



**UNIVERSITA' POLITECNICA DELLE MARCHE**

**FACOLTA' DI INGEGNERIA**

---

Corso di Laurea triennale in Ingegneria Meccanica

**Effetto dell'esposizione ad alta temperatura sull'acciaio 17-4PH prodotto per AM**

**Effect of high temperature exposure on AM produced 17-4PH steel**

Relatore: Prof. Stefano Spigarelli

Tesi di Laurea di: Massimiliano Feliciani

**A.A. 2020 / 2021**

# INDICE

<b>INTRODUZIONE</b>	<b>2</b>
<b>CAPITOLO 1 – Caratteristiche del materiale</b>	
1.1 Acciai INOX	3
1.2 Caratteristiche del materiale	4
1.3 Proprietà meccaniche	5
1.4 Proprietà fisiche	8
<b>CAPITOLO 2 – Processo produttivo</b>	
2.1 Cenni generali e storici	10
2.2 Tecnologie di produzione additiva	11
2.3 Materiali per AM	13
2.4 Bound metal deposition (BMD)	15
<b>CAPITOLO 3 – Preparazione dei provini</b>	
3.1 Prova Creep	16
3.2 Taglio libero ed inglobatura	18
3.3 Assottigliamento meccanico e lucidatura	19
3.4 Attacco chimico	20
<b>CAPITOLO 4 – Analisi sperimentale</b>	
4.1 Caratterizzazione dei vuoti	21
4.2 Prova di microdurezza	22
4.3 Prova di durezza Rockwell C	23
<b>CAPITOLO 5 – Analisi dati</b>	
5.1 Lotto 1	24
5.1.1 Campione “480°C 350 MPa”	24
5.1.2 Campione “480°C 400 MPa”	26
5.1.3 Campione “480°C 480 MPa”	28
5.1.4 Analisi dati lotto 1	30
5.2 Lotto 2 “Dense”	31
5.2.1 Campione “480°C 350 MPa”	31
5.2.2 Campione “480°C 400 MPa”	33
5.2.3 Campione “480°C 480 MPa”	35
5.2.4 Analisi dati lotto 2 “Dense”	37
<b>CAPITOLO 6 – Conclusioni</b>	<b>38</b>
<b>BIBLIOGRAFIA</b>	<b>39</b>

# Introduzione

L'argomento di questo lavoro è lo studio metallografico degli effetti dell'esposizione ad alta temperatura di due diversi lotti di provini di creep in acciaio inox 17-4 PH, realizzati tramite processo additivo bound metal deposition (BDM). La BDM è una tecnologia innovativa nel campo dell'additive manufacturing, definita binder based, ovvero basata sull'estrusione FDM di una pasta metallica, eliminando dunque laser e polveri e rendendo il sistema molto più sicuro per qualunque struttura. I due lotti di provini differiscono, però, per la percentuale di riempimento, superiore nel lotto 2 (definito "Dense"). Entrambi i lotti (composti da tre provini ciascuno) sono stati dapprima sottoposti a trattamento termico, con l'obiettivo di migliorarne le proprietà meccaniche, come la resistenza allo snervamento, e successivamente testati tramite prova creep-rottura, per determinare gli effetti della temperatura e della sollecitazione imposta al materiale. Tutte le prove sono state effettuate ad una temperatura di 480°C, ma su tre livelli di carico diversi, rispettivamente 350 Mpa, 400 Mpa e 480 Mpa. Da ogni provino è stato poi ricavato il tratto utile che, una volta inglobato, è stato sottoposto all'analisi metallografica e alle prove di durezza e micro-durezza ed infine attaccato chimicamente per evidenziare i bordi di grano.

Nel seguito di questa trattazione sono stati approfonditi in vari capitoli: il metodo di produzione, le caratteristiche chimiche, fisiche e i trattamenti ai quali è stato sottoposto il materiale, la procedura dello studio e, infine, i dati raccolti.

# Capitolo 1 - Caratteristiche del materiale

Questo capitolo è dedicato alla descrizione dell'acciaio 17-4 PH, dalle caratteristiche generali degli acciai inox, in particolare martensitici, alle proprietà meccaniche e chimiche proprie del materiale, fino ai possibili trattamenti termici in grado di ottimizzarle.

## 1.1 Acciai inox

Gli acciai inox sono leghe a base di ferro, cromo e carbonio ed eventualmente contenenti altri elementi come nichel, molibdeno, silicio, etc., le cui caratteristiche principali sono la resistenza alla corrosione e all'ossidazione. Questo avviene grazie alla quasi totale assenza di carbonio ed alla presenza di cromo (maggiore dell'11%), in grado di passivarsi e di costituire uno strato sottile di ossido che protegge il materiale, variabile in base alle caratteristiche chimiche del materiale, all'ambiente ossidante e al trattamento termico al quale il materiale è sottoposto. Lo strato passivo può essere più o meno resistente a seconda della concentrazione di cromo e alla presenza di altri elementi come nichel e molibdeno. Gli acciai inox si dividono in tre categorie in base alla loro microstruttura: ferritici (struttura CCC), austenitici (CFC) e martensitici (CCC).

Acciai inox martensitici:

Presentano una concentrazione di cromo variabile tra 11% e 18%, con carbonio elevato rispetto alle altre famiglie di acciai inox (1,1% circa) e con piccole percentuali di altri elementi di lega come manganese, cromo, molibdeno e silicio. Possiede caratteristiche meccaniche molto elevate, buone lavorabilità alle macchine utensili ed un'ottima resistenza allo scorrimento viscoso, oltre ad essere l'unico tipo di inox che può essere sottoposto a tempra (è autotemprante). La resistenza alla corrosione non è elevata come negli inox ferritici a causa del tenore di cromo non altissimo e di un'alta densità di difetti reticolari tipica della struttura martensitica.

Una particolare tipologia di acciai inox martensitici (possono essere anche austenitici) sono quelli indurenti per precipitazione (PH), che possono aumentare notevolmente le loro caratteristiche meccaniche per alcuni trattamenti di invecchiamento, che consentono di far precipitare fasi metalliche dure nella matrice martensitica (o austenitica) per aumentare le proprietà meccaniche della lega.

## 1.2 Caratteristiche generali acciaio 17-4 PH

L'acciaio 17-4 PH è un acciaio inossidabile martensitico, ottenuto per precipitazione/indurimento che offre un'elevata resistenza e durezza unita ad una eccellente resistenza alla corrosione. È inoltre dotato di una grande facilità di trattamento termico, oltre che di un'ottima saldabilità e lavorabilità alle macchine utensili. Queste caratteristiche lo rendono un materiale molto versatile, che lo rende infatti molto diffuso in ambito ingegneristico e di design.

La composizione chimica del materiale è riportata nella tabella seguente:

<b>Elemento</b>	<b>Percentuale in peso</b>
Carbonio	$\leq 0.38 \%$
Silicio	$\leq 1 \%$
Manganese	$\leq 1 \%$
Zolfo	$\leq 0.030 \%$
Piombo	$\leq 0.040 \%$
Cromo	15-17,50 %
Nichel	3-5 %
Rame	3-5 %
Niobio Tantalio	0.15-0.45 %
Ferro	Resto

**Tabella 1.1:** Valori limite composizione acciaio 17-4 Ph (Fonte: sidex.it)

Ogni elemento presente nella struttura conferisce al materiale delle proprietà:

- Cromo: rende inossidabili gli acciai quando presente oltre l'11% e stabilizza la ferrite  $\alpha$  (forte azione alfabena). Aumenta la resistenza all'usura e la temprabilità, riducendo invece la fragilità a freddo
- Carbonio: aumenta la durezza in ogni stadio del trattamento, soprattutto se il materiale è sottoposto a tempra
- Silicio: aumenta durezza, resistenza, temprabilità e resistenza all'usura

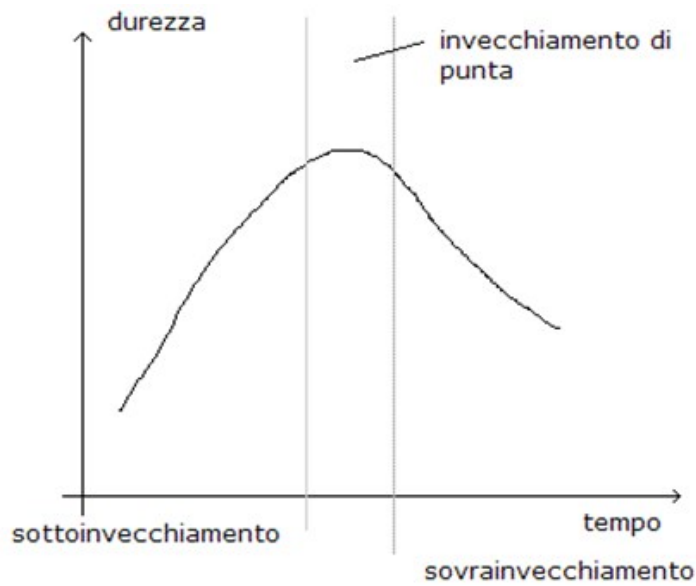
- Manganese: elemento gammogeno, che serve quindi a stabilizzare l'austenite. Riduce la fragilità a caldo e la velocità di raffreddamento (aumentando la temprabilità). Aumenta invece durezza, tenacità e resistenza all'usura.
- Zolfo: migliora la lavorabilità alle macchine utensili, sacrificando una parte della resistenza alla corrosione
- Piombo: facilita la lavorazione alle macchine utensili
- Nichel: altro elemento gammogeno (più del manganese). Può dare problemi di allergicità, per questo si inserisce il manganese. Aumenta l'attitudine al trattamento termico, migliora resistenza e tenacità anche a basse temperature. Aumenta inoltre la durezza e la resistenza meccanica
- Rame: permette l'indurimento per precipitazione
- Niobio: evita la precipitazione dei carburi del cromo che potrebbero rendere l'acciaio sensibile alla corrosione

Indurimento per precipitazione:

Noto anche come indurimento per invecchiamento, è una tecnica in cui il calore viene applicato ad un materiale (ad esempio una lega metallica) per rafforzarlo. Il processo consiste di tre trattamenti: solubilizzazione, tempra ed invecchiamento. Il procedimento indurisce il materiale creando precipitati che arrestano il movimento delle dislocazioni nel reticolo, causa principale della plasticità di un materiale. Arrestandole viene aumentata la resistenza allo snervamento del materiale.

Il trattamento inizia con il riscaldamento del materiale a temperatura molto elevata, in modo da dissolvere completamente i precipitati (operazione che richiede da 1 a 20 ore) e rendere la soluzione sovrasatura e pronta per i trattamenti successivi. La sovrasaturazione si ottiene mediante tempra, che può essere completata in acqua, aria o in una miscela delle due. A questo punto la soluzione viene invecchiata: l'invecchiamento artificiale si ottiene riscaldando il materiale oltre la temperatura ambiente per 2-20 ore. La temperatura di invecchiamento e il tempo variano in base ai parametri desiderati dal prodotto finale.

