torraca Lopez “*Tension testing of additively manufactured specimens of 17-4 PH processed by Bound Metal Deposition*”. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 2021, 1201, 012037

[3] Gurminder Singh, Jean-Michel Missiaen, Didier Bouvard, Jean-Marc Chaix. “*Additive manufacturing of 17-4 PH steel using metal injection molding feedstock: Analysis of 3D extrusion printing, debinding and sintering*”. *Additive Manufacturing*, Elsevier, 2021, 47, pp.102287

[4] Manuela Galati and Paolo Minetola. “*Analysis of Density, Roughness, and Accuracy of the Atomic Diffusion Additive Manufacturing (ADAM) Process for Metal Parts*”. *Materials*, 2019, 12, 4122

[5] <https://www.desktopmetal.com/resources/deep-dive-bmd>

[6] <https://learn.desktopmetal.com/studiosystem>

[7] <https://www.desktopmetal.com/resources/sintering-101#:~:text=Desktop%20Metal%20Sintering%20Solutions&text=Desktop%20Metal%20furnaces%20have%20a,%20wide%20variety%20of%20materials.>

[8] Sibi Maran, Iain G. Masters and Gregory J. Gibbons. “*Additive Manufacture of 3D Auxetic Structures by Laser Powder Bed Fusion—Design Influence on Manufacturing Accuracy and Mechanical Properties*”. Applied Sciences, 2020, 10, 7738

[9] L. Delcuse, S. Bahi, U. Gunpath, A. Rusinek, P. Wood, M.H. Miguelez. “*Effect of powder bed fusion laser melting process parameters, build orientation and strut thickness on porosity, accuracy and tensile properties of an auxetic structure in IN718 alloy*”. Additive Manufacturing, Elsevier, 2020, 36, 101339

[10] Xin-Tao Wang, Bing Wang, Xiao-Wen Li, Li Ma. “*Mechanical properties of 3D re-entrant auxetic cellular structures*”. International Journal of Mechanical Sciences, Elsevier, 2017, 131–132, pp. 396–407

[11] Davide Pellizzi. “*Modeling of an auxetic lattice structure fabricated through Additive Manufacturing*”. Politecnico di Torino, University of Bristol, 2019-2020

[12] L. J. Gibson, M. F. Ashby, G. S. Schajer and C. I. Robertson. “*The mechanics of two-dimensional cellular materials*”. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, Jul. 8, 1982, Vol. 382, No. 1782 (Jul. 8, 1982), pp. 25-42

[13] https://ocw.mit.edu/courses/3-054-cellular-solids-structure-properties-and-applications-spring-2015/resources/mit3_054s15_14_honey_trans/

[14] Aniket Ingrole, Ayou Hao, Richard Liang. “*Design and modeling of auxetic and hybrid honeycomb structures for in-plane property enhancement*”. Materials and Design, Elsevier, 2017, 117, pp. 72–83

[15] <https://www.sidermariotti.it/acciaio-inox/austenitici/>

[16] Desktop Metal, Material Data Sheet 316L v.2 Stainless Steel

[17] https://www.imoa.info/download_files/stainless-steel/Austenitics_Italian.pdf

[18] https://it.wikipedia.org/wiki/Acciaio_inossidabile#Acciai_inossidabili_austenitici

[19] Abdollah Saboori, Alberta Aversa, Giulio Marchese, Sara Biamino, Mariangela Lombardi and Paolo Fino. “*Microstructure and Mechanical Properties of AISI 316L Produced by Directed Energy Deposition-Based Additive Manufacturing: A Review*”. Applied Sciences, 2020, 10, 3310

[20] Prof. Stefano Spigarelli. *Appunti di “Metallurgia Meccanica”*

[21] Stefano Spigarelli. “*Metallurgia Meccanica*”. Società Editrice Esculapio, 2018, pp. 51-52

[22] <https://www.differencebetween.com/what-is-the-difference-between-annealing-twins-and-deformation-twins/#:~:text=The%20key%20difference%20between%20annealing,after%20the%20crystal%20has%20formed>

[23] S.J. Wang, T. Jozaghi, I. Karaman, R. Arroyave, Y.I. Chumlyakov. “*Hierarchical evolution and thermal stability of microstructure with deformation twins in 316 stainless steel*”. Materials Science & Engineering A, Elsevier, 2017, 694, pp. 121–131

[24] Ehab El-Danaf, Surya R. Kalidindi, Roger D. Doherty. “*Influence of Grain Size and Stacking-Fault Energy on Deformation Twinning in Fcc Metals*”. Metallurgical and Materials Transactions A, May 1999, VOLUME 30A, 1223

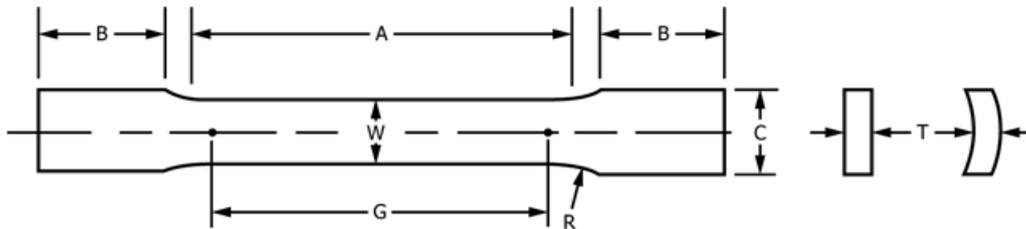
[25] Javier Gil Sevillano. “*An alternative model for the strain hardening of FCC alloys that twin, validated for twinning-induced plasticity steel*”. Scripta Materialia, 2009, 60, pp. 336–339

[26] P. Zhou, Z.Y. Liang, R.D. Liu, M.X. Huang. “*Evolution of dislocations and twins in a strong and ductile nanotwinned steel*”. Acta Materialia, 2016, 111, pp. 96-107

[27] Z.Y. Liang, Y.Z. Li, M.X. Huang. “*The respective hardening contributions of dislocations and twins to the flow stress of a twinning-induced plasticity steel*”. Scripta Materialia, 2016, 112, pp. 28–31

2. Materiale e Procedure Sperimentali

Utilizzando la Bound Metal Deposition (BMD) sono stati realizzati provini per prova di trazione con tratto utile in struttura reticolare e cella di tipo auxetic, secondo la normativa ASTM E8/E8M “Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials” [1].



	Dimensions		
	Specimen 1	Specimen 2	Specimen 3
	mm [in.]	mm [in.]	mm [in.]
G —Gauge length	50.0 ± 0.1 [2.000 \pm 0.005]	50.0 ± 0.1 [2.000 \pm 0.005]	200.0 ± 0.2 [8.00 \pm 0.01]
W —Width (Note 1)	12.5 ± 0.2 [0.500 \pm 0.010]	40.0 ± 2.0 [1.5 \pm 0.125-0.25]	40.0 ± 0.2 [1.5 \pm 0.125,-0.25]
T —Thickness	measured thickness of specimen		
R —Radius of fillet, min	12.5 [0.5]	25 [1]	25 [1]
A —Length of reduced parallel section, min	60 [2.25]	60 [2.25]	230 [9]
B —Length of grip section, min (Note 2)	75 [3]	75 [3]	75 [3]
C —Width of grip section, approximate (Note 3)	20 [0.75]	50 [2]	50 [2]

	Dimensions			
	Specimen 4	Specimen 5	Specimen 6	Specimen 7
	mm [in.]	mm [in.]	mm [in.]	mm [in.]
G —Gauge length	50.0 ± 0.1 [2.000 \pm 0.005]	100.0 ± 0.1 [4.000 \pm 0.005]	50.0 ± 0.1 [2.000 \pm 0.005]	100.0 ± 0.1 [4.000 \pm 0.005]
W —Width (Note 1)	20.0 ± 0.7 [0.750 \pm 0.031]	20.0 ± 0.7 [0.750 \pm 0.031]	25.0 ± 1.5 [1.000 \pm 0.062]	25.0 ± 1.5 [1.000 \pm 0.062]
T —Thickness	measured thickness of specimen			
R —Radius of fillet, min	25 [1]	25 [1]	25 [1]	25 [1]
A —Length of reduced parallel section, min	60 [2.25]	120 [4.5]	60 [2.25]	120 [4.5]
B —Length of grip section, min (Note 2)	75 [3]	75 [3]	75 [3]	75 [3]
C —Width of grip section, approximate (Note 3)	25 [1]	25 [1]	40 [1.5]	40 [1.5]

Figura 2.1: Dimensione dei provini piani per prova di trazione secondo la ASTM E8/E8M

I provini realizzati sono il tipo “Specimen 2”, in cui la lunghezza del tratto utile è di 50 mm e la lunghezza totale è 240 mm.

Il tratto utile del provino è caratterizzato da diverse combinazioni dei parametri geometrici della cella “auxetic” e identificati da due diversi codici, mostrati nella Tabella 2.1.

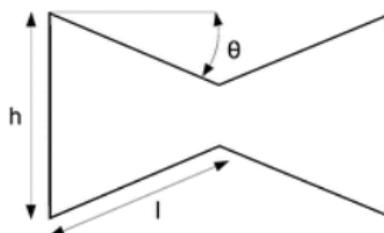


Figura 2.2: Cella di tipo “Auxetic”

Provino	t (mm)	ϑ (°)	$\alpha = h/l$	$\alpha \sim$
1.1_60	3	60	$18.529485756/8.66025403784 = 2.13960071784$	2.2
2.1_65	3	65	$17.871627462/8.27533439222 = 2.15962601811$	2.2
3.1_70	3	70	$17.2815400496/7.98133329357 = 2.16524475472$	2.2
4.1_75	3	75	$16.7436316563/7.76457135308 = 2.15641416569$	2.2
5.1_80	3	80	$16.2458214606/7.61569958914 = 2.13320145713$	2.2
6.1_85	3	85	$15.778416326/7.52864878158 = 2.09578329176$	2.2
3.2_70	3	70	$12.3010837784/6.38506663486 = 1.92653960904$	1.9
4.2_75	3	75	$11.7708189566542/6.21165708246 = 1.8949563378$	1.9
5.2_80	3	80	$11.2833933759/6.09255967131 = 1.85199554615$	1.9
6.2_85	3	85	$10.8339688608/6.09255967131 = 1.77822942167$	1.9

Tabella 2.1: Codici dei provini per prova di trazione da realizzare

I provini con codice 1.1_60, 2.1_65, 3.1_70, 4.1_75, 5.1_80, 6.1_85, sono caratterizzati da un tratto utile con un numero minore di celle auxetic, mentre i provini con codice 3.2_70, 4.2_75,

5.2_80, 6.2_85 hanno un numero maggiore di celle nel tratto utile e perciò le celle sono di dimensioni minori. La lunghezza della strut verticale h , la lunghezza della strut obliqua l e l'angolo di inclinazione della strut θ sono parametri variabili; lo spessore delle strut t , invece, è un parametro fisso, bloccato dal fatto che in futuro i provini andranno confrontati con provini dello stesso tipo prodotti con la Metal Injection Molding (MIM) e questo sarà lo spessore minimo ottenibile.

Per garantire la validità della prova di trazione ed assicurarne la ripetibilità, andranno realizzati per ogni provino almeno tre copie.

I primi tre provini stampati e sinterizzati sono stati 1.1_60, 3.1_70 e 5.1_80.

La stampa è stata effettuata con la Studio System v.2 della Desktop Metal, in cui non è più necessario effettuare il debinding con il solvente ma solo il debinding termico in fornace. Il file CAD dei provini è stato caricato tramite il Cloud sul software Fabricate, che automaticamente genera i supporti e i parametri di controllo basandosi sulla geometria della parte e sul materiale.

Per la deposizione è stato utilizzato un nozzle di diametro 400 μm . Dopo aver caricato le “cartucce” di AISI 316L e di Ceramico nelle apposite vaschette, ha inizio la calibrazione della macchina, durante la quale nozzle e piatto di stampa sono portati a temperatura, si ha l'allineamento del nozzle e la modifica dei parametri di processo, che sono indicati nella Tabella 2.2.

Infill	Layer Height [mm]	Line Width [mm]	Overlap	Printing Speed [mm/s]
100%	0,2	0,40	0%	30

Tabella 2.2: Parametri di stampa

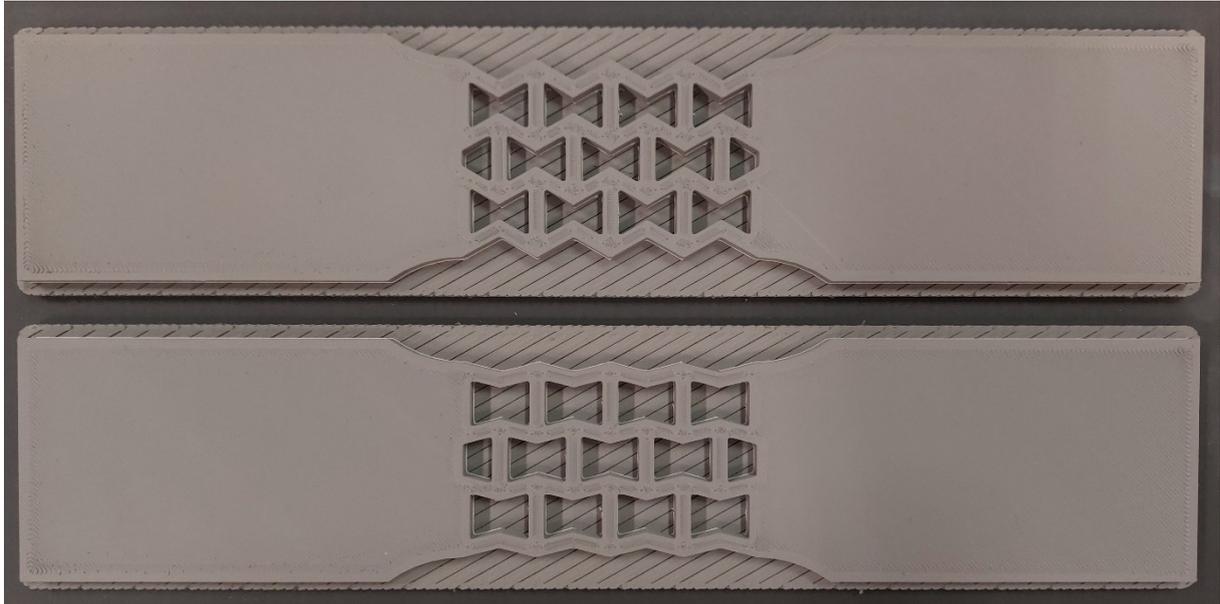


Figura 2.3: *Green Part*

Per la stampa di due provini sono state necessarie circa 25 ore.