A causa della dipendenza esponenziale della diffusione in funzione della temperatura il processo risulta piuttosto delicato: una diffusione troppo lenta o incompleta per scarsa durata (sotto-invecchiamento) renderà le particelle inefficaci ad ostacolare il movimento delle dislocazioni. Viceversa, il sovra-invecchiamento comporterà particelle in scarsa quantità e troppo distanti tra loro per interagire con le dislocazioni. L'andamento è riportato nella figura sottostante (può essere esteso anche alla resistenza).



**Figura 1.1:** andamento della durezza in funzione del tempo di invecchiamento

Trattamenti termici:

L'acciaio 17-4 viene trattato termicamente per incrementare le proprietà meccaniche. Di seguito sono riportati i vari trattamenti termici standard attuati sul materiale:

<b>Condizione</b>	<b>Riscaldamento a <math>\pm 8,4^\circ\text{C}</math></b>	<b>Permanenza alla temperatura (h)</b>	<b>Tipo di raffreddamento</b>
H900	428°C	1	Aria
H925	496°C	4	Aria
H1025	551°C	4	Aria
H1075	580°C	4	Aria
H1100	593°C	4	Aria
<b>H1150</b>	<b>621°C</b>	<b>4</b>	<b>Aria</b>
H1150M	760 o 621 °C	2+4	Aria

**Tabella 1.2:** trattamenti termici standard acciaio 17-4

Condizione A (iniziale): Solubilizzato a  $1039^\circ\text{C} \pm 14^\circ\text{C}$  e raffreddato in aria a  $T \leq 32^\circ\text{C}$ . Tale trattamento consente di ottenere una dimensione più uniforme dei grani.

### 1.3 Proprietà meccaniche

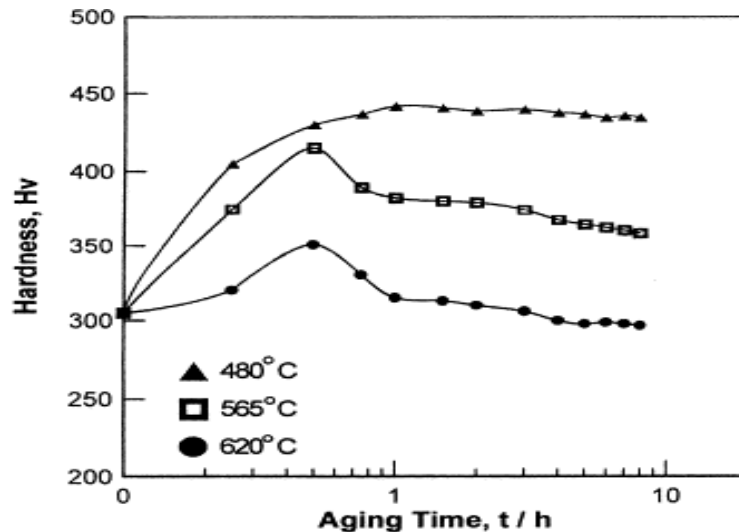
Di seguito sono riportate le proprietà statiche ottenute dai diversi trattamenti termici standard:

Condizione	Temperatura di tempra (°C)	Tempo (h)	Carico di rottura (Mpa)	Carico di snervamento (Mpa)	Allungamento (in % 50 mm)	Durezza Rockwell (HRC)	Durezza Brinell (HB)
A	-	-	1105	1000	15	38 max	363 max
H900	480	1	1310	1170	10	40	388
H925	495	4	1170	1070	10	38	375
H1025	550	4	1070	1000	12	35	331
H1075	580	4	1000	860	13	32	311
H1100	595	4	965	795	14	31	302
<b>H1150</b>	<b>620</b>	<b>4</b>	<b>930</b>	<b>725</b>	<b>16</b>	<b>28</b>	<b>277</b>
H1150M	760+620	2+4	795	520	18	24	255
H1150D	620+620	4+4	860	725	16	24	255

**Tabella 1.3:** Trattamenti termici standard acciaio 17-4 PH (in evidenza il trattamento attuato sui provini studiati, fonte:sidex.it)

L'invecchiamento gioca un ruolo fondamentale nell'andamento delle proprietà meccaniche.

L'andamento di quest'ultime è evidenziato dal grafico sottostante:



**Figura 1.2:** Andamento della durezza in funzione della durata dell'invecchiamento

Si osserva che l'acciaio raggiunge il massimo della durezza dopo circa mezzora/un'ora dall'inizio del trattamento, a seconda della temperatura, mentre andando a prolungare ulteriormente l'invecchiamento la durezza cala in maniera evidente rispetto al valore massimo, fino a raggiungere i valori del materiale solubilizzato.



## 1.4 Proprietà fisiche

La tabella 1.4 (sottostante) mostra la variazione delle proprietà fisiche del materiale a seconda del trattamento a cui è stato sottoposto:

	Condizione			
	A	H900	H1075	H1150
Densità (g/cm <sup>3</sup> )	7.78	7.8	7.81	7.82
Coefficiente medio di espansione termica x10 <sup>-6</sup> (mm/mm/°C)				
(-73)-->21 °C	/	10.4	/	11
21-->93 °C	10.8	10.8	11.3	11.9
21-->204°C	10.8	10.8	11.7	12.4
21-->316°C	11.2	11.3	11.9	12.8
21-->427°C	11.3	11.7	12.2	12.9
21-->482°C	/	/	/	13.1
Conducibilità termica (W/m/K)				
149°C	/	17.9	/	/
260°C	/	19.5	/	/
460°C	/	22.5	/	/
482°C	/	22.6	/	/
Calore specifico (J/kg/K)				
0/100°C	460	460	/	/

**Tabella 1.4:** Variazione delle proprietà fisiche del materiale in base al trattamento termico subito (**Dati AK steel**)

Altre proprietà degne di nota sono il modulo elastico, valente circa 196 GPa, e la resistività elettrica, che si attesta sugli 800 nΩm (valori tipici allo stato ricotto).

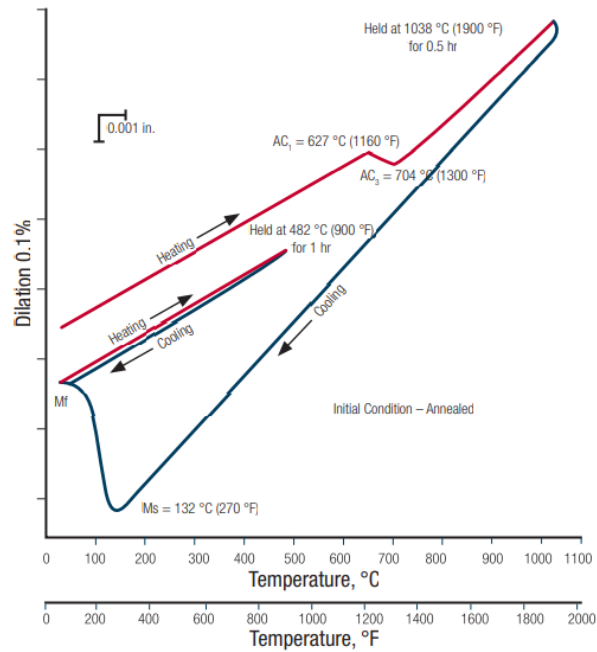
Cambiamento dimensionale:

L'acciaio durante il trattamento termico subisce, ovviamente, delle variazioni di lunghezza che possono essere più o meno a seconda del trattamento scelto.

Condizione	Contrazione partendo dalla condizione A
H900	0.00045
H925	0.00051
H1025	0.00053
H1100	0.0009
<b>H1150</b>	<b>0.0022</b>
H1150-M	0.00037 o 0.0026

**Tabella 1.5:** Valori di contrazione dell'acciaio (mm/mm) in risposta al trattamento termico (Dati AK steel)

Per analizzare meglio le variazioni di lunghezza che avvengono lungo tutto il processo è utile osservare la figura 1.3, che mostra la dilatazione/compressione dell'acciaio nei vari stadi:



**Figura 1.3:** andamento della dilatazione in funzione della temperatura

## Capitolo 2 – Processo produttivo

In questo capitolo verrà approfondita la fase di produzione del materiale, partendo da uno sguardo generale all'additive manufacturing, con le diverse tecnologie che racchiude, e andando infine a descrivere in maniera dettagliata il metodo di produzione dei provini studiati, il bound metal deposition (BDM).

### 2.1 Cenni generali e storici

Il termine additive manufacturing è stato coniato per racchiudere tre concetti: rapid prototyping, rapid tooling, e rapid manufacturing, allo scopo di identificare le tre principali destinazioni di utilizzo. Si tratta di una famiglia di processi basati sulla stratificazione progressiva di materiale su livelli sovrapposti (verso l'alto) al fine di ottenere un oggetto tridimensionale. Singoli strati di materiale generati con diversi metodi in base alla tecnologia utilizzata. Il processo di produzione additiva ha come input la progettazione CAD del modello 3D, che poi viene suddiviso in più strati di piccolo spessore da un apposito software, che poi vengono stampati dalla macchina. In contemporanea vengono aggiunti al modello 3D eventuali supporti (da creare mediante AM oppure già creati in precedenza) che permettono al particolare di non collassare su sé stesso durante la produzione. Infine, i particolari ricavati possono subire trattamenti chimici e termini in post-produzione. L'additive manufacturing permette massima libertà in fase di progettazione, massima leggerezza del componente, nessun costo per la realizzazione di stampi, utensili ed attrezzature di produzione, riduzione di costi e tempi dal disegno al prototipo ed indipendenza dei costi dal volume di produzione.

L'AM nasce come evoluzione dei metodi di prototipazione, velocizzando e ottimizzando un processo realizzato in modo quasi del tutto manuale. La storia dell'additive manufacturing ha inizio nel 1981, anno in cui Hideo Kodama brevetta la prototipazione rapida, ma è 5 anni dopo, quando Charles Hull sviluppa la stereolitografia (SLA), tecnologia basata sulla concentrazione di una sorgente luminosa (lampada UV e laser) in una vasca di resina fotopolimerica, che si dà ufficialmente il via all'avvento dell'AM. Altre due tecniche di stampa la cui invenzione è stata fondamentale per lo sviluppo della tecnologia sono la SLS (selective laser sintering) e la FDM (fused deposition modeling). L'invenzione della SLS, brevettata nel 1989, si deve a Carl Deckard: il processo consiste nella sinterizzazione selettiva tramite raggio laser (200-400W) di un letto di

polvere metallica strato per strato. L'invenzione della FDM è invece datata 1992, ad opera di Scott Crump: questa tecnica prevede che un filamento costituito da polimeri e riscaldato da una resistenza viene fatto passare attraverso un ugello, il quale strato dopo strato si solidifica e riesce a dar forma all'oggetto.

Il passo decisivo dell'evoluzione dell'AM è avvenuto però soltanto nel 2005, quando Adrian Bowyer ha inventato la prima stampante 3D auto-replicante open-source, permettendo all'AM di iniziare la sua ascesa verso i livelli a cui è arrivata oggi. Come riporta SmartTech Publishing nel 2018 il mercato delle tecnologie additive ha raggiunto un valore di 9.3 miliardi di \$, e le previsioni riportano che entro il 2027 si andranno a superare i 45 miliardi.