Successivamente i provini sono stati sistemati su vassoi in grafite e caricati nella fornace, al cui interno hanno luogo le fasi di:

- Debinding termico: il legante termoplastico presente nel metallo viene eliminato e raccolto nel Binder Trap;
- Sinterizzazione: il provino viene scaldato ad una temperatura di 1350°C per densificare il materiale, chiudendo i vuoti in cui si trovava il legante, ed ottenere un componente 100% metallico;
- Raffreddamento molto esteso.



Figura 2.4: *Provino As-Sintered*

All'interno della fornace è presente una miscela di gas inerti (Argon ed Elio) forniti tramite bombole esterne alla macchina; la produzione di cinque provini è durata circa 96 ore. Durante la sinterizzazione lo strato di ceramico si è dissolto completamente, lasciando una polverina rosa tra la base e il provino sinterizzato.

2.1. Osservazione al Microscopio Ottico

I provini sinterizzati sono stati sezionati con la mola a disco per rimuovere una parte della testa di afferraggio e rendere possibile la lucidatura. Sono stati tagliati in modo che la lunghezza passasse da 240 mm a 190 mm secondo la normativa ISO 6892-1 (i provini successivi sono stati modificati direttamente sul modello CAD).

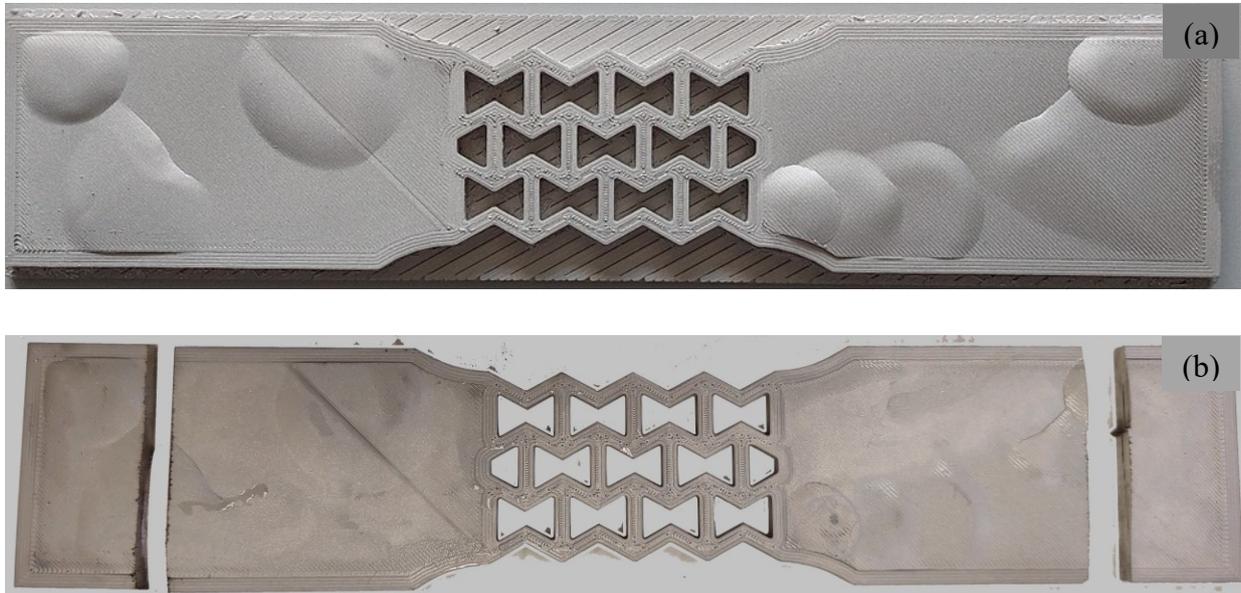


Figura 2.5: Provino (a) prima e (b) dopo il taglio

Prima di iniziare la lucidatura, sono stati smussati gli spigoli con la carta abrasiva 180 grit (granelli di carburo di silicio, SiC, per pollice quadrato).



Figura 2.6: (a) Lappatrice meccanica e (b) Lucidatrice

I provini per la prova di trazione sono stati lucidati con carta abrasiva con granulometria variabile procedendo dalla più grossa alla più fine: 180 (per rendere la superficie più uniforme

possibile ed eliminare i segni della deposizione), 320, 600, 1200, 2000 e 4000, ruotando il provino di 90° tra un passaggio e l'altro. Infine, è stato passato il panno con pasta diamantata lubrificando con olio per pasta diamantata diluito con acqua, in modo da ottenere una superficie lucidata a specchio.



Figura 2.7: Cella del provino 3.1_80 lucidata

Per l'osservazione dei provini è stato utilizzato il microscopio ottico metallografico Leica Reichert-Jung, che ha ingrandimenti che variano da 2,5X a 100X.

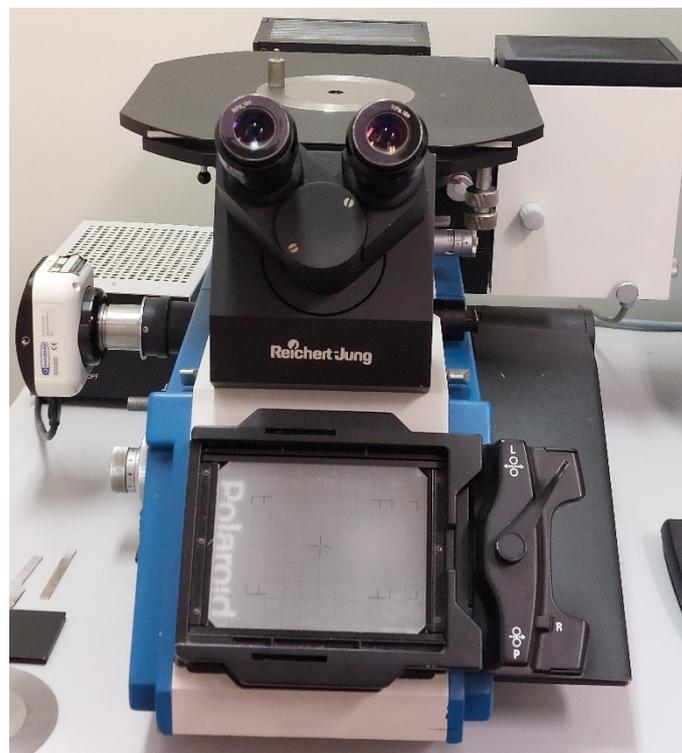


Figura 2.8: Microscopio ottico

Le immagini sono state acquisite in una zona in corrispondenza del centro del provino, dove teoricamente dovrebbe avvenire la rottura dopo la prova di trazione.

In seguito sul provino è stato eseguito l'attacco chimico. Per l'AISI 316L è stato scelto un attacco composto da:

- 15 ml di acido cloridrico, HCl;
- 10 ml di acido nitrico, HNO₃;
- 4 ml di acido acetico, CH₃COOH.

L'acido è stato versato sul campione e si è atteso un tempo di circa 40-50 secondi in modo che attaccasse uniformemente la superficie. Infine, il provino è stato risciacquato con abbondante acqua per eliminare tutto l'acido che si accumula nei pori. L'attacco deve essere eseguito velocemente perché l'acido si degrada rapidamente in funzione delle condizioni ambientali (temperatura e umidità).

Sono state poi acquisite nuovamente immagini al microscopio ottico per visualizzare la microstruttura dei provini.

Dopo la prova di trazione, i provini sono stati tagliati per selezionare la strut centrale (quella maggiormente deformata) e una strut in corrispondenza della frattura. Le zone di interesse sono state inglobate a caldo in resina fenolica nera a 150°C per 7 minuti mantenendo una pressione di circa 25 bar e raffreddando in acqua per 5 minuti.



Figura 2.9: Inglobatrice

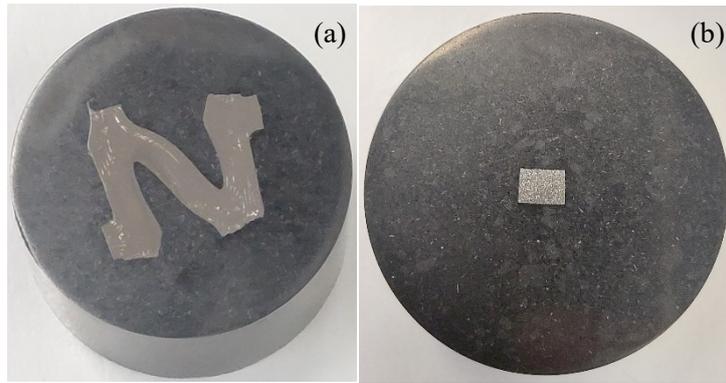


Figura 2.10: *Provini inglobati (a) cella centrale dopo la deformazione e (b) strut vicino la frattura*

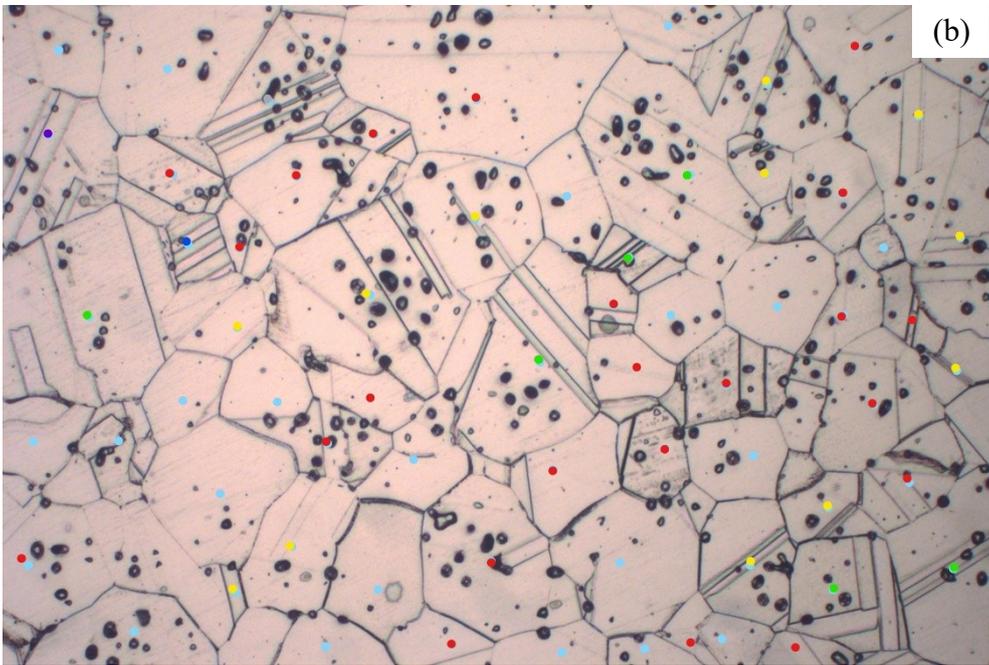
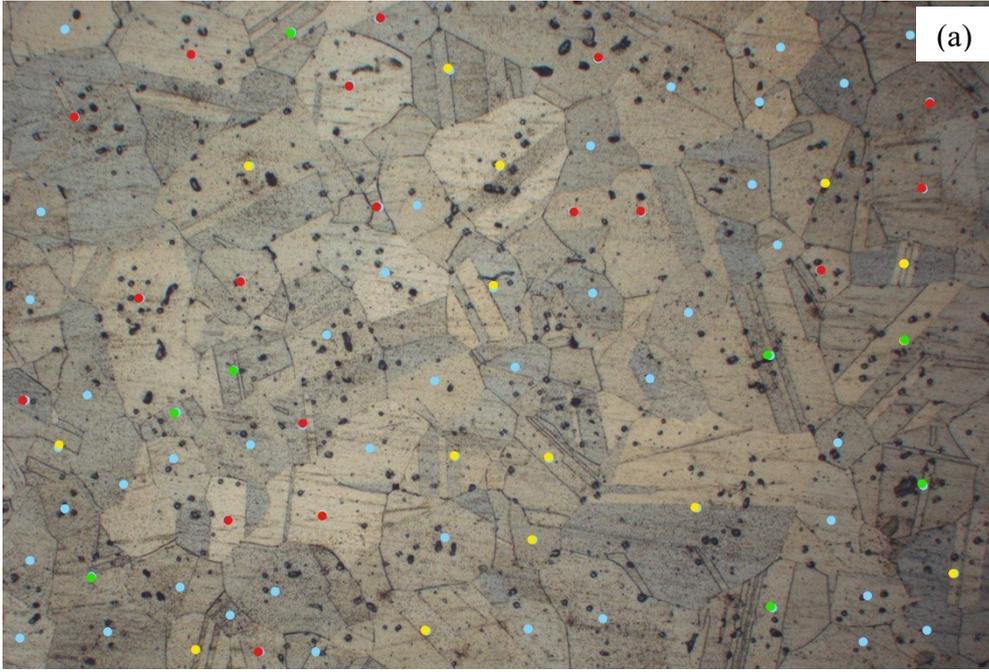
In seguito, i campioni sono stati sottoposti alla stessa procedura di lucidatura e attacco e sono stati osservati al microscopio ottico.

Con le immagini al microscopio ottico dopo l'attacco chimico sono stati messi in evidenza i bordi di grano ed è stato possibile fare una conta statistica dei geminati prima e dopo la prova di trazione. Per ogni condizione (As-Sintered, Piano XY Dopo Trazione e Piano YZ Dopo Trazione), sono state scelte tre immagini e con il software ImageJ sono state calcolate le dimensioni in μm dell'immagine ed è stata ritagliata la zona in cui è riportato il marker.

In seguito in ogni immagine è stato contato il numero dei grani N e il numero di geminati in ogni grano. Per semplificare la conta, il numero di geminati è stato codificato con i colori riportati nella Tabella 2.3.