## 2.2 Tecnologie di produzione additiva

Le tecnologie additive sono suddivise in tre macrocategorie, che si distinguono per la consistenza del materiale utilizzato:

- Polveri: tecniche basate sulla sinterizzazione o fusione delle polveri o sulla deposizione di un legante chimico su un letto di polvere omogeneo
- Solidi: tecniche che prevedono l'incollaggio stratificato di fogli o l'estrusione di un materiale solido o semi-solido
- Liquidi: tecniche di fotopolimerizzazione tramite lampade UV o di stampaggio a getto

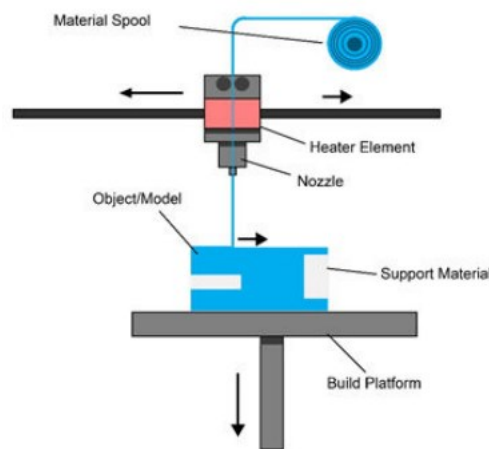
L'impiego di una o dell'altra varia in base ad una serie di parametri, quali: tipo di materiale, resistenza meccanica del pezzo, finitura superficiale desiderata, velocità di produzione, investimento necessario e costo finale.

L'ASTM (American Society for Testing and Materials) International, un organismo di normalizzazione statunitense, suddivide le tecnologie di fabbricazione additiva nelle seguenti famiglie di processi:

- Vat polymerization
- Material extrusion
- Binder getting
- Powder bed fusion
- Direct energy deposition
- Sheet lamination

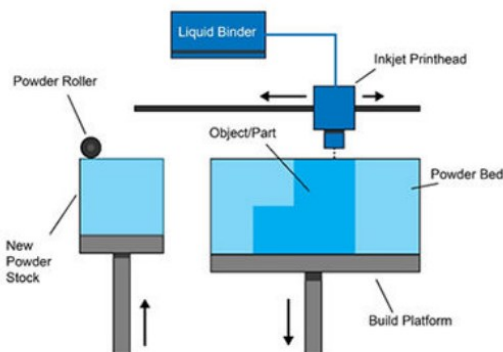
Tra queste le principali sono: material extrusion, binder getting e powder bed fusion:

- Material extrusion - Questa tecnologia sfrutta il processo di estrusione: Un materiale malleabile in uno stato semi-solido viene depositato su uno strato di materiale sottostante depositato in precedenza e già solidificato in modo progressivo, consentendo la fabbricazione dell'oggetto dal basso verso l'alto. A fronte di ottime proprietà chimiche e meccaniche, la finitura superficiale dei prodotti realizzati con questa tecnologia appare grezza, in quanto gli strati di filamento risultano evidenti. La principale tecnologia di questa famiglia è la fused metal deposition (FMD).



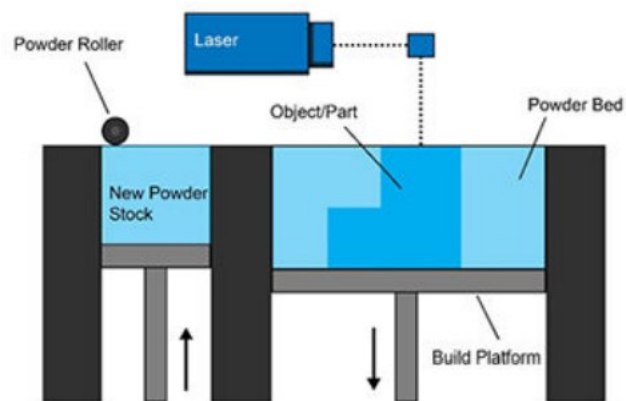
**Figura 2.1:** schema di funzionamento material extrusion

- Binder getting – In questo caso non viene rilasciato il materiale di costruzione ma un legante chimico in grado di unire in maniera progressiva i singoli granelli di un letto omogeneo di polvere. I materiali trattabili con questo procedimento sono polveri plastiche, compositi e polveri metalliche. I pezzi realizzati con questa tecnologia sono generalmente molto porosi e piuttosto fragili risultando però molto più economici rispetto alle altre tecnologie.



**Figura 2.2:** schema di funzionamento binder getting

- Powder bed fusion: Processo che sfrutta energia termica per fondere e solidificare una regione di un letto di polvere, strato dopo strato, posizionata su un piano mobile in direzione verticale. Una volta completato uno strato, la piattaforma mobile si muove verso il basso e un elemento mobile orizzontale deposita nuova polvere per lo strato successivo. Le principali tecnologie che sfruttano questi principi sono: Selective laser sintering (SLS), direct metal laser sintering (DMLS)/selective laser melting (SLM) e Electron beam melting (EBM).



**Figura 2.3:** schema di funzionamento powder bed fusion

## 2.3 Materiali per AM

Le tecnologie di produzione additiva permettono l'utilizzo di una grande varietà di materiali, i quali si possono suddividere in diverse famiglie, due delle quali risultano di maggiore interesse nel settore dell'ingegneria industriale: i polimeri, che garantiscono costi inferiori sia in termini di acquisto che di stampa, e i metalli, che offrono prestazioni di livello più elevato per le proprietà meccaniche, ma richiedono tecnologie più costose e complesse.

In generale tutti i polimeri possono essere stampati. I più interessanti sono:

- PLA: materiale molto flessibile derivante dall'amido, fornisce buona stabilità coniugata ad un ritiro ridotto e buone caratteristiche meccaniche. Si stampa a temperature inferiori rispetto agli altri polimeri.

- ABS: adatto alle applicazioni con sforzi elevati grazie alle sue proprietà meccaniche. Presenta alta resistenza meccanica e al graffio, buona resistenza al calore, elevata rigidità ed elevato ritiro. Può essere lucidato e verniciato facilmente.
- Nylon: presenta proprietà meccaniche molto interessanti, ma va trattato con maggiore attenzione rispetto agli altri polimeri. Necessita di temperature di stampaggio superiori a 250° ed è molto sensibile all'umidità.
- HDPE: uno dei materiali plastici più diffusi, e può essere stampato senza particolari accorgimenti. Grande resistenza agli agenti chimici, ideale per le applicazioni nell'industria chimica ed elettrica.
- PVA: utilizzato per la creazione di supporti da eliminare per immersione in acqua, essendo idrosolubile, ma resistente agli idrocarburi. Va conservato in un luogo asciutto per evitarne il degrado.

Tra i materiali metallici i principali sono:

- Alluminio: molto leggero, buon compromesso fra capacità termiche e peso contenuto
- Cobalto-cromo: utilizzato in applicazioni ad alta temperatura. Proprietà meccaniche e termiche elevatissime, con le proprietà meccaniche che migliorano fino a 500-600°C.
- Nichel: resistenza a temperature elevatissime, presenta un'ottima resistenza meccanica e all'ossidazione. Spesso utilizzate fino a temperature superiori a 1200°C.
- Acciaio: lega più utilizzata grazie alla sua notevole flessibilità applicativa. Ne esistono numerose tipologie di acciai con le stesse caratteristiche che possiedono i normali acciai forgiati. Anche loro possono essere inossidabili e sottoposti a tempra.
- Titanio: lega a bassa densità con notevoli proprietà meccaniche e resistenza alla corrosione. Presenta inoltre un'ottima biocompatibilità.

## 2.4 Bound metal deposition (BMD)

Nonostante le tecnologie additive abbiano fatto passi da gigante negli ultimi anni, è sempre presente una barriera dovuta a costi e complessità di gestione degli impianti, specialmente in quelle per la stampa dei metalli, generalmente basate su fasci di potenza (laser ed elettroni). I problemi di costo e complessità vengono risolti dall'utilizzo di macchine basate sull'estrusione FDM, disponibili a bassissimo costo e molto semplici ed intuitivi da utilizzare. Purtroppo, le tecniche FDM tradizionali mostrano i loro limiti di applicabilità industriali in funzione dei materiali processabili, principalmente polimeri, che difficilmente incontrano le specifiche di applicazioni funzionali reali richiedenti parti con elevata resistenza. In questo contesto si inserisce la tecnologia di bound metal deposition, sviluppata dallo studio system+. Questa tecnologia viene definita binder based e si basa sull'estrusione FMD di una pasta metallica, composta per circa metà da leganti polimerici che poi vengono rimossi per ottenere il pezzo finito (pezzo verde). Il legante consente una gestione migliore e semplificata della polvere metallica. Tuttavia, le parti ottenute necessitano di alcuni passaggi di post-processing: il debinding (lavaggio di deceratura) viene effettuato in un apposito sistema che attraverso l'uso di un solvente che discioglie gran parte del legante. Le parti vengono quindi sinterizzate nella fornace ad una temperatura vicina alla temperatura di fusione dell'acciaio (pezzo marrone). La tecnologia BMD elimina dunque i laser e le polveri sfuse, rendendo il sistema sicuro da usare in qualsiasi struttura, e consentendo la creazione di parti in metallo con un metodo controllato e ripetibile. La complessità ottenibile sulle parti è elevata ed i componenti prodotti lo dimostrano: sottosquadri, superfici free-form, canali conformali e persino strutture lattice possono essere ottenute con questa tecnologia, ma sempre rispettando i vincoli imposti dagli step di post-processing. Pareti spesse che difficilmente possono essere decerate, pezzi massivi con parti estremamente snelle soggetti a sbilanciamenti termici o pezzi piani ad ampia superficie, tuttavia, risultano al momento fuori dalla portata. Le densità ottenibili dichiarate si attestano così tra il 96-98%, leggermente inferiori a quanto concesso dalle tecnologie additive tradizionali a fasci di potenza (che possono superare il 99,5%).

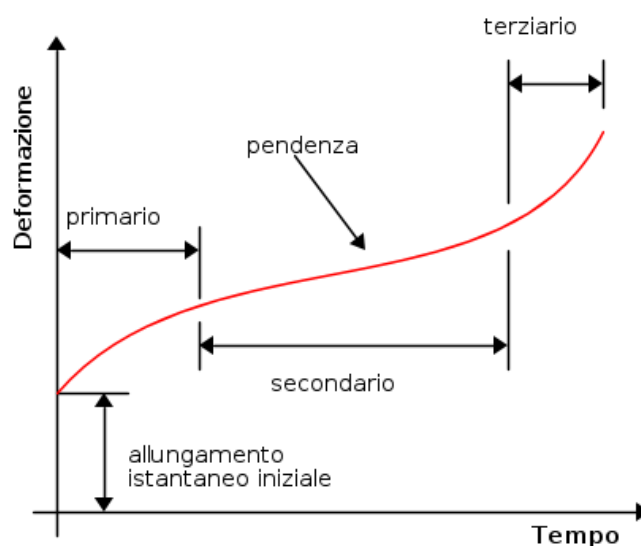


## Capitolo 3 – Preparazione dei provini

In questo capitolo vengono approfondite tutte le operazioni compiute sul provino una volta stampato, al fine di renderlo idoneo alla successiva analisi, e le macchine con le quali sono state effettuate. Le operazioni eseguite sono, in sequenza: prova creep-rottura, taglio del tratto utile, inglobatura, lucidatura ed infine attacco chimico.

### 3.1 Prova creep

La prova di creep permette di valutare lo scorrimento viscoso dovuto alle deformazioni a caldo prodotte nel tempo in condizioni di carico statico. I tratti del materiale sottoposti alla prova sono solitamente quelli soggetti a maggiore stress nel corso della vita dello stesso, per cui si vogliono conoscere i suoi parametri in condizioni di esercizio. Lo sforzo viscoso si manifesta nei materiali viscoelastici a temperature superiori a quella di scorrimento, solitamente coincidente con quella di ricristallizzazione, che può essere approssimata a circa metà della temperatura di fusione. Come mostrato in figura 3.1 il creep si può suddividere in tre fasi: creep primario, creep secondario e creep terziario.



**Figura 3.1:** Andamento della deformazione nel corso della prova di creep (fonte: [electroyou.it](http://electroyou.it))

Le tre fasi del processo si differenziano in particolare per l'andamento della velocità di deformazione:

- Creep primario: Si ha deformazione elasto-plastica, con velocità di deformazione decrescente con il passare del tempo.
- Creep secondario: la velocità di deformazione rimane costante, si stabilisce l'equilibrio tra incrudimento e ripristino.
- Creep terziario: La velocità di deformazione aumenta rapidamente fino ad arrivare alla rottura del provino, che avviene soprattutto a causa dello scorrimento dei bordi di grano.

Per ogni curva si calcola la velocità minima di creep. Un valore comunemente utilizzato per misurare la resistenza a creep è lo sforzo nominale che produce come effetto una velocità minima di creep pari a  $10^{-5}$  %/h. I dati ricavati dalle prove di creep possono essere rappresentati ponendo in ordinata lo sforzo di creep-rottura e in ascissa il parametro di Larson-Miller:  $P = T (\log(t_r) + C)$ , dove T è la temperatura in K,  $t_r$  è il tempo di creep-rottura e C una costante.

Per migliorare la resistenza allo scorrimento viscoso si possono effettuare opportuni trattamenti sul materiale come normalizzazione, ricottura o solidificazione direzionale.

La prova di creep (o creep-rottura) viene effettuata in una macchina apposita che consente allo stesso tempo di mantenere il materiale a temperature anche molto elevate e sottoposto ad un livello di carico costante (figura 3.2). Nel caso dei provini in esame la temperatura alla quale sono state effettuate tutte le prove è di 480°C, mentre i livelli di carico sono stati 3: 350 MPa, 400 MPa e 480 MPa



Figura 3.2: Macchina per prova creep  
(Fonte: catalogo zwickroel.com)

Il provino impiegato nelle prove creep è molto simile a quello usato nelle prove di trazione, con alcune specifiche: nel caso di sezione circolare non deve essere minore di 4 mm<sup>2</sup>, nel caso di provino a sezione rettangolare il rapporto dei lati non deve essere maggiore di 4:1 e il lato più piccolo non deve essere minore di 2 mm.

### 3.3 Taglio del tratto utile ed inglobatura

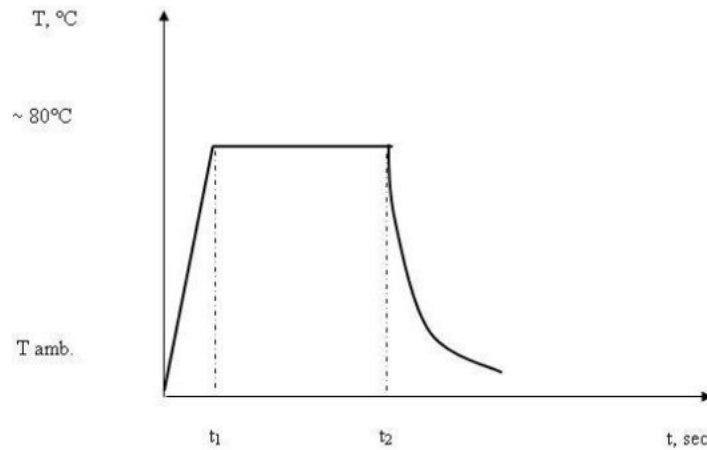
Una volta che le prove di creep rottura sono state effettuate, si è proceduto con il taglio del tratto utile dei provini, effettuato tramite mola da taglio ad acqua con appositi dischi. La lunghezza del tratto utile ricavato dal taglio è differente per ogni provino a causa delle diverse zone in cui si è verificata la rottura su ciascuno durante la prova di creep. Sono stati ricavati i tratti più lunghi tratti possibili, in accordo con la grandezza supportata dall'inglobatrice usata successivamente.

Successivamente al taglio, il tratto utile è stato inglobato tramite l'apposita macchina (inglobatrice, figura 3.3). Le resine possono essere di diverso tipo (trasparenti, opache o conduttive) e l'inglobatura può essere effettuata con polimerizzanti a freddo o a caldo, processo utilizzato in questo studio.



**Figura 3.3:** inglobatrice

Il montaggio eseguito mediante resine termoplastiche richiede un riscaldamento sottopressione. Il provino è inserito con la resina (in granuli) nel cilindro di una pressa ( $d=25-40$  mm) e viene portato gradualmente alla temperatura di fusione e li mantenuto, sotto pressione, per alcuni minuti. Poi il sistema resina-campione viene raffreddato. L'andamento del processo è mostrato in figura 3.4.



**Figura 3.4:** andamento della temperatura del composto resina-materiale nel tempo

Il grafico mostra come nella prima fase, da 0 a  $T_1$  la resina ed il provino vengono scaldati fino alla temperatura ottimale di fusione della resina. In questa fase (circa 2 minuti) la pressione non subisce variazione di rilievo. Successivamente, la temperatura rimane a circa 80-120 °C e la pressione aumenta fino a 20 Pa. Il processo dura circa 5-8 minuti ( $T_2 - T_1$ ) a seconda della quantità di resina introdotta. A compattazione avvenuta si raffredda il composto fino alla temperatura ambiente facendo scorrere acqua corrente su bobine avvolte attorno alla camera nella quale sono alloggiati campione e resina.

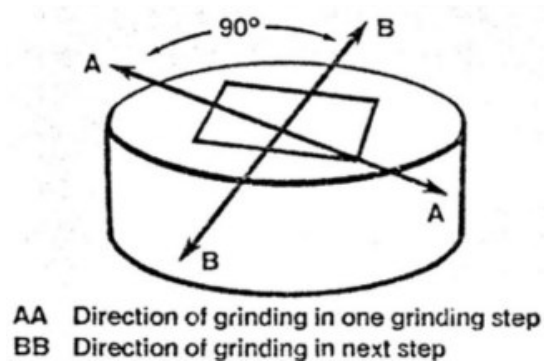
### 3.4 Assottigliamento meccanico e lucidatura

Il campione inglobato subisce quindi una lavorazione tramite carte abrasive al SiC di diverse granulometrie, operazione effettuata tramite lappatrice (figura 3.5). Le granulometrie utilizzate in questo processo sono state 3: 1200, 2400 e 4000 grit.



**Figura 3.5:** lappatrice

Il campione è stato sempre mantenuto nella stessa orientazione sulle carte abrasive. Al cambio della carta abrasiva il campione è stato ruotato di 90° e mantenuto in quella posizione fino al termine del processo su quella specifica granulometria, così da visualizzare solamente i segni dell'ultima carta abrasiva utilizzata, come in figura 3.6.



**Figura 3.6:** Orientazione del campione sulla carta abrasiva

Il campione è stato infine lucidato tramite l'utilizzo di un panno abrasivo e di pasta diamantata.

### 3.6 Attacco chimico

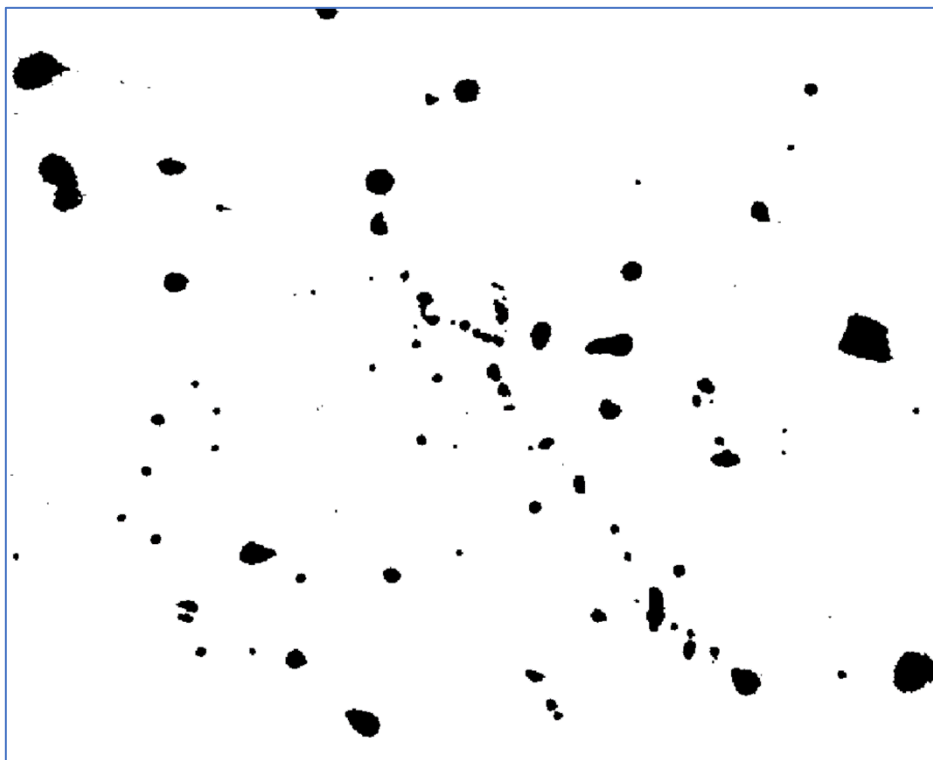
L'ultimo procedimento effettuato sul provino è l'attacco chimico, che permette di mettere in risalto dettagli della microstruttura del materiale: bordi di grano, seconde fasi, strutture allotropiche (martensite, ferrite, austenite), carburi, geminati, linee di flusso dovute al raffreddamento in fase di formatura del materiale, e soprattutto gli effetti delle lavorazioni meccaniche. L'attacco chimico dei provini studiati è costituito da: 10 ml di acido acetico ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), 15 ml di acido cloridrico ( $\text{HCl}$ ) e 10 ml di acido nitrico ( $\text{HNO}_3$ ). La soluzione è stata distribuita su tutto il campione e lasciata agire per circa 10-15 secondi, e successivamente sciacquato per eliminare gli ultimi residui di soluzione non evaporati.