Numero di Piani Geminati	Colore
Grani senza piani geminati	Nero
Grani con 1 piano geminato	Rosso
Grani con 2 piani geminati	Giallo
Grani con 3 piani geminati	Verde
Grani con 4 piani geminati	Blu
Grani con 5 piani geminati	Grigio
Grani con 6 o più piani geminati	Viola

Tabella 2.3: *Codifica colori per la conta dei geminati*



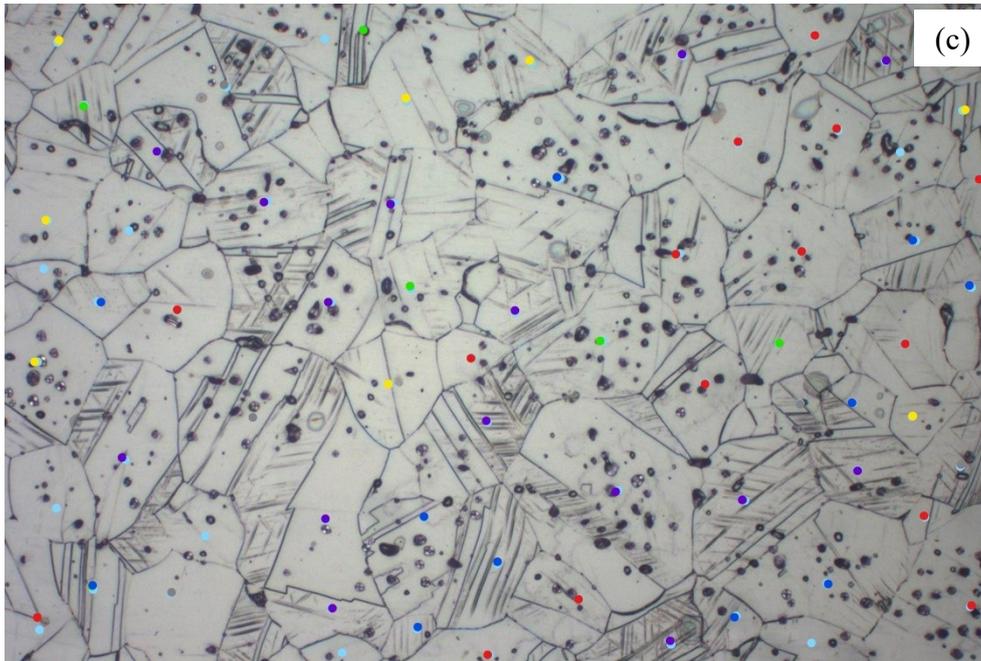


Figura 2.11: Conta dei geminati nella condizione (a) *As-Sintered*, (b) *Piano XY Post-Trazione* e (c) *Piano YZ Post-Trazione*

Attraverso l'area dell'immagine A e il numero di grani N è possibile calcolare il diametro medio equivalente dei grani:

$$D_{meq} = \sqrt{\frac{4A}{\pi N}} \quad (2.1)$$

Infine, su Excel sono stati ottenuti dei diagrammi a torta che rappresentano la distribuzione percentuale dei geminati nelle tre condizioni.

2.2. Prova di Trazione

Sui tre provini è stata eseguita la prova di trazione con una velocità di 0,1 mm/s, in modo da ricavare la curva σ - ϵ e per poter calcolare le proprietà meccaniche:

- Modulo elastico E;
- Resistenza a snervamento σ_s ;
- Resistenza a rottura σ_r ;
- Allungamento percentuale A;
- Coefficiente di Poisson ν .

I dati di spostamento e forza ricavati dalla prova di trazione, misurati rispettivamente in mm e kN, sono stati filtrati utilizzando Matlab per rimuovere le oscillazioni. Poi è stato possibile calcolare con il software OriginPro 9.0 la deformazione e la tensione con le seguenti formule:

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} \quad (2.2)$$

$$\sigma = \frac{F}{A} \cdot 1000 \quad (2.3)$$

dove: ε è la deformazione iniziale, ΔL è la variazione di lunghezza (in mm) e L_0 la lunghezza iniziale del tratto utile (in mm), σ è la tensione (in MPa), F la forza (in kN) e A è l'area della sezione trasversale del provino (in mm²).

L'area A è stata calcolata moltiplicando la media b_m , tra la larghezza del tratto centrale esterno b_{MAX} e del tratto centrale interno b_{min} , per lo spessore del provino d .

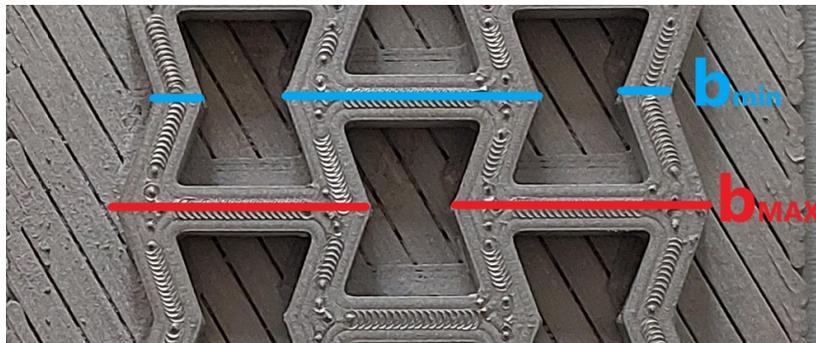


Figura 2.12: Larghezza del tratto centrale interno ed esterno del provino

Con tensione e deformazione è stata ricavata la curva σ - ε [2].

Per calcolare il Modulo di Young E è stato riportato in un grafico il tratto elastico lineare della curva σ - ε , che è approssimabile con una retta. Il modulo elastico corrisponde alla pendenza m della retta.

Per determinare la resistenza a snervamento σ_s , nel grafico σ - ε è stata tracciata la parallela al tratto elastico passante per la deformazione dello 0,2%. Il punto di intersezione tra le due curve corrisponde alla resistenza a snervamento.

Il carico di rottura σ_r è stato scelto come il massimo valore della tensione.

$$\sigma_r = MAX(\sigma) \quad (2.4)$$

L'allungamento percentuale A è stato calcolato come il massimo valore della deformazione in percentuale.

$$A = MAX(\varepsilon) \cdot 100 \quad (2.5)$$

Infine, il Coefficiente di Poisson ν è dato dalla formula:

$$\nu = -\frac{\varepsilon_{tras}}{\varepsilon_{ass}} \quad (2.6)$$

dove: ε_{tras} e ε_{ass} sono rispettivamente la deformazione trasversale e assiale del provino.

2.3. Microdurezza

In metallurgia, per durezza si intende la capacità di un materiale di resistere all'indentazione (deformazione plastica locale) da parte di un materiale più duro.

La prova di microdurezza Vickers è una delle prove meccaniche statiche e nella normativa E384-17 è definita come “test di durezza eseguito utilizzando una macchina calibrata per forzare un penetratore di diamante di una specifica geometria nella superficie del materiale da valutare, in cui le forze applicate variano da 1 a 1000 gf ($9,8 \times 10^{-3}$ a 9,8 N), e la diagonale, o le diagonali, sono misurate con un microscopio dopo la rimozione del carico” [5].

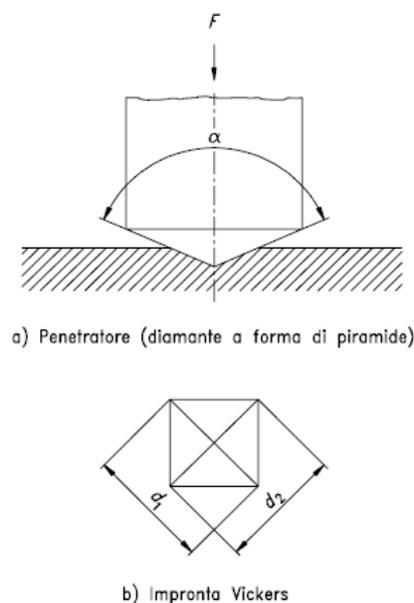


Figura 2.13: Prova di microdurezza Vickers (a) penetratore e (b) impronta

Il penetratore della prova Vickers è un penetratore di diamante a forma di piramide retta a base quadrata con un angolo apertura di 136° , come si vede in Figura 2.13.

Il valore numerico della durezza HV si calcola con la formula:

$$HV = 1,8544 \cdot \frac{P}{d^2} \quad (2.7)$$

dove: P è la forza in kgf, d la diagonale media dell'impronta in mm e 1.8544 una costante che dipende dalla geometria del penetratore.

Il carico di prova è applicato in direzione perpendicolari alla superficie e mantenuto per un tempo di 10-15 secondi.

Il test di microdurezza è utilizzato per quantificare le variazioni di durezza su una piccola distanza; perciò, bisogna eseguire un certo numero di prove per poter calcolare valore medio e deviazione standard. È necessario che tra le diagonali ci sia uno spazio sufficiente per evitare la zona deformata attorno all'impronta (circa 2,5 volte la dimensione delle diagonali). Per una misurazione ottimale il test deve essere eseguito su campione con una superficie piana e liscia per non influenzare la misura delle diagonali e durante la prova non devono esserci urti e vibrazioni.

Per la misura è stato utilizzato il microdurometro REMET HX-1000 utile per carichi che vanno da 10 a 1000 gf, su cui è montato un microscopio ottico Leica a illuminazione diretta.

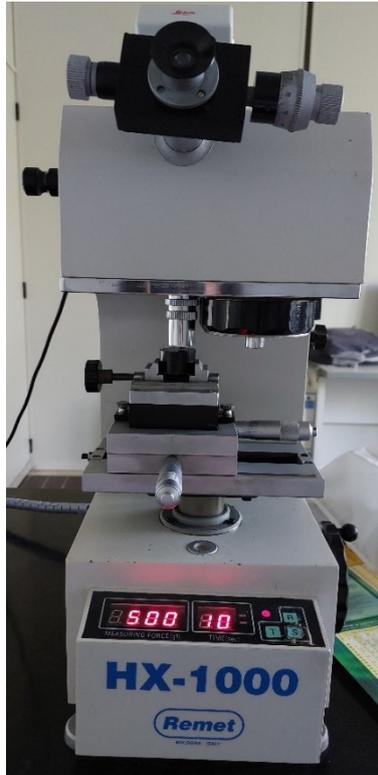


Figura 2.14: Microdurometro REMET HX-1000

Le misure sono state ricavate sul tratto utile centrale del provino, quello maggiormente deformato dopo la prova di trazione: la strut cerchiata in rosso nel reticolo iniziale è quella inclinata nel campione inglobato.

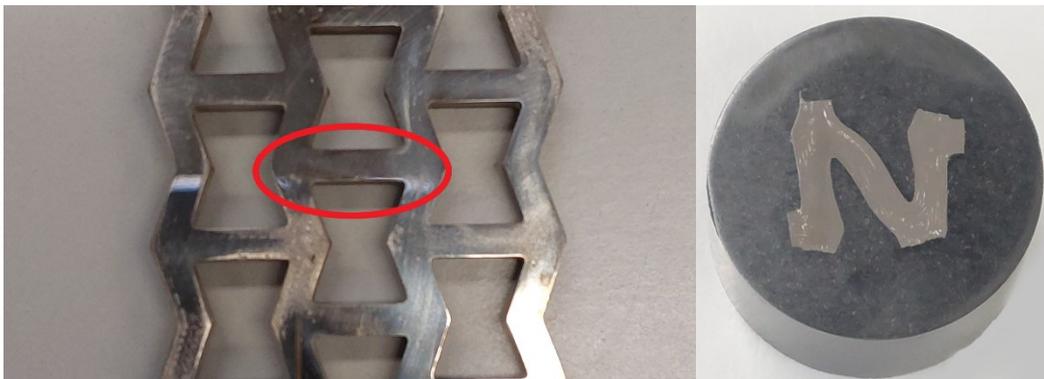


Figura 2.15: Strut interessata dalla prova

Il carico utilizzato è di 500 gf e il tempo di applicazione del carico è di 10 secondi.

Sono state prese 24 impronte su tutta la lunghezza del tratto utile, come rappresentato nello schema in Figura 2.16.

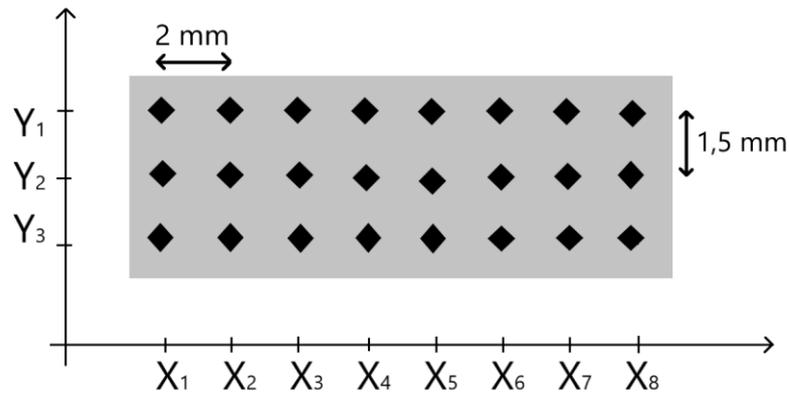


Figura 2.16: Schema di acquisizione delle misure

Dall'immagine al microscopio ottico è stata misurata la lunghezza delle due diagonali ed è stata calcolata la diagonale media.

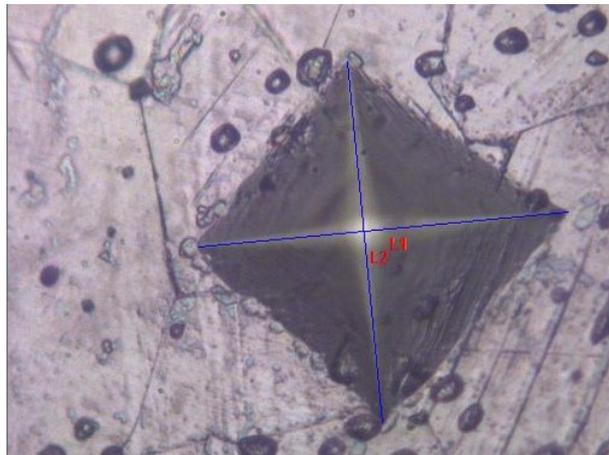


Figura 2.17: Esempio di impronta lasciata dal penetratore sulla superficie del provino

Inserendo il valore medio della diagonale nella formula, sono stati ricavati i valori di durezza HV sulla superficie. In seguito, sono stati calcolati valore medio e deviazione standard della durezza e sono stati riportati su un grafico.

2.4. Osservazione al SEM

Il Microscopio Elettronico a Scansione (SEM) utilizzato per l'osservazione della superficie di frattura è il TESCAN VEGA3. Il fascio di elettroni che questo utilizza per scansare la superficie del campione, è generato da un filamento di tungsteno riscaldato ad alte temperature.