## Capitolo 4 – Analisi sperimentale

Dopo aver effettuato tutte le preparazioni sui campioni sono state effettuate le metallografie al microscopio elettronico che hanno permesso la conta dei vuoti tramite software apposito, e successivamente le prove di microdurezza e durezza.

### 4.1 Caratterizzazione dei vuoti

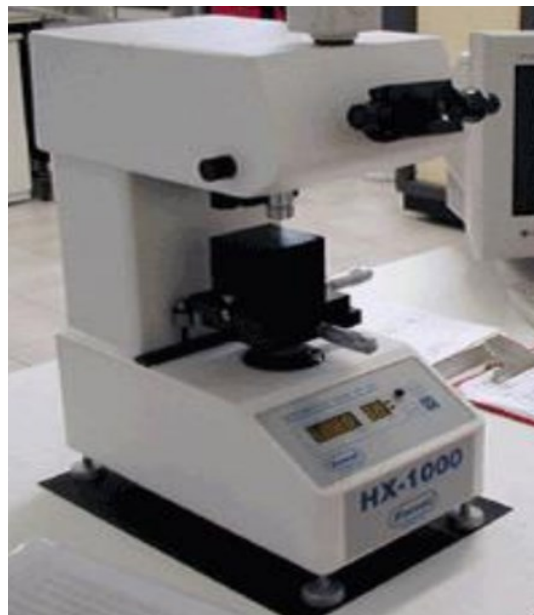
Per ogni campione (6 in totale) sono state ricavate dieci immagini. Di queste sei per provino sono state scelte per effettuare la conta dei vuoti, in base al loro stato di lucidatura e alla presenza di difetti superficiali evidenti che venivano riscontrati dal software come vuoti. Per effettuare l'operazione è stato utilizzato il software ImageJ, che permette di rilevare la percentuale di vuoto presente in ogni immagine esaminata. La percentuale esatta di vuoti per ogni campione è data successivamente dalla media dei vuoti delle sei immagini scelte in partenza.



**Figura 4.1:** esempio di visualizzazione vuoti tramite ImageJ (campione “dense 350MPa”)

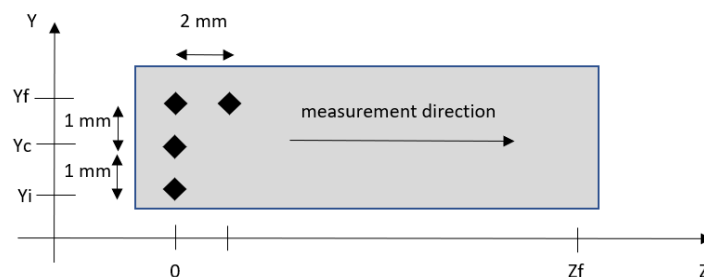
## 4.2 Prova di microdurezza

La prova di microdurezza viene effettuata con l'ausilio del microdurometro con microscopio ottico (figura 4.2), imprimendo un certo carico per una durata di tempo prestabilita. Il penetratore Vickers consiste in un diamante tagliato a piramide quadra con un'apertura di  $136^\circ$ . Sul campione rimarrà poi un'impronta il cui diametro viene misurato tramite software e successivamente convertita in durezza Vickers utilizzando la formula  $HV = 1.854(F/D^2)$ , in cui F è il carico applicato (300 gf in questo caso) e D è l'impronta, misurata in millimetri quadrati. Il carico viene applicato per 10 secondi in questo studio.



**Figura 4.2:** microdurometro

Una volta ottenuti i diametri delle impronte e convertiti in HV vengono calcolate media, deviazione standard e deviazione dalla media, per ottenere il risultato finale. I campioni sono stati posizionati sulla macchina seguendo lo stesso schema, con la parte allungata a rottura sulla destra. Le misurazioni sono state effettuate seguendo lo standard in figura 4.3.



**Figura 4.3:** schema di distanziamento delle misurazioni

### 4.3 Prova di durezza Rockwell C

Nella prova di durezza Rockwell C si misura la profondità dell'impronta lasciata dal penetratore, che è costituito da un cono di diamante di apertura  $120^\circ$  e diametro di raccordo 2 mm, a differenza dei metodi Brinell e Vickers in cui si misura la dimensione dell'impronta lasciata. Il carico viene applicato in due fasi, per escludere eventuali errori di misura dovuti al gioco della misurazione della profondità di penetrazione. La procedura consiste nel collocare il penetratore sulla superficie del pezzo di cui misurare la durezza, applicando una forza iniziale (precarico) da circa 100 N (massa di 10 kg) o di circa 30 N (massa di 3 kg) e quindi applicando una forza addizionale per un intervallo di tempo definito. Quando il penetratore raggiunge la penetrazione massima si rimuove la forza addizionale lasciando il precarico che agisce ancora sul pezzo. La misura della profondità raggiunta è correlata con la misura di durezza. Questa prova è usata solitamente per materiali molto duri, con valore maggiore di HB 200.

Per la prova di durezza effettuata è stato applicato un carico di 150 F kg. Successivamente, come per la prova di microdurezza, sono state calcolate valore medio, deviazione standard e deviazione dalla media per avere il valore finale con relativo errore di misura.



**Figura 4:** Durometro Rockwell C



## Capitolo 5 – Analisi dati

In questo capitolo vengono esposti ed analizzati i dati rilevati dalle prove effettuate sui campioni, integrate con le immagini pre e post attacco chimico in modo da analizzare i bordi di grano nelle zone di maggior concentrazione dei vuoti.

### 5.1 Lotto 1

#### 5.1.1 Campione "480°C 350 MPa"

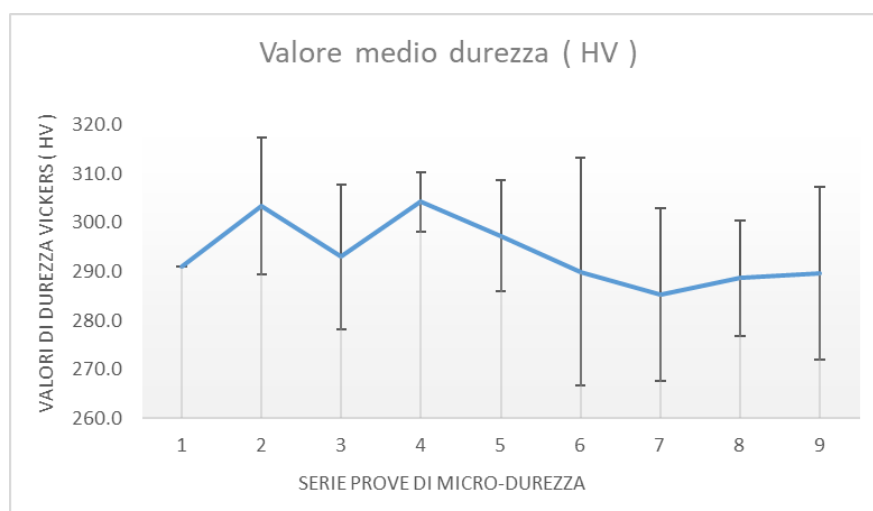
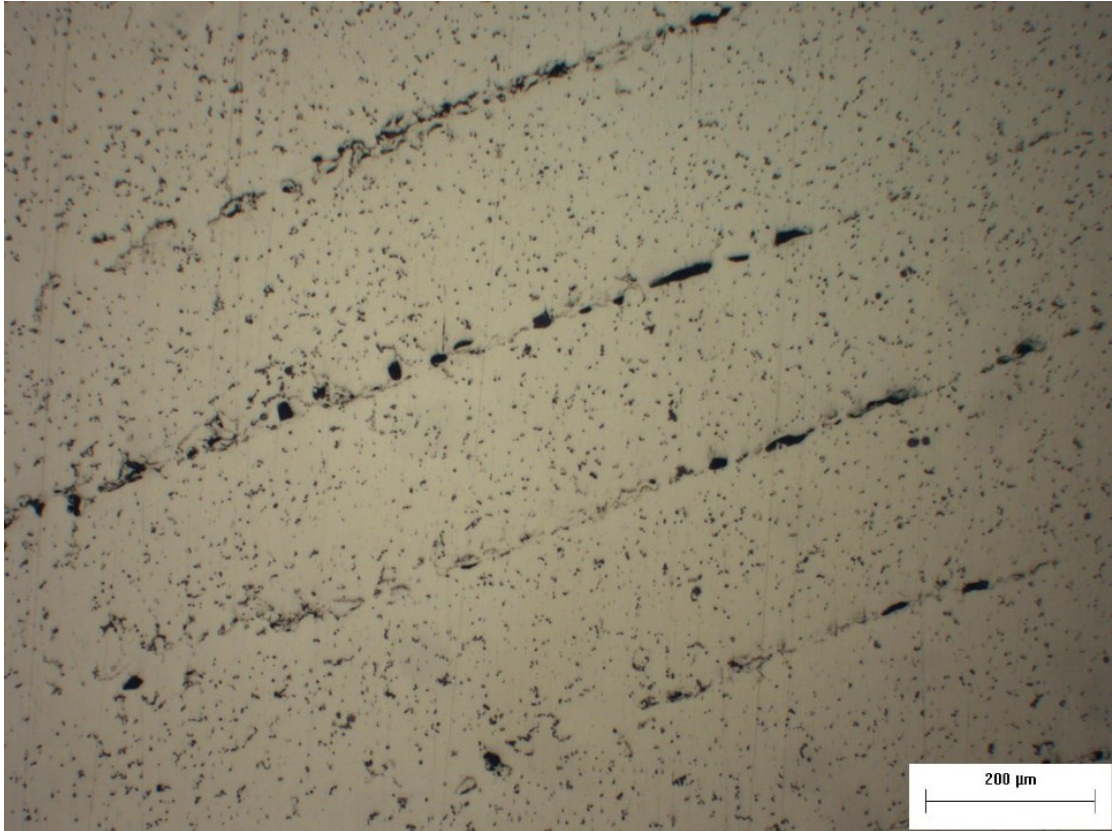