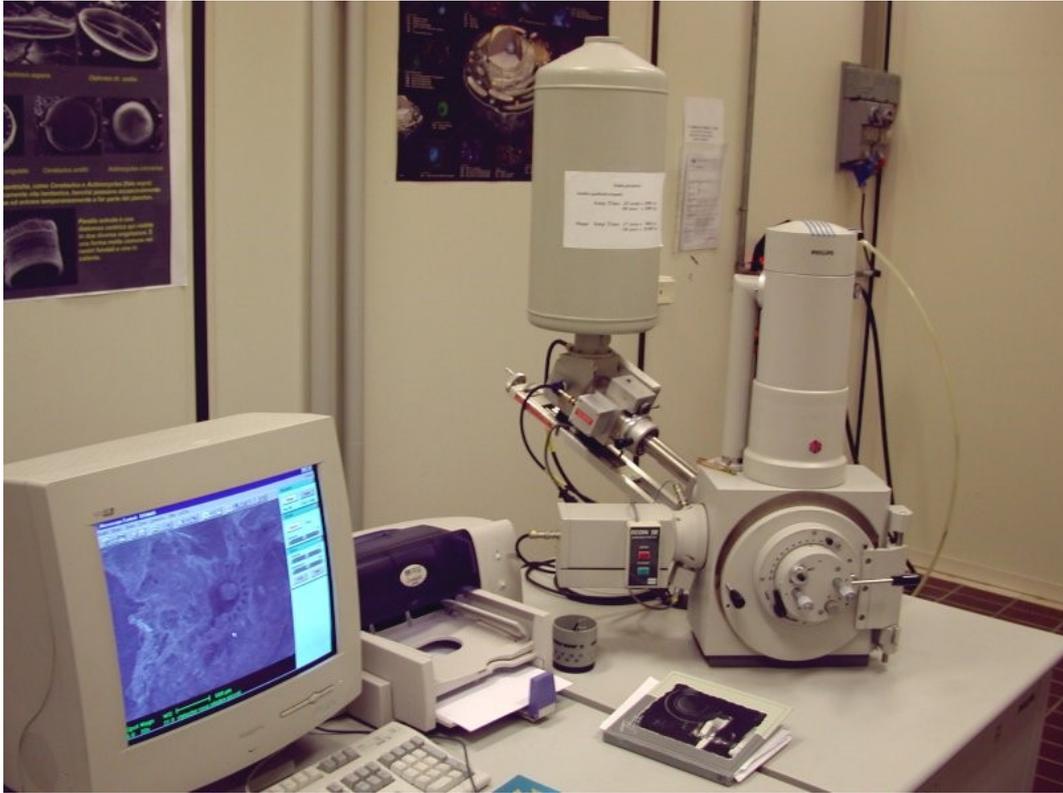


Figura 2.18: TESCAN VEGA3

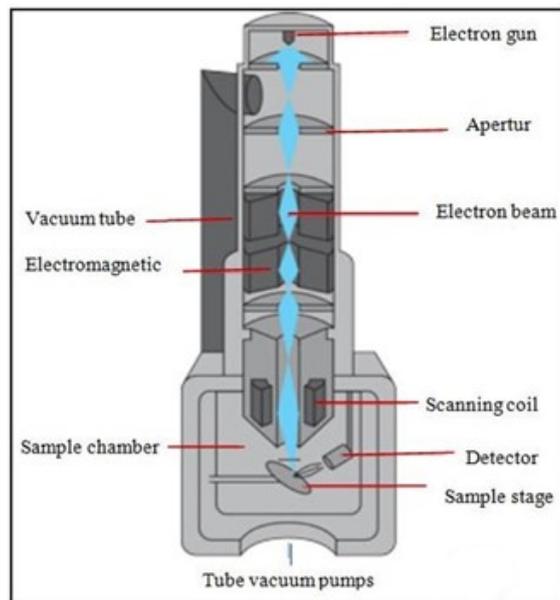


Figura 2.19: Schema della colonna del SEM

Il campione, ricavato in corrispondenza della superficie di frattura di una strut dopo la prova di trazione, è stato pulito con bagno in alcol etilico ad ultrasuoni per circa 15 minuti. Successivamente è stato incollato con un adesivo su un supporto, che è stato inserito nella sample chamber al cui interno è stato creato il vuoto.

2.5. Riferimenti Bibliografici

[1] ASTM E8/E8M “Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials”

[2] Prof. Gianluca Chiappini. “Appunti di Progettazione Meccanica”

[3] <https://www.nuclear-power.com/nuclear-engineering/materials-science/material-properties/hardness/vickers-hardness-test-vickers-hardness-number/>

[4] <https://www.amse.it/2017/07/28/microdurometro-vickers/>

[5] E384 – 17: Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials

[6] NORMA EUROPEA EN ISO 6507-1: Prova di durezza Vickers Materiali metallici
Metodo di prova

[7] https://www.csuchico.edu/sem/_assets/documents/vega-manual-2014.pdf

[8] <https://www.microcontrolnt.com/wp-content/uploads/2020/07/1-VEGA.pdf>

[9] Electroluminescence of white light from ZnO nanostructures/TPD hybrid - Scientific Figure on ResearchGate. Available from: https://www.researchgate.net/figure/Figure-25-a-The-VEGA3-TESCAN-Microscope-Image-b-Scheme-of-operation-principle_fig19_331876482
[accessed 18 Jun, 2022]

3. Risultati e Discussione

3.1. Difetti di Stampa

I provini stampati con questa tecnica soffrono di alcuni difetti.



Figura 3.1: Difetti sulla superficie del provino

Sulla superficie del provino, dopo la sinterizzazione, sono comparse queste “bolle” dovute ad una scelta sbagliata dei parametri di sinterizzazione.



Figura 3.2: Sezione di una “bolla”

Sezionando il campione in questa zona, si nota uno scollamento per esfoliazione dovuto alla mancanza di coesione tra i layer di stampa.



Figura 3.3: Provino 5.1_80 As-Sintered, linee di deposizione

Dalle immagini al microscopio ottico, già dai bassi ingrandimenti si vedono perfettamente i segni della deposizione ed è possibile ricostruire tutto il percorso della testa di deposizione. Questo causa la presenza nel provino di vuoti di grandi dimensioni.



Figura 3.4: Provino 5.1_80 Dopo Trazione, linee di deposizione

Dopo la prova di trazione la dimensione e la profondità dei vuoti è ulteriormente aumentata. Per risolvere tutti questi difetti bisognerà modificare i parametri del processo di stampa e sinterizzazione.

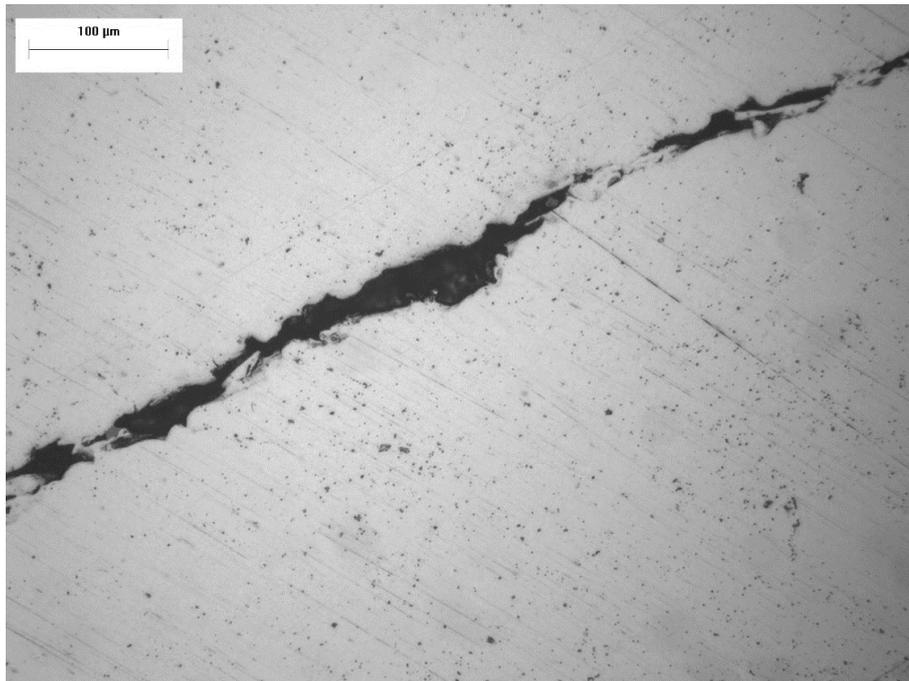


Figura 3.5: Provino 3.1_70 As-Sintered, Porosità

A più alti ingrandimenti invece si vede la presenza di tantissimi vuoti dovuti al tipo di processo di produzione, potranno essere eliminati solo con trattamenti termici successivi.

3.2. Geminati

Sul provino 3.1_70, attraverso le immagini al microscopio ottico dopo l'attacco, è stata valutata l'evoluzione dei geminati prima e dopo la prova di trazione.

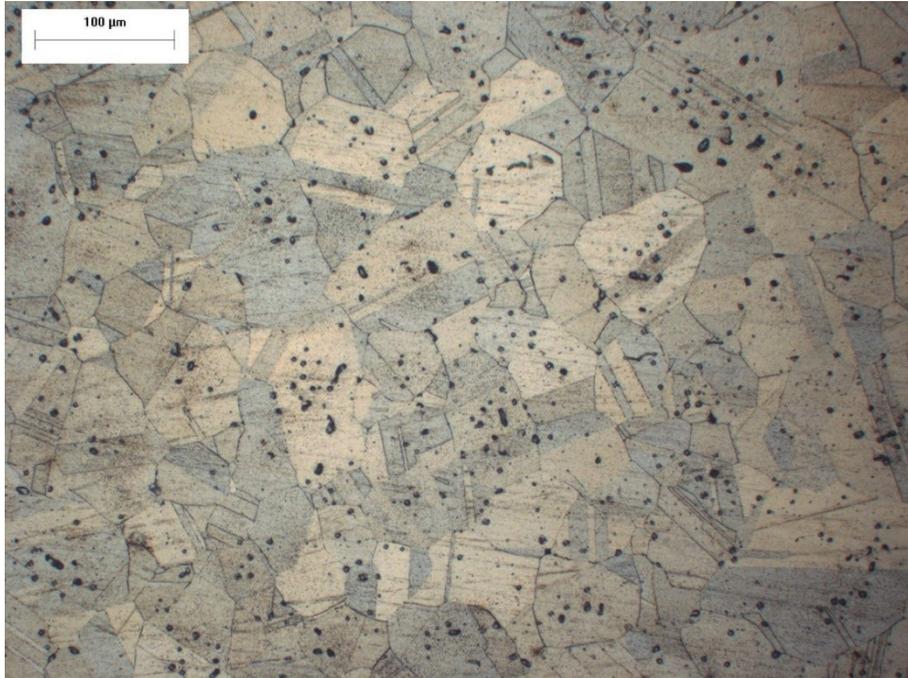


Figura 3.6: Geminati nella condizione As-Sintered

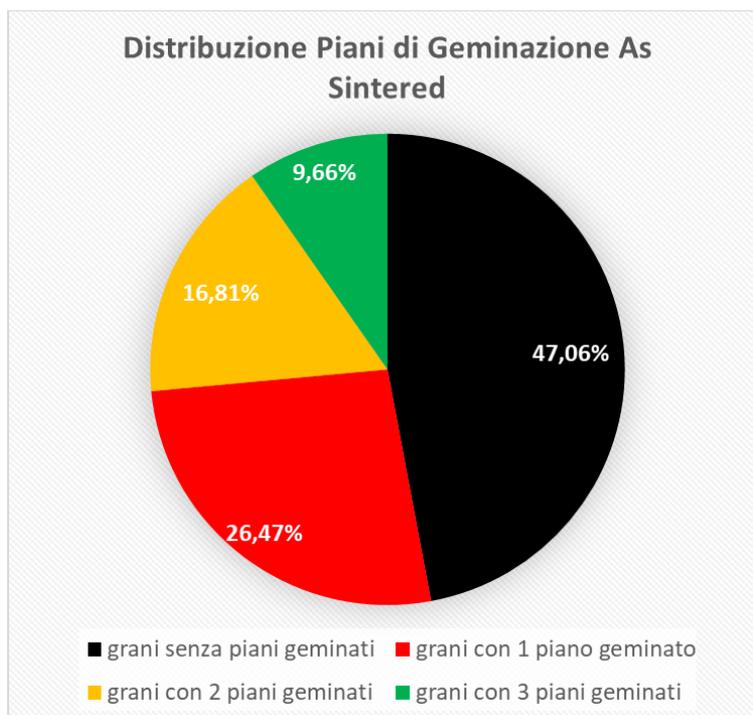


Figura 3.7: Percentuale di geminati nella condizione As-Sintered

Il provino As-Sintered presenta grani equiassici di diametro medio di circa 68 μm . I geminati presenti nei grani sono annealed twins, generati dalle elevate tensioni residue presenti nel materiale sia a causa del rapido riscaldamento e raffreddamento durante la deposizione e sia per la sinterizzazione (che ha l'effetto di un trattamento termico).

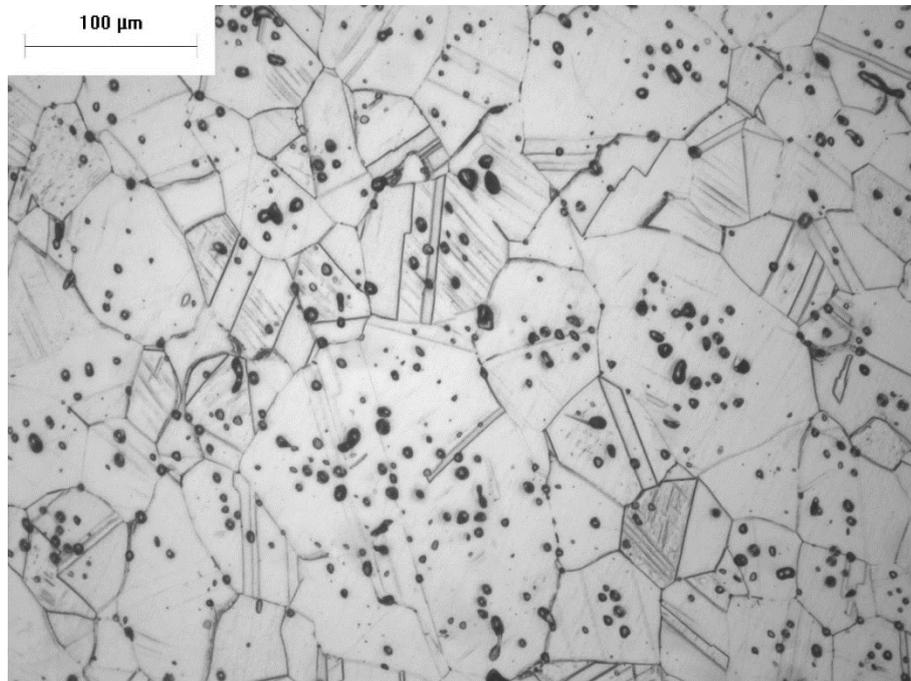


Figura 3.8: *Geminati nel Piano XY Post-Trazione*

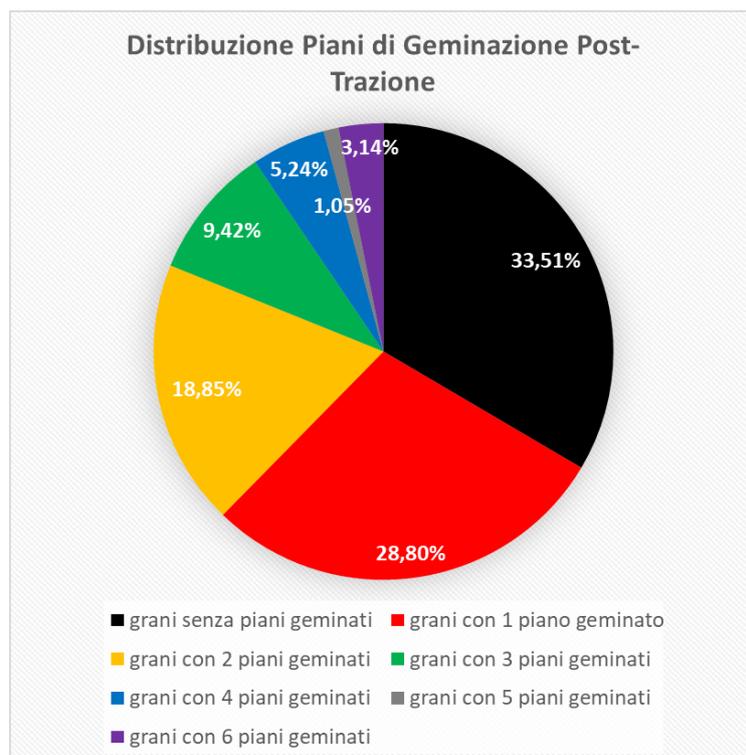


Figura 3.9: *Percentuale di geminati nel piano XY Post-Trazione*

Nel piano XY Post-Trazione sono presenti grani equiassici di diametro medio di circa 61 μm . A causa della deformazione, oltre agli annealed twins, si sono formati anche i deformation twins.