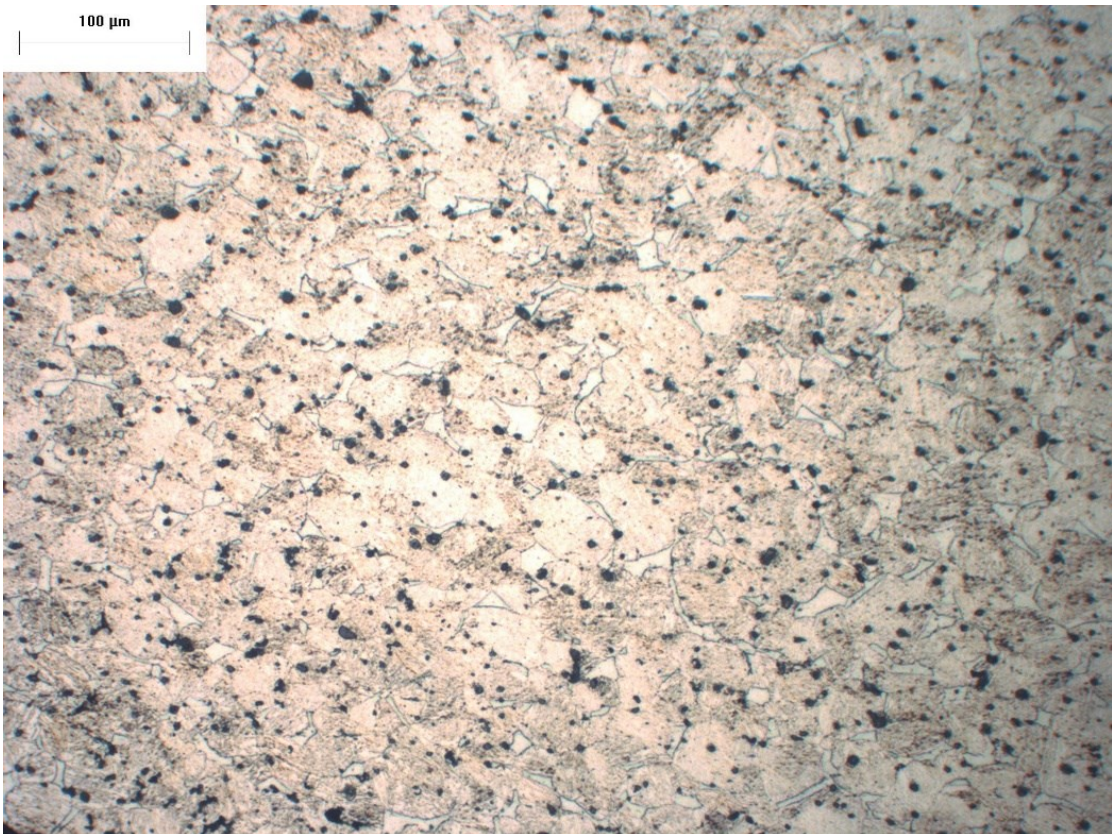
Figura 5.1: Andamento della durezza vickers e relativi errori di misura

Valore medio durezza Vickers (HV)	293,63 ± 12,96
Valore medio durezza Rockwell (HRC)	32 ± 2,24
Percentuale media di vuoti	6,89 %

Tabella 5.1: Valori caratteristici campione "480°C 350 MPa"



**Figura 5.1:** campione "480°C 350 MPa", zoom 10x0.8



**Figura 5.2:** campione "480°C 350 MPa" attaccato chimicamente, zoom 20x0.8



### 5.1.2 Campione "480°C 400MPa"

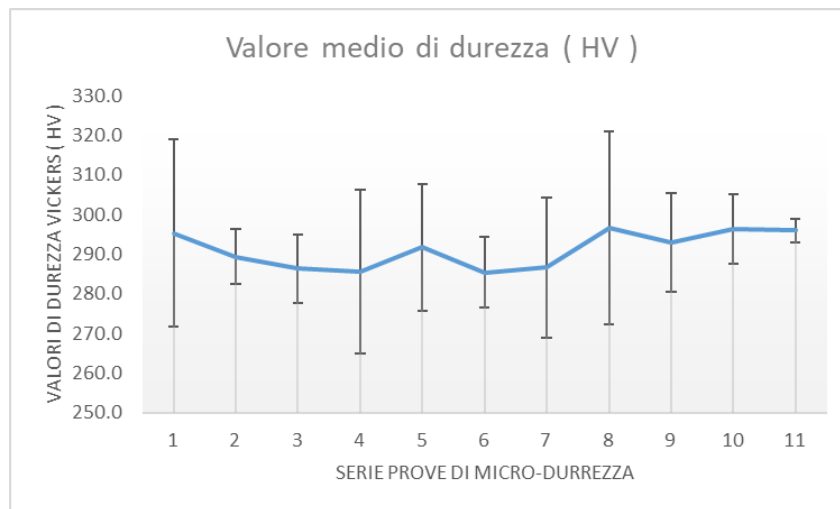


Figura 5.3: Andamento della durezza Vickers (HV) e relativi errori di misura

Valore medio durezza Vickers (HV)	$291,12 \pm 13,72$
Valore medio durezza Rockwell (HRC)	$27,2 \pm 4,3$
Percentuale media di vuoti	4,96 %

Tabella 5.2: Valori caratteristici campione "480°C 400 MPa"

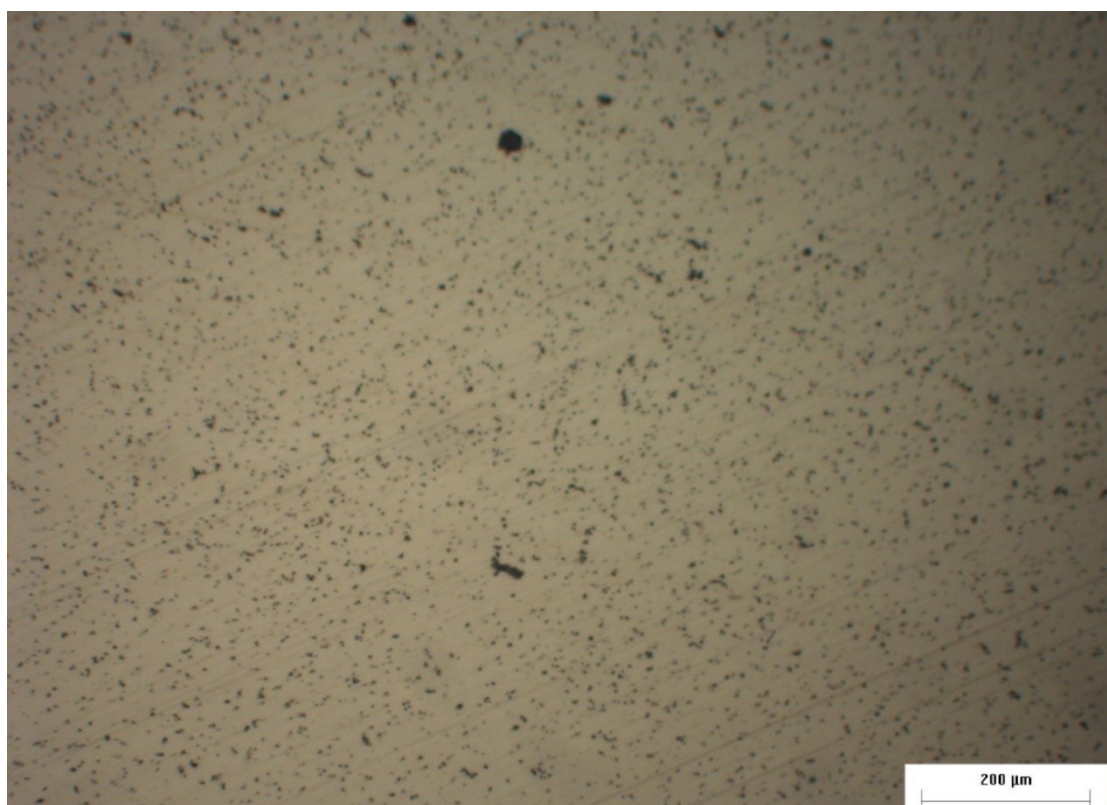
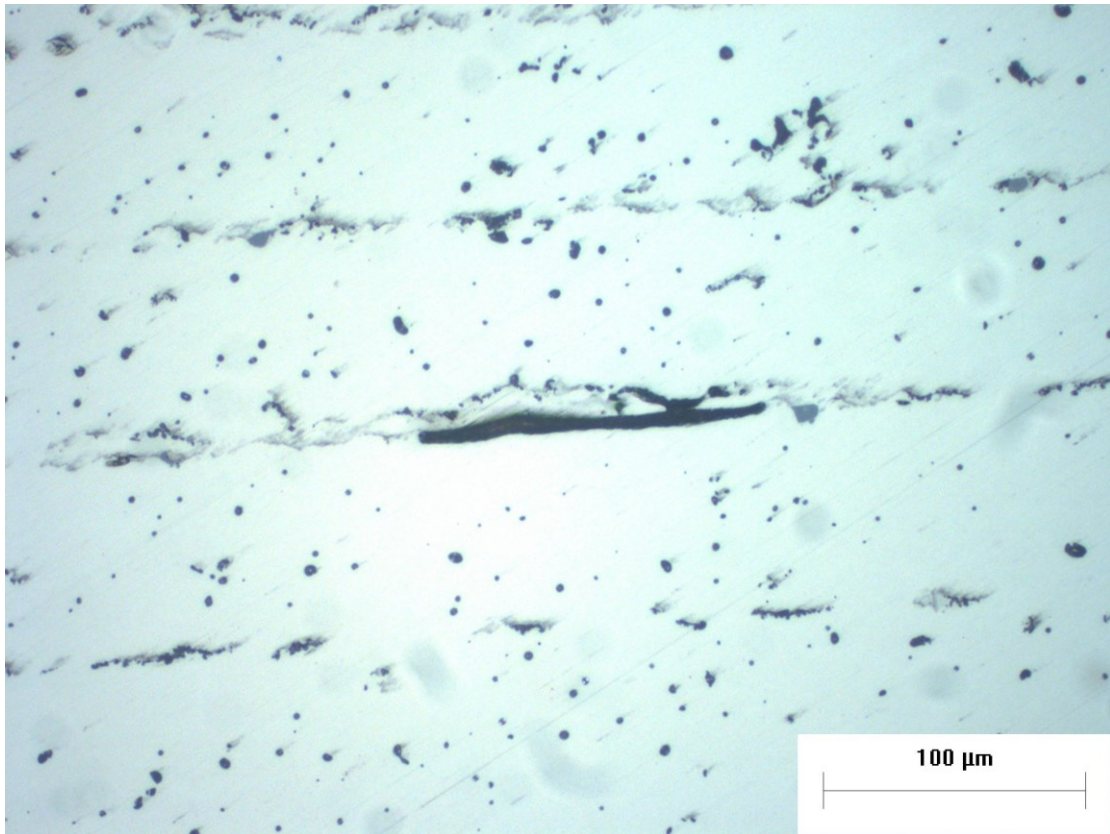
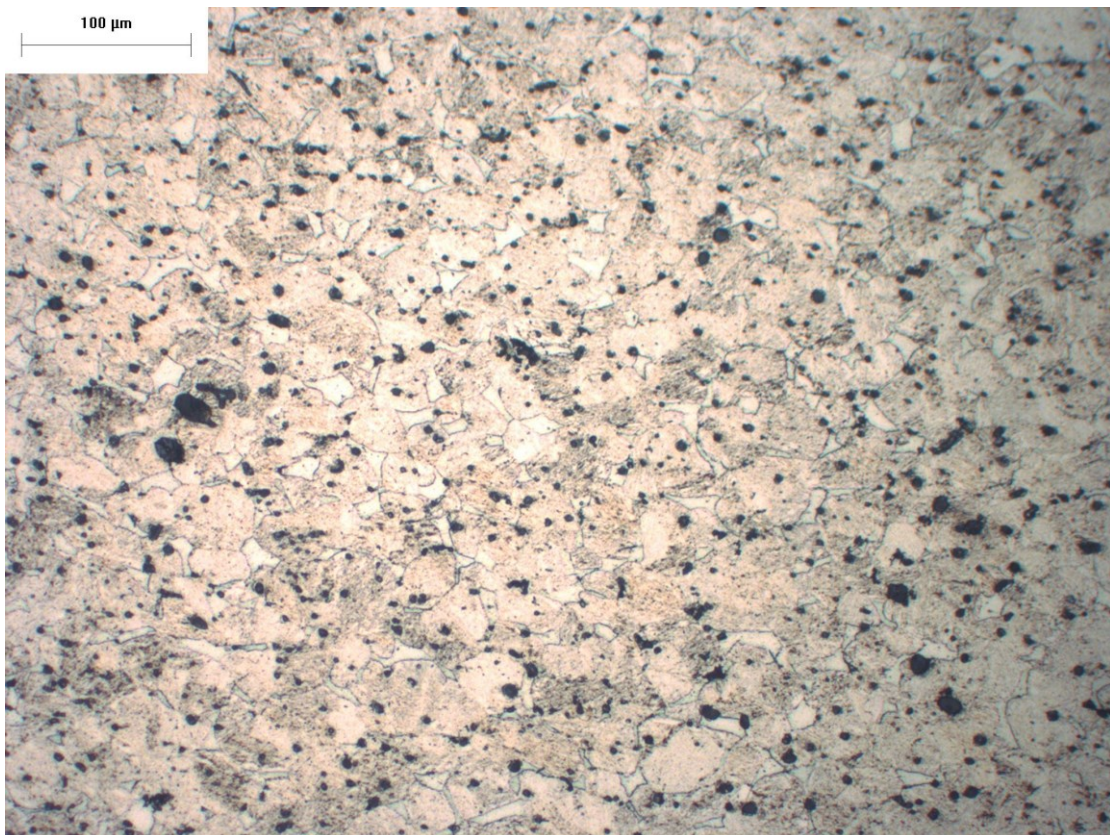