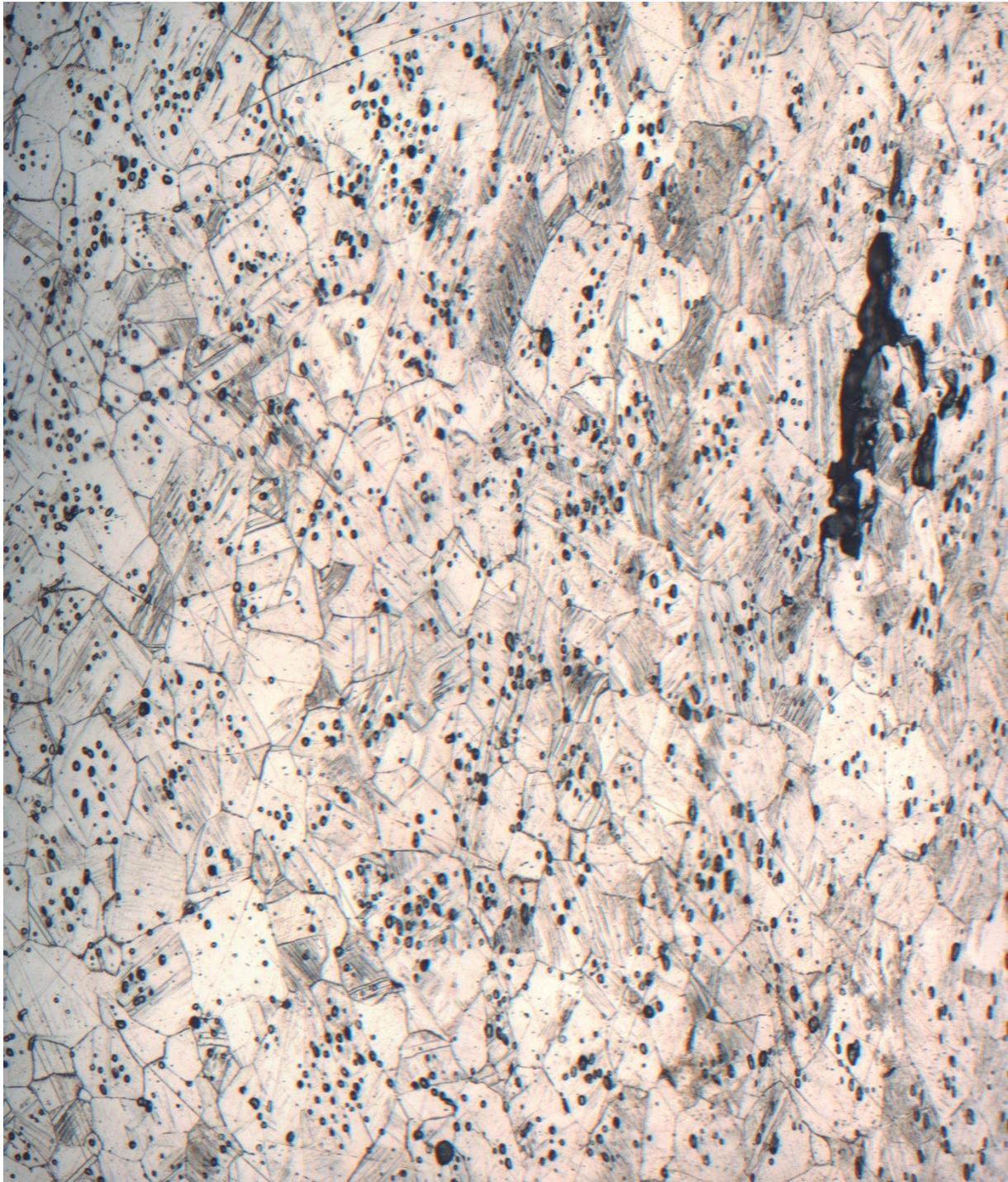


Figura 3.10: Mappatura piano XY Post-Trazione, superficie di frattura

Da questa mappatura, si può osservare come i grani in prossimità della superficie di frattura abbiano iniziato ad allungarsi nella direzione di applicazione dello sforzo.

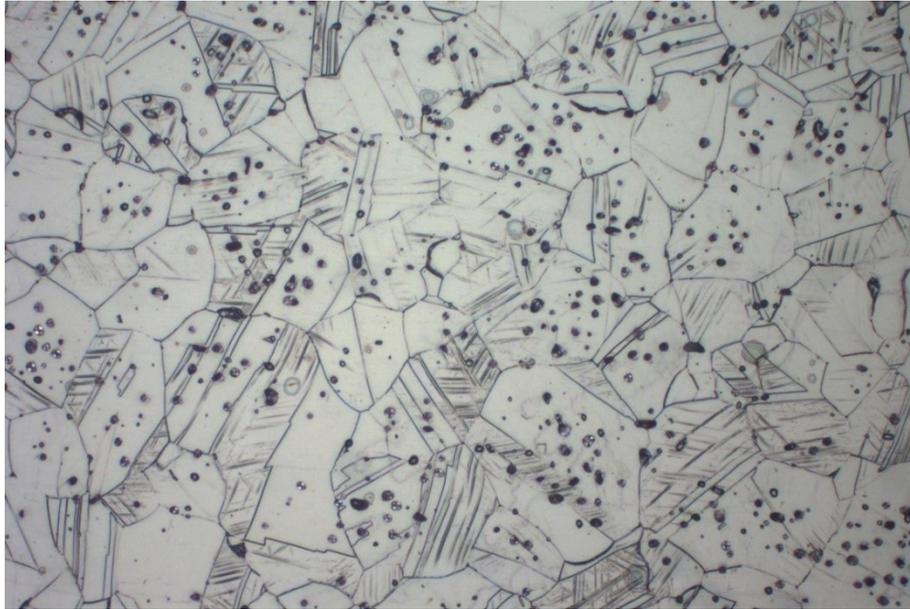


Figura 3.11: *Geminati nel Piano YZ Post-Trazione*

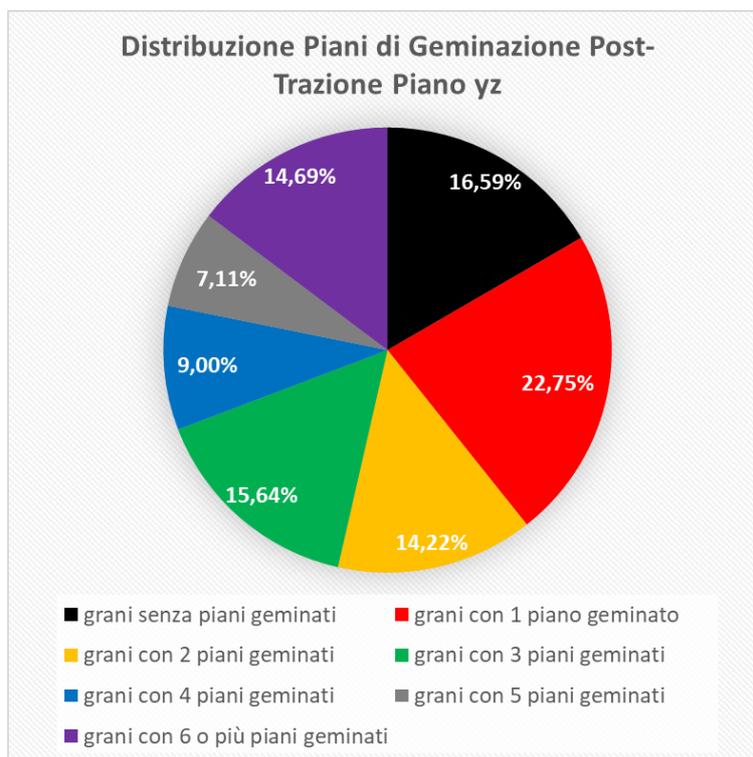


Figura 3.12: *Percentuale di geminati nel piano YZ Post-Trazione*

Nel piano YZ Post-Trazione sono presenti grani equiassici di diametro medio di circa 58 μm . Questo piano è stato ricavato in corrispondenza di una strut che si è rotta per la prova di trazione, perciò è presente una percentuale ancora maggiore di deformation twins.

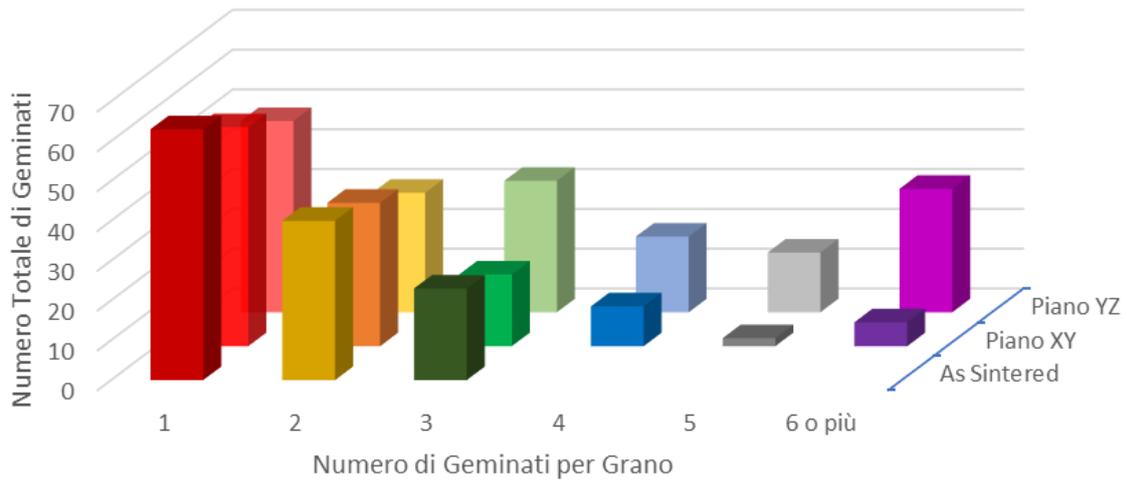


Figura 3.13: Confronto tra il numero totale di geminati nelle tre configurazioni.

Come si vede da questo grafico di confronto, all'aumentare della sollecitazione meccanica è aumentato il numero di geminati e la loro distribuzione all'interno dei grani: si sono formati i deformation twins. Inoltre, in alcuni grani si sono attivati due o più sistemi di geminazione (i geminati sono di diverse dimensioni e in diverse direzioni) a causa proprio dell'interazione tra i geminati. Il meccanismo di geminazione indotto dalla deformazione è particolarmente attivo nella zona in corrispondenza della frattura del provino (piano yz), dove si verificano maggiormente anche le varianti secondarie dei deformation twins.

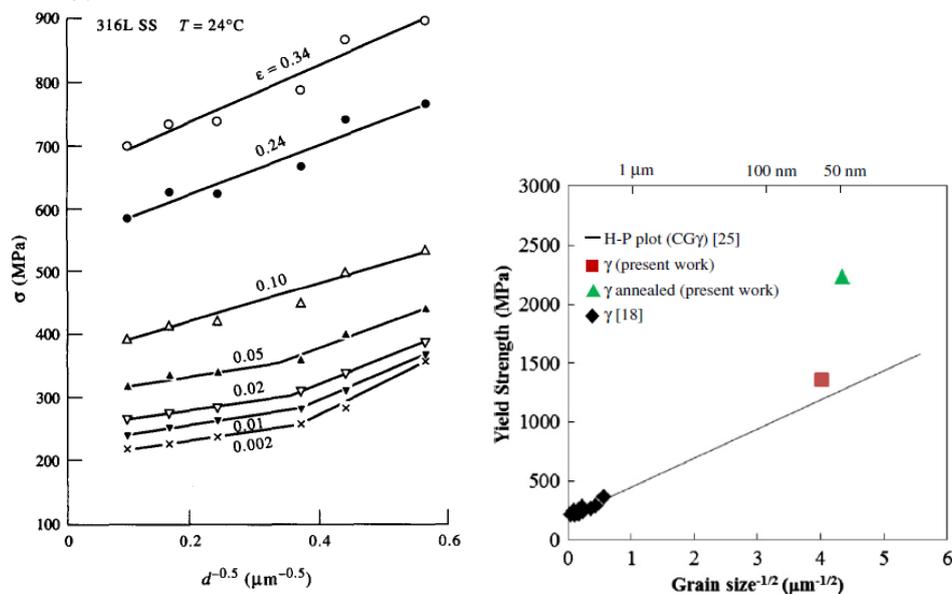


Figura 3.14: Grafici utilizzati per ricavare la costante della relazione di Hall-Petch: (a) “On the Hall-Petch relationship and substructural evolution in type 316L stainless steel” [1]; (b) “Annealing behavior of nano-crystalline austenitic SUS316L produced by HPT” [2]

La costante di Hall-Petch è stata ricavata come valore medio tra pendenza della retta con deformazione 0.24 dal primo grafico e della retta nel secondo grafico. Il valore ottenuto è:

$$K_{HP} = 311.88 \frac{MPa}{\mu m^{-\frac{1}{2}}} \quad (3.1)$$

Successivamente sono stati ricavati i contributi alla resistenza dati da bordi di grano e geminati, noti la dimensione media dei grani $d = 59,79 \mu m$ e la spaziatura media dei geminati $t = 6,78 \mu m$.

$$\sigma_{GB} = \frac{K_{HP}}{\sqrt{d}} = 40,33 MPa \quad (3.2)$$

$$\sigma_{TB} = \frac{K_{HP}}{\sqrt{t}} = 119,78 MPa \quad (3.3)$$

3.3. Proprietà Meccaniche

Per calcolare il Modulo di Young E ed il Coefficiente di Poisson ν dei tre provini, secondo le formule indicate da Gibson e Ashby, è stato utilizzato un foglio di lavoro Excel, in cui sono state inserite le formule in funzione dei tre parametri geometrici h/l , t/l e θ : E e ν sono ricavati in automatico al variare dei parametri.

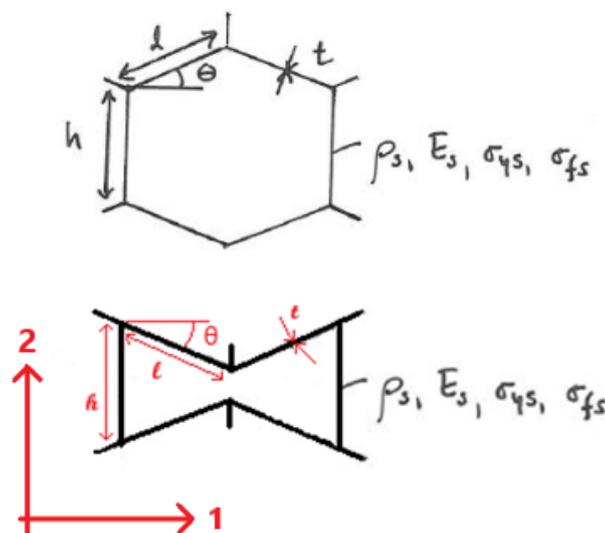


Figura 3.15: Sistema di riferimento e parametri geometrici delle celle (a) esagonale e (b) auxetica

Provino	h [mm]	l [mm]	t [mm]	θ [°]	E_1 [MPa]	ν_{12}
1.1_60	18,53	8,66	3	-30	17565	-0.91
3.1_70	17,28	7,98	3	-20	46815	-1.42
5.1_80	16,25	7,62	3	-10	203483	-2,85

Tabella 3.1: Modulo di Young e Coefficiente di Poisson ricavati con il modello di Gibson e Ashby

Nella tabella sono riportati i risultati ottenuti, che andranno confrontati con i dati meccanici ottenuti sperimentalmente, in quanto questo modello è valido per materiali reticolari 2D ideali.

La prova di trazione eseguita sui provini 1.1_60 e 5.1_80 non si può ritenere valida perché, come si vede dalle Figure 3.16 e 3.17, i provini si sono rotti in corrispondenza della testa di afferraggio e non hanno manifestato il comportamento auxetico.



Figura 3.16: Frattura del provino 1.1_60



Figura 3.17: Frattura del provino 5.1_80



Figura 3.18: *Frattura del provino 3.1_70*

Il provino 3.1_70 è l'unico che ha manifestato a pieno il comportamento auxetico: le strut rientranti, che inizialmente erano inclinate di 70°, ora sono inclinate di circa 85°.

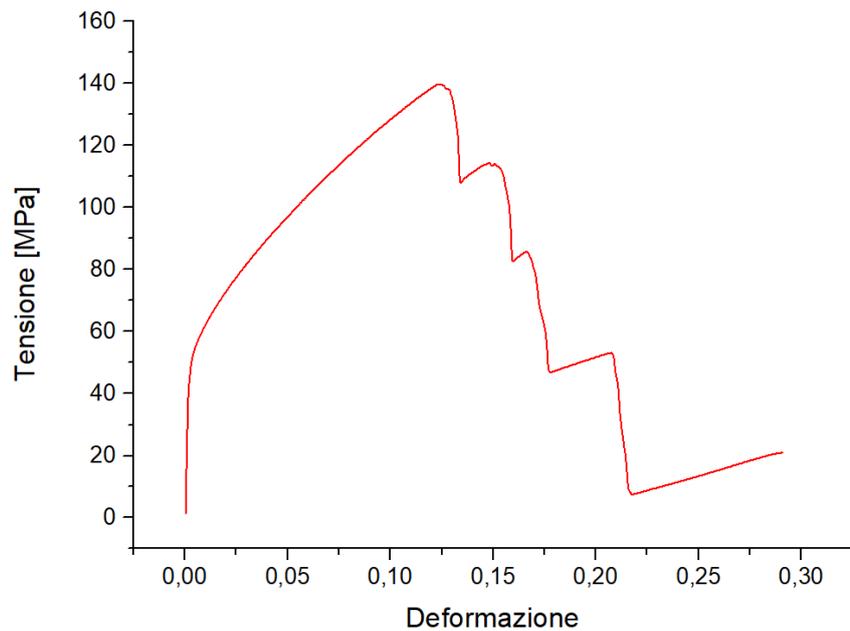


Figura 3.19: *Curva σ - ϵ del provino 3.1_70*

Dalla curva σ - ϵ , si nota che la tensione aumenta fino a raggiungere il suo valore massimo σ_r , in corrispondenza del quale si ha la rottura della prima strut. Il provino continua comunque a sopportare il carico grazie alle altre celle. Al termine della prova l'allungamento percentuale a rottura è superiore al 29%.

Sono poi stati determinati il modulo di Young E , la resistenza a snervamento σ_s e infine il coefficiente di Poisson ν .

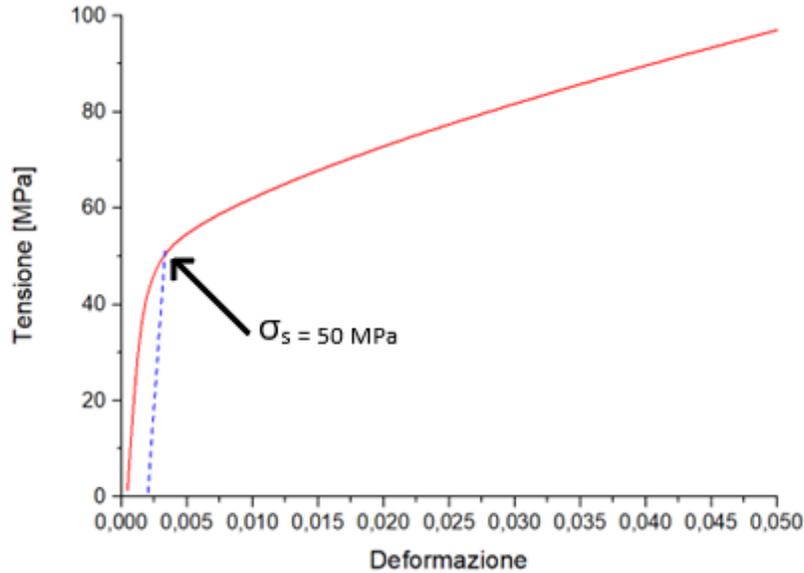


Figura 3.20: Determinazione della resistenza a snervamento del provino 3.1_70

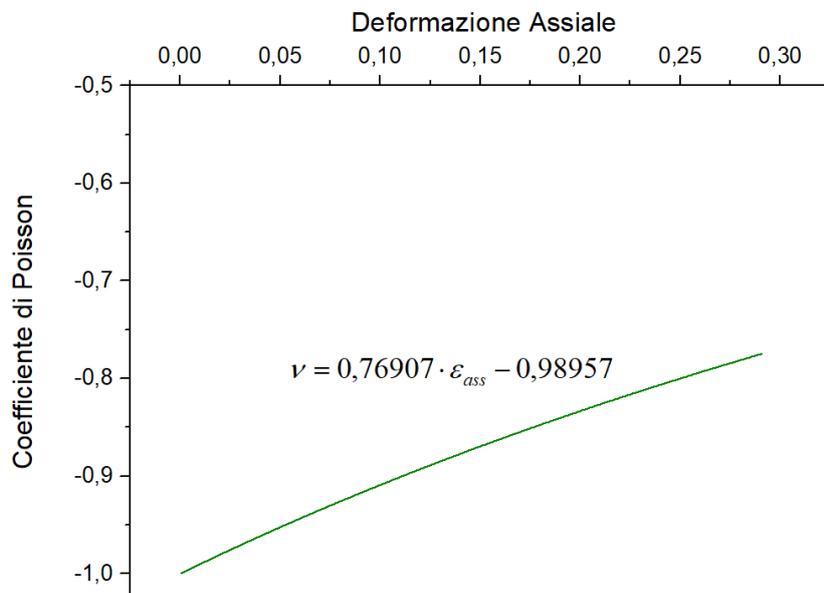


Figura 3.21: Determinazione della resistenza a snervamento del provino 3.1_70. L'equazione di interpolazione ha una confidenza sperimentale superiore al 98%

Il coefficiente di Poisson tende ad aumentare al crescere della deformazione. Infatti, a mano a mano che la deformazione aumenta, l'angolo di inclinazione delle strut tende ad aumentare fino a che il provino torna ad avere un comportamento non auxetico.

Sia la curva σ - ϵ che il coefficiente di Poisson ν hanno andamenti simili a quanto visto in altri studi [3], [4], [5] anche con materiali diversi.

	E [MPa]	σ_r [MPa]	σ_s [MPa]	A [%]
3.1_70 – Prova di Trazione	39104	139,7	50,1	29,1
3.1_70 – Gibson e Ashby	46815	-	-	-
3.1_70 – Geminati	-	160,1	-	-

Tabella 3.2: *Proprietà meccaniche del provino 3.1_70*

Nella Tabella 3.2 sono riassunte le proprietà meccaniche del provino 3.1_70. Dal valore del modulo di Young E, si può notare che il comportamento reale del provino, ottenuto dalla prova di trazione, è abbastanza compatibile con la valutazione fatta nel caso ideale. Per quanto riguarda quanto ottenuto dalla conta dei geminati, considerando che la prova di trazione è affetta da un errore sperimentale del 20% e la conta dei geminati del 15%, si può quindi affermare che la resistenza calcolata nei due modi è dello stesso ordine di grandezza e che i due contributi principali alla resistenza del materiale sono dati dai bordi di grano σ_{GB} e dai bordi di geminato σ_{TB} .

3.4. Microdurezza



Figura 3.22: Superficie su cui è stata misurata la durezza

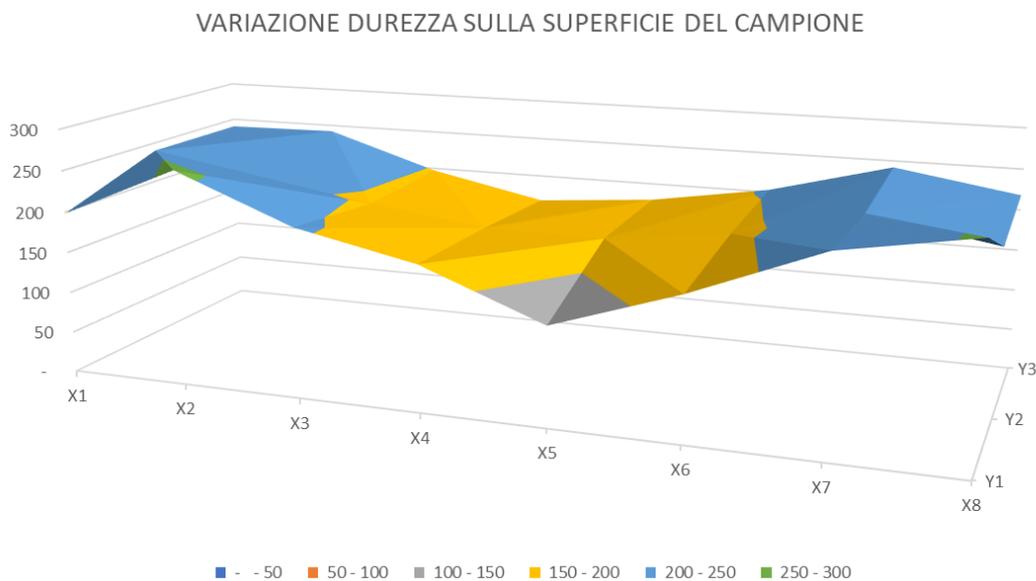


Figura 3.23: Variazione della durezza sulla superficie del campione

La durezza media della superficie è 204 HV. Come si può vedere dall'andamento riportato nel grafico, la durezza è di circa 240 HV nelle estremità del tratto centrale, quelle più massive, e tende a diminuire verso il centro. Questa è la zona maggiormente deformata a seguito della prova di trazione e si sono sviluppati vuoti di grandi dimensioni. In particolare, nel punto indicato dalla freccia la durezza ha un vero e proprio crollo, dovuto probabilmente alla presenza di un vuoto sottostante.

3.5. Osservazione al SEM

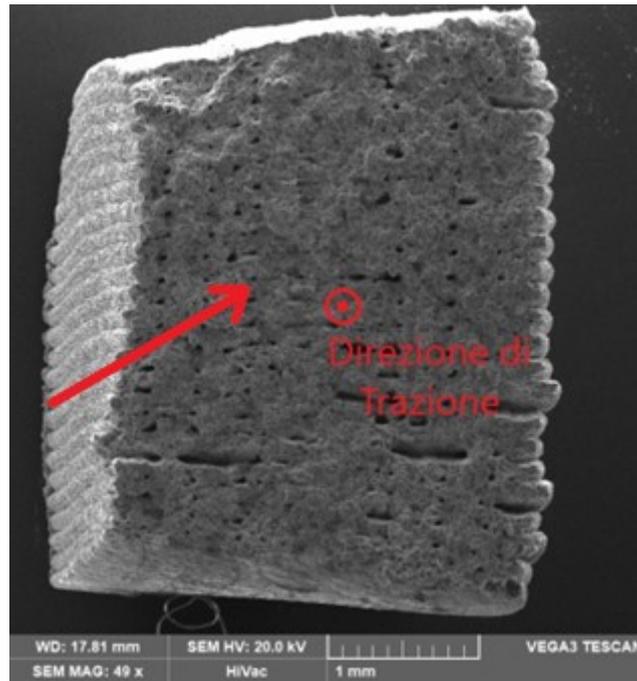


Figura 3.24: Direzione di Trazione

Lo sforzo di trazione sul provino è stato applicato perpendicolarmente alla superficie di frattura in direzione uscente, come indicato dalla freccia nella Figura 3.24.