Figura 5.4: campione "480°C 400 MPa", zoom 10x0.8



**Figura 5.5:** Campione "480°C 400 MPa", zoom 20x1.25



**Figura 5.6:** Campione "480°C 400 MPa" attaccato chimicamente, zoom 20x0.8



### 5.1.3 Campione "480°C 480 MPa"

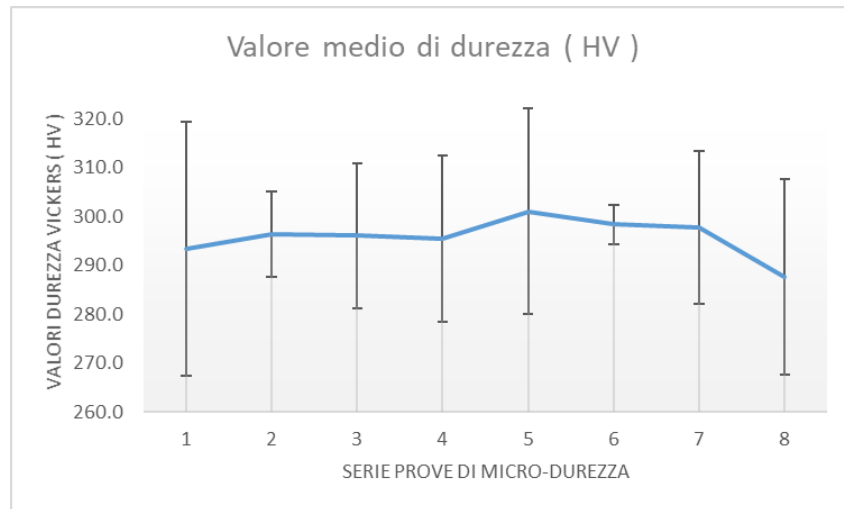


Figura 5.7: Andamento durezza Vickers (HV) e relativi errori di misura

Valore medio durezza Vickers (HV)	$295,71 \pm 15,90$
Valore medio durezza Rockwell (HRC)	$31,2 \pm 1,87$
Percentuale media di vuoti	4,49%

Tabella 5.3: valori caratteristici campione "480°C 480 MPa"

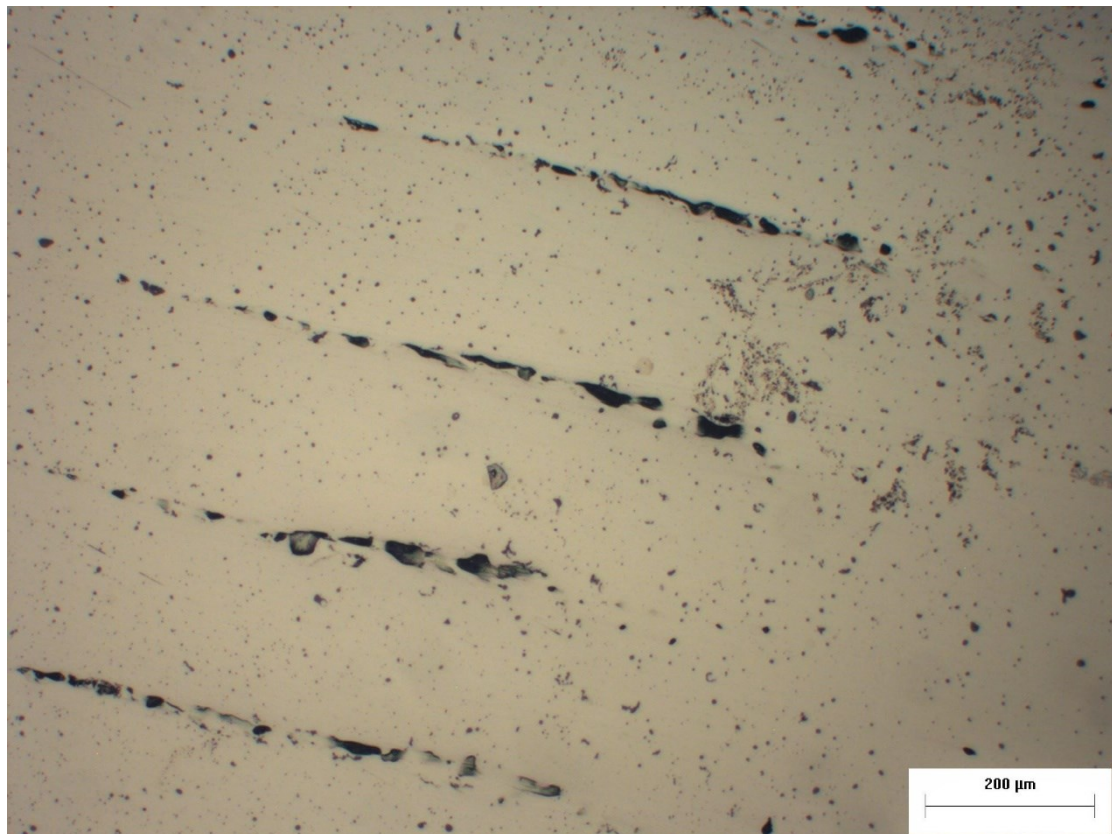
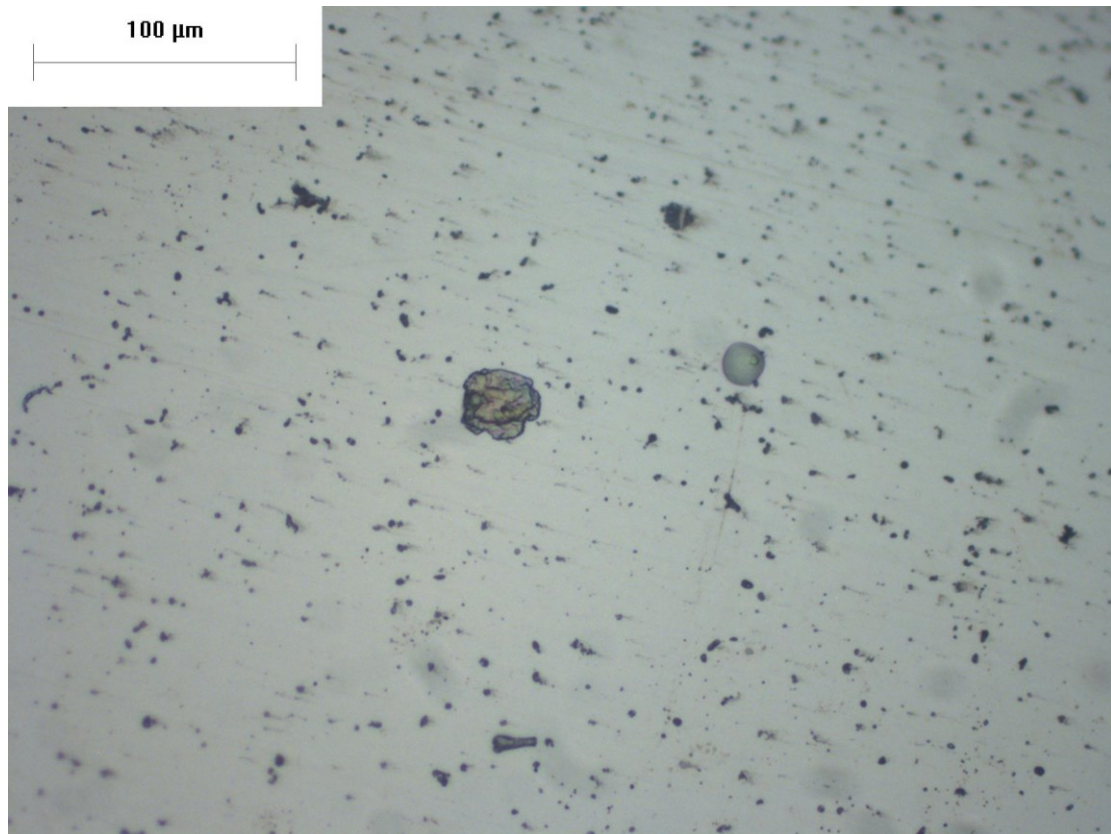
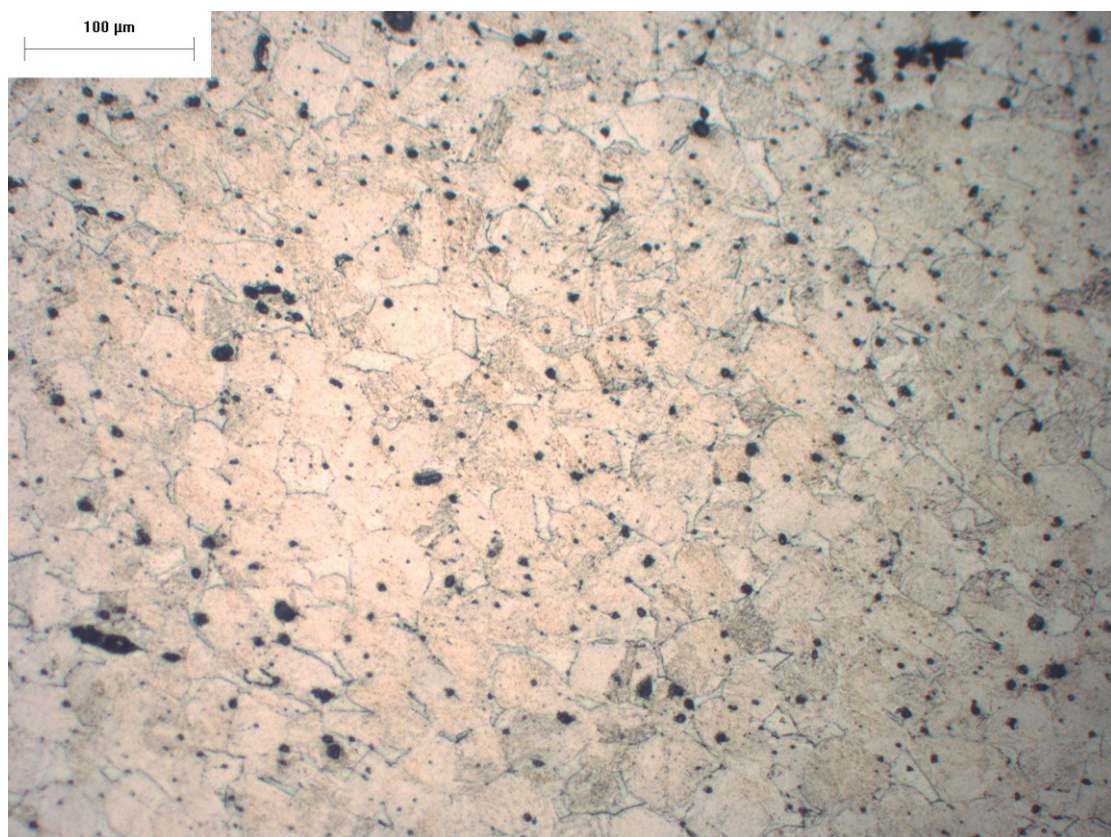


Figura 5.8: Campione "480°C 480 MPa", zoom 10x0.8



**Figura 5.9:** Campione "480°C 480 MPa", zoom 20x1,25



**Figura 5.10:** Campione "480°C 480 MPa" attaccato chimicamente, zoom 20x0.8



#### 5.1.4 Analisi dati lotto 1

Campione	HV	HRC	Percentuale vuoti
480°C 350 MPa	293,63 ± 12,96	32 ± 2,24	6,89%
480°C 400 MPa	291,12 ± 13,72	27,2 ± 4,3	4,96%
480°C 480 MPa	295,71 ± 15,90	31,2 ± 1,87	4,49%
<b>Media lotto 1</b>	<b>293,49 ± 14,19</b>	<b>30,13 ± 2,8</b>	<b>5,45%</b>

Tabella 5.4: Valori caratteristici lotto 1

I campioni del lotto 1 presentano variazioni significative di durezza nelle singole serie da 3 misurazioni, che si riflette nell'errore di misura elevato riscontrato nelle prove di microdurezza, anche se i valori finali sono comparabili e si possa attestare che il trattamento effettuato ha dato risultati simili nei 3 livelli di carico. I campioni presentano una porosità diffusa, come si evince dalla percentuale media dei vuoti riscontrata, costante in tutti i tre provini, senza tuttavia evidenziare vuoti di grandi dimensioni, come si nota in figura 5.11. I bordi di grano osservati grazie all'attacco chimico presentano delle variazioni di lunghezza e delle distorsioni in corrispondenza dei punti di vuoto, con deformazioni relative alla grandezza del vuoto incontrato dal bordo.

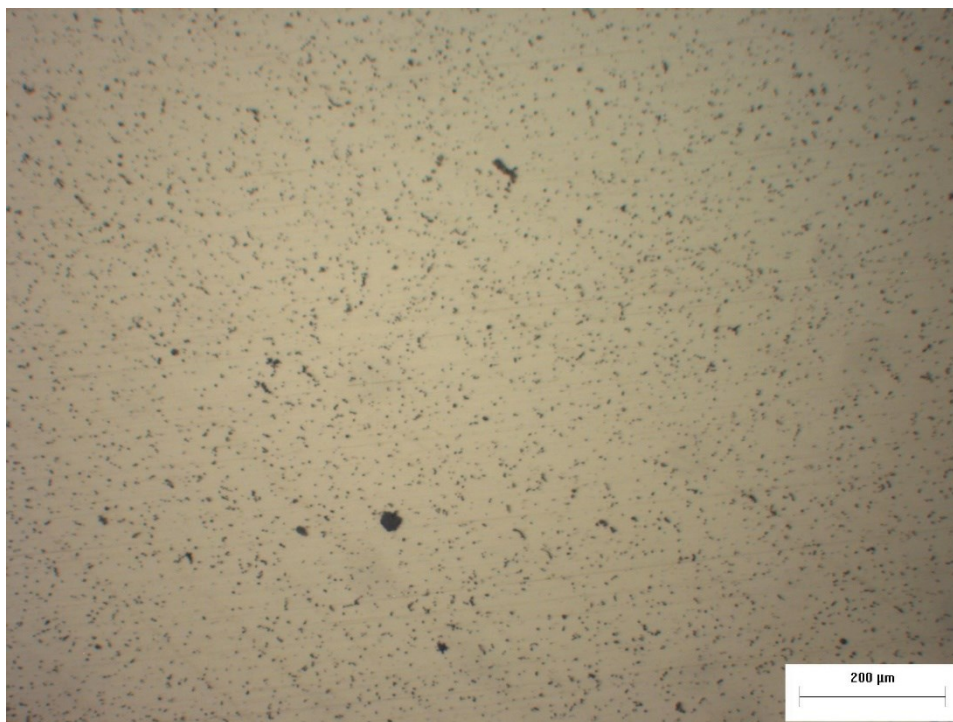


Figura 5.11: Campione "480°C 400 MPa", zoom 10x0.8

## 5.2 Lotto 2 “Dense”

### 5.2.1 Campione “Dense 480°C 350 MPa”

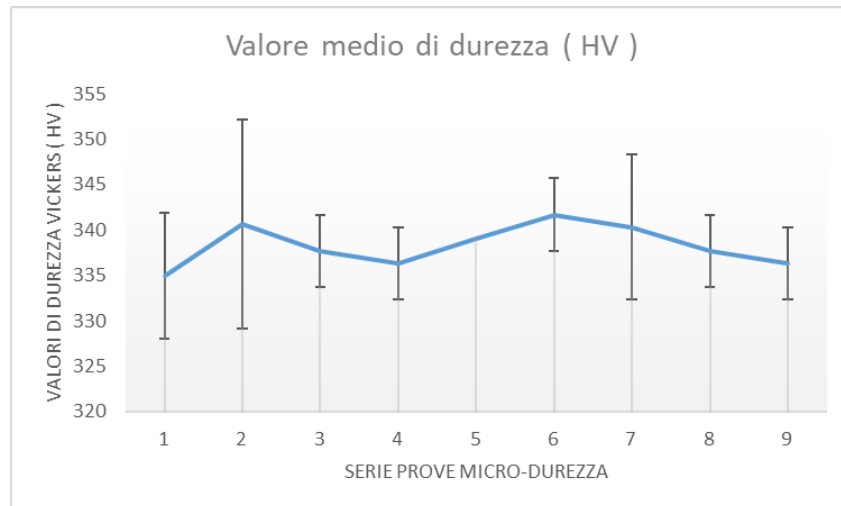


Figura 5.12: Andamento della durezza Vickers e relativi errori di misura

Valore medio durezza Vickers (HV)	$338,30 \pm 5,16$
Valore medio durezza Rockwell (HRC)	$33,2 \pm 4,8$
Percentuale media di vuoti	1,68%

Tabella 5.5: Valori caratteristici del campione "Dense 480°C 350 MPa"

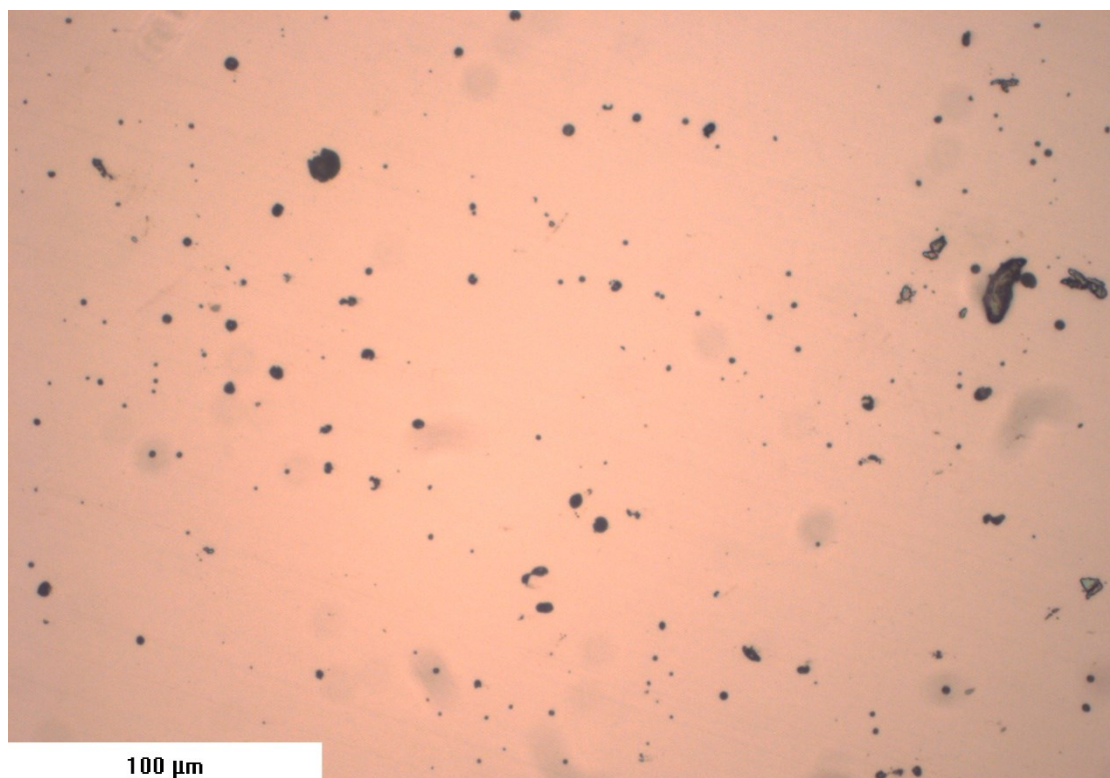