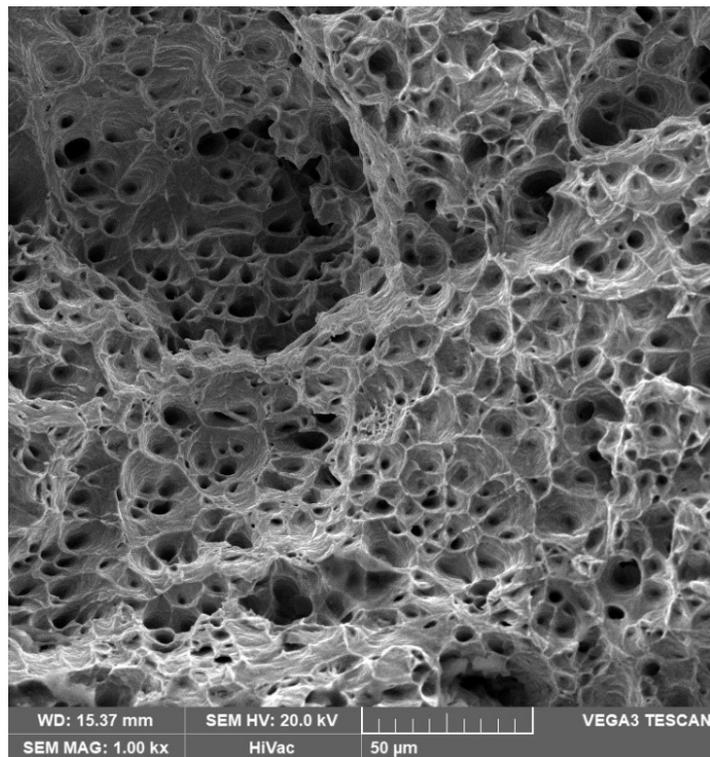


Figura 3.25: Superficie di frattura

La superficie di frattura del provino è di tipo duttile. Infatti, è possibile notare che le superfici dei grani si sono allungate nella direzione di applicazione del carico di trazione formando delle cavità (dimple), tipiche del comportamento plastico del materiale.

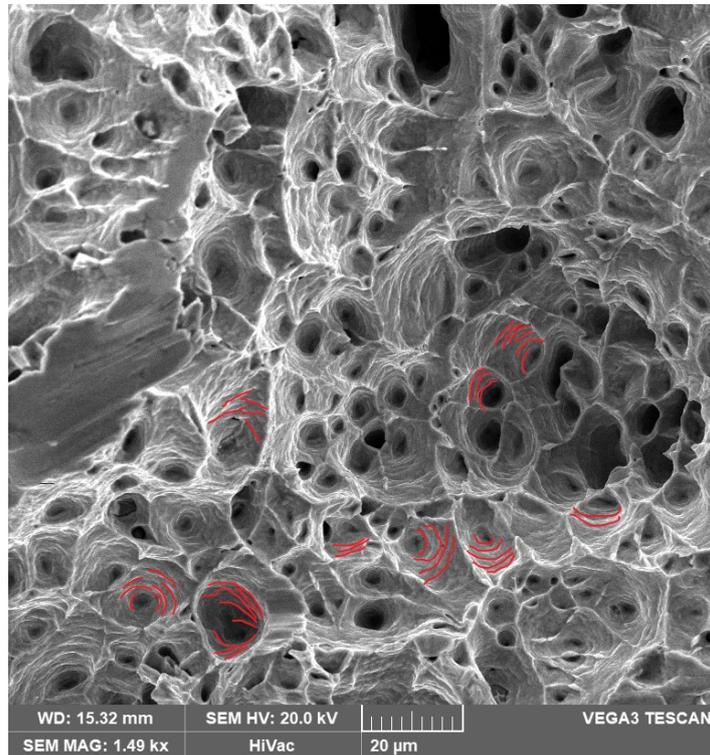


Figura 3.26: Linee di deformazione

Ingrandendo ulteriormente la frattografia si notano queste linee, simili alle linee di spiaggia, che potrebbero essere legate alla deformazione plastica del materiale.

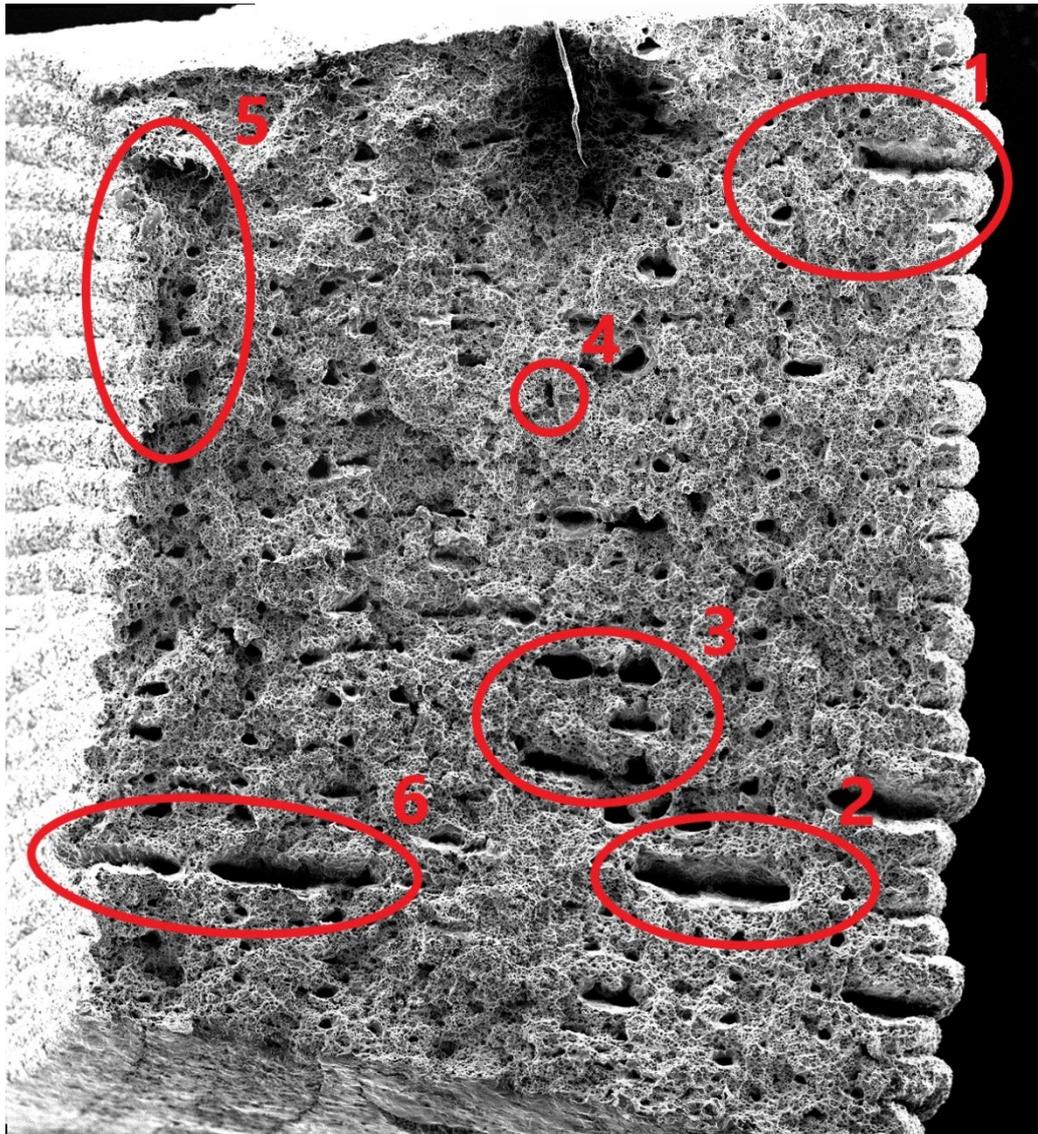


Figura 3.27: Panoramica superficie di frattura

Nella Figura 3.27 è rappresentata una panoramica della superficie di frattura, con ingrandimento 110X, in cui si evidenziamo molteplici zone d'interesse, che in seguito verranno analizzate più in dettaglio.

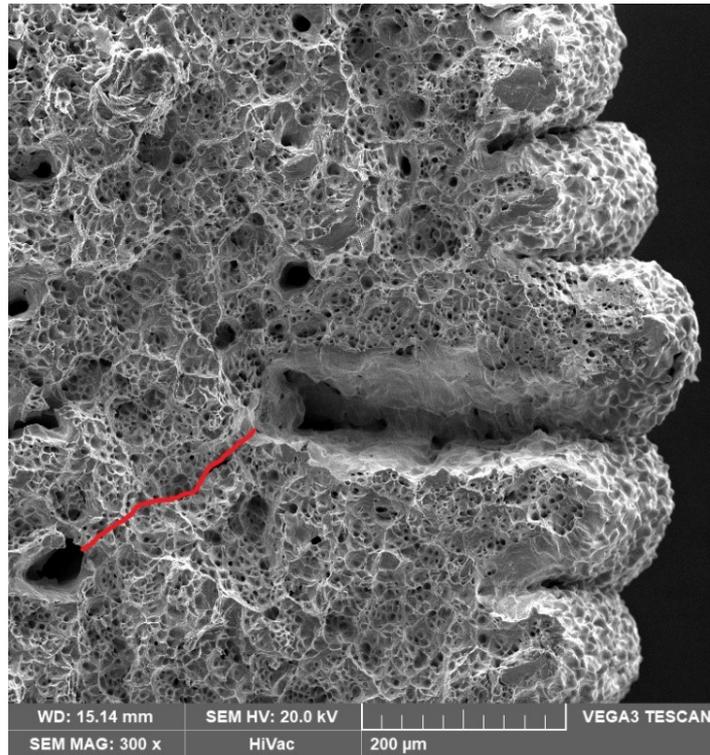


Figura 3.28: Propagazione di una cricca (ingrandimento dettaglio 1)

Ingrandendo il Dettaglio 1 si mette in evidenza una cricca che si propaga da una fessura in corrispondenza del bordo esterno della strut a un vuoto interno.

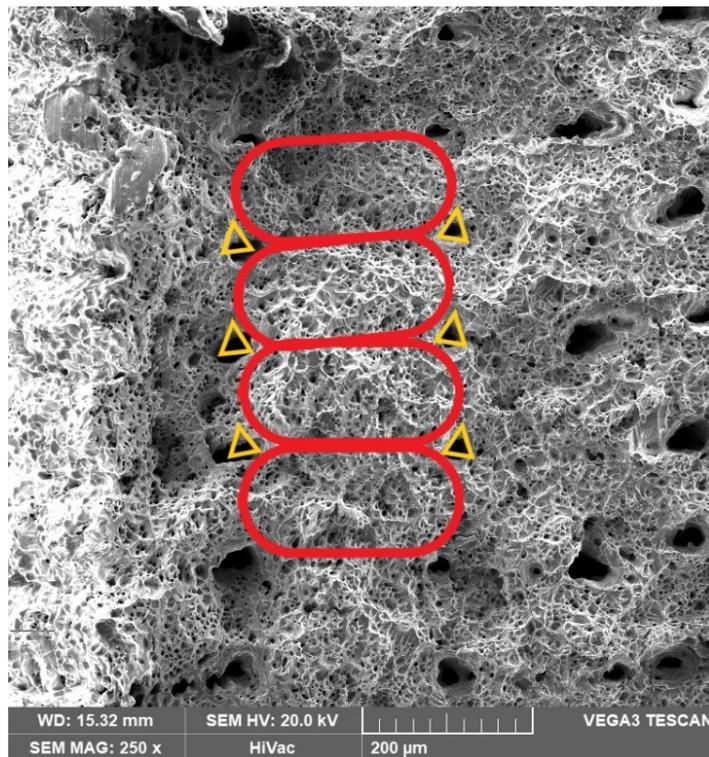


Figura 3.29: Schema dei layer depositi (ingrandimento dettaglio 5)

Nelle superfici laterali si vedono perfettamente tutti i layer depositati. Dal Dettaglio 5 si evidenziano anche righe e colonne di vuoti di forma triangolare presenti in tutta la superficie della strut, che rappresentano un importante difetto di stampa del provino. La testa di deposizione estrude un “filo” di sezione circolare che, entrando in contatto con gli strati sottostanti e solidificando rapidamente, si appiattisce assumendo una forma ellittica. All’interfaccia tra i vari layer si formano proprio questi vuoti di forma triangolare.

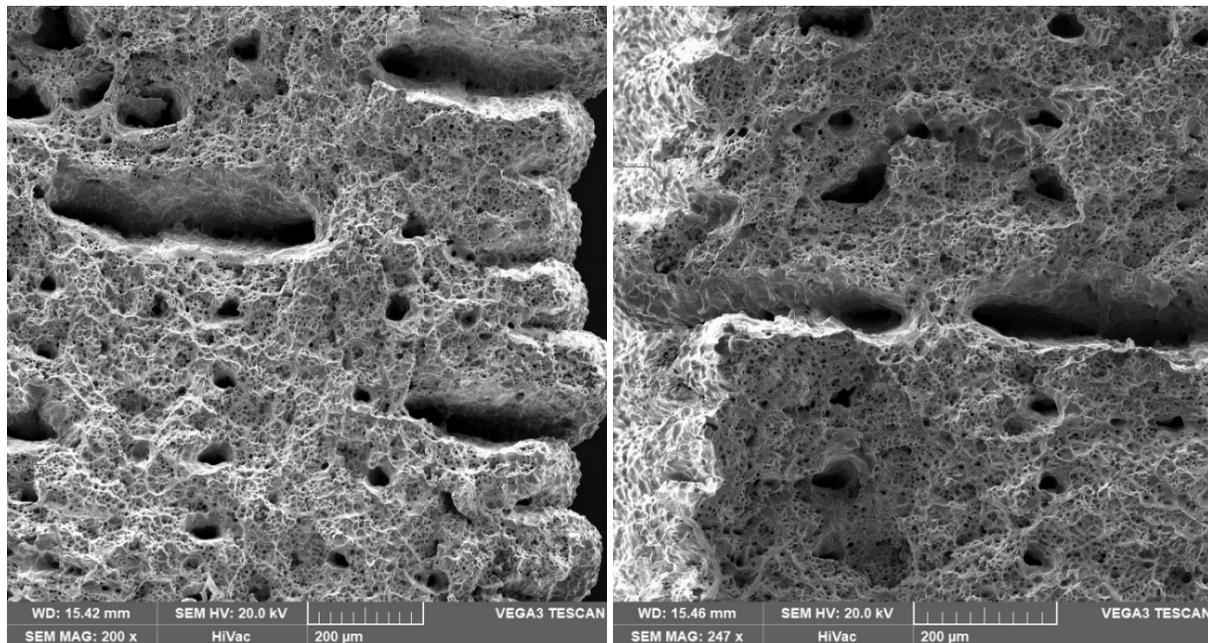


Figura 3.30: Coalescenza dei vuoti (ingrandimento dettagli 2 e 6)

Dai dettagli 2 e 6, si nota che a seguito della prova di trazione si è verificata la coalescenza dei vuoti triangolari, fino a formare cavità di dimensioni importanti, circa 400 µm.

Inoltre, dalla superficie di frattura si evidenziano 3 diversi tipi di difetti:

- Difetto preesistente (Dettaglio 3);
- Difetto post-trazione (Dettaglio 4);
- Difetto misto (Dettaglio 3).

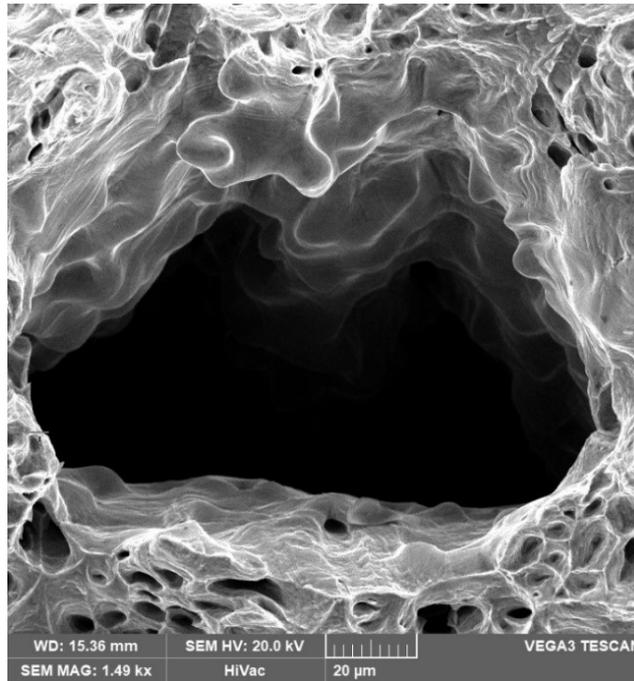


Figura 3.31: Difetti Pre-Esistenti (ingrandimento dettaglio 3)

I difetti preesistenti hanno una superficie liscia, ben definita e non presentano segni di strappo.

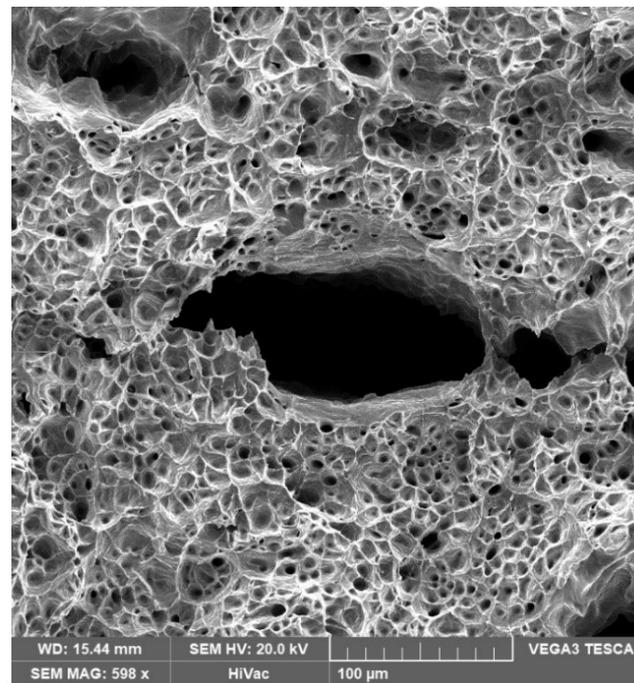


Figura 3.32: Coalescenza di difetti preesistenti

In alcuni casi, possono presentare delle spaccature sui margini che, all'aumentare della deformazione, portano alla coalescenza di due o più vuoti vicini.

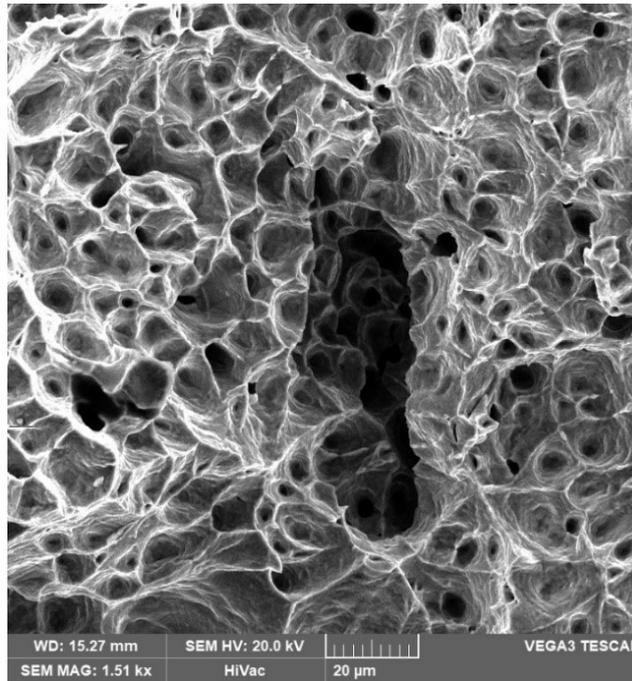


Figura 3.33: Difetto post-trazione (ingrandimento dettaglio 4)

Nei difetti post-trazione, la superficie si propaga verso l'interno ed è caratterizzata da queste fessure che indicano lo scollamento dei grani dovuto alla deformazione.

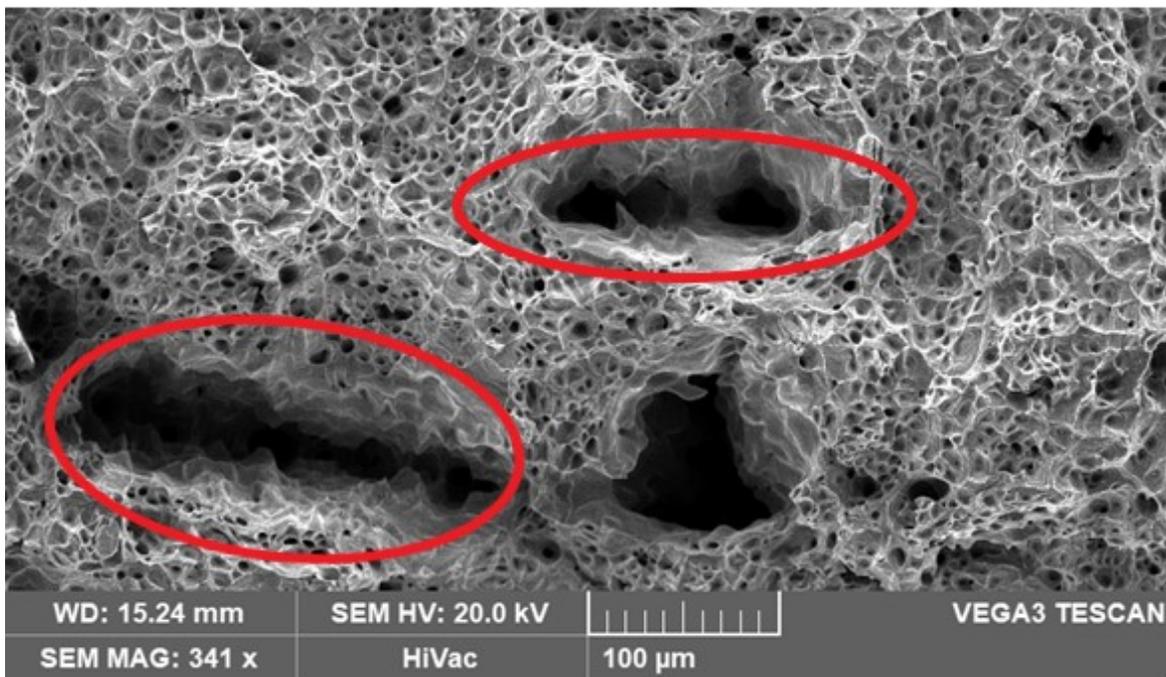


Figura 3.34: Difetti misti (ingrandimento dettaglio 3)

I difetti misti (cerchiati in rosso), infine, nascono da vuoti preesistenti e si propagano plasticamente a seguito della prova di trazione.

In generale, la deformazione è tutta di tipo duttile e parte dalle numerose porosità preesistenti nel provino che si allargano plasticamente.

3.6. Riferimenti Bibliografici

[1] B. P. Kashyap and K. Tangri. “*On the Hall-Petch relationship and substructural evolution in type 316L stainless steel*”. *Acta metallurgica*, 1995, Vol. 43, No. 11, pp. 3971- 3981

[2] Hongcai Wang, Innocent Shuro, Minoru Umemoto, Ho-Hung Kuo, Yoshikazu Todaka. “*Annealing behavior of nano-crystalline austenitic SUS316L produced by HPT*”. *Materials Science & Engineering A*, 2012, 556, pp. 906–910

[3] Jianjun Zhang, Guoxing Lu, Zhihua Wang, Dong Ruan, Amer Alomarah, Yvonne Durandet. “*Large deformation of an auxetic structure in tension: Experiments and finite element analysis*”. *Composite Structures*, 2018, 184, pp. 92–101

[4] L. Delcuse, S. Bahi, U. Gunpath, A. Rusinek, P. Wood, M.H. Miguelez. “*Effect of powder bed fusion laser melting process parameters, build orientation and strut thickness on porosity, accuracy and tensile properties of an auxetic structure in IN718 alloy*”. *Additive Manufacturing*, 2020, 36, 101339

[5] Hui Chen Luo, Xin Ren, Yi Zhang, Xiang Yu Zhang, Xue Gang Zhang, Chen Luo, Xian Cheng, Yi Min Xie. “*Mechanical properties of foam-filled hexagonal and re-entrant honeycombs under uniaxial compression*”. *Composite Structures*, 2022, 280, 114922

4. Conclusion

In questo lavoro è stata analizzata la risposta meccanica a trazione di una struttura reticolare auxetica 2D con cella a nido d'ape rientrante realizzata in AISI 316L. I provini sono stati prodotti con la Bound Metal Deposition, una tecnica basata sull'estrusione di una miscela di polvere di metallo e resina termoplastica che è stata poi sinterizzata in fornace. Questa è una soluzione per la stampa 3D abbastanza innovativa, molto più sicura dei metodi tradizionali di Additive Manufacturing, semplice e completamente office-friendly.

La prova di trazione è stata eseguita sui tre provini, ma solo quella sul 3.1_70 è stata ritenuta valida in quanto questo è stato l'unico provino che ha manifestato il comportamento auxetico. Per questo provino sono stati ricavati la resistenza a snervamento di 50 ± 10 MPa, la resistenza a rottura di 140 ± 30 MPa, l'allungamento percentuale del $30\pm 6\%$, il modulo di Young di 39 GPa e il coefficiente di Poisson. Per poter valutare correttamente le proprietà meccaniche bisognerà attendere la conclusione del ciclo di stampa di tutti i provini, in modo da ottenere la riproducibilità della risposta meccanica per queste strutture auxetiche. Questo permetterà anche di valutare l'influenza dei parametri geometrici della cella auxetica sulla proprietà meccaniche.

È stata studiata la microstruttura dei provini prima e dopo la prova di trazione. L'AISI 316L prodotto con la Bound Metal Deposition presenta porosità in numero e dimensioni significative. Inoltre, sono state rilevate fessurazioni lunghe fino a $400\ \mu\text{m}$. A causa del rapido riscaldamento e raffreddamento durante la deposizione nel materiale sono presenti elevate tensioni residue e nei grani si formano i geminati (Annealed Twins). La percentuale di geminati nei grani aumenta dopo la prova di trazione, in particolare nelle zone del provino in prossimità della superficie di frattura (Deformation Twins). I geminati sono elementi rafforzanti della microstruttura, al pari dei bordi di grano ed insieme determinano una resistenza di 160 ± 20 MPa. Bordi di grano e geminati, in termine di spessore ed estensione, generano in modo cooperativo un meccanismo di rafforzamento ed in particolare sono i due meccanismi di rafforzamento prevalenti alla base della risposta meccanica ottenuta mediante prova di trazione.

Il presente lavoro è da considerare quale prima fase dello studio, di conseguenza sono stati messi in evidenza alcuni problemi che andranno risolti negli sviluppi futuri. Innanzitutto, la forma del provino secondo la normativa ASTM E8/E8M andrà modificata, eliminando il raccordo tra tratto utile e teste di afferraggio che induce consistenti tensioni residue tra

afferraggio e tratto utile. Questo aspetto morfologico del provino, durante la prova di trazione, ha determinato la rottura di due dei tre casi proprio in corrispondenza delle teste di afferraggio.

Andranno anche modificati i parametri di stampa e di sinterizzazione per evitare lo scollamento dei layer depositati. Si potrà poi valutare la possibilità di eseguire trattamenti dopo la stampa per ridurre le porosità oppure di sottoporre i provini a processi termo-meccanici (cicli di deformazione e ricristallizzazione) per ottenere grani e geminati di dimensioni nanometriche e migliorare le proprietà meccaniche e la duttilità degli acciai inossidabili austenitici [1].

4.1. Riferimenti Bibliografici

[1] S.J. Wang, T. Jozaghi, I. Karaman, R. Arroyave, Y.I. Chumlyakov. “*Hierarchical evolution and thermal stability of microstructure with deformation twins in 316 stainless steel*”. Materials Science & Engineering A, Elsevier, 2017, 694, pp. 121–131

5. Ringraziamenti

Ringrazio il Professor Marcello Cabibbo, per essersi interessato al mio percorso di studi ed essere stato sempre disponibile.

Ringrazio la mia Correlatrice Maria Laura Gatto ed il Dottorando Alberto Santoni che mi hanno assistito durante il tirocinio e la preparazione dei campioni in laboratorio ed hanno chiarito tutti i miei dubbi.

Ringrazio i miei genitori e mio fratello, che mi hanno supportato in questi anni ed hanno sempre creduto in me.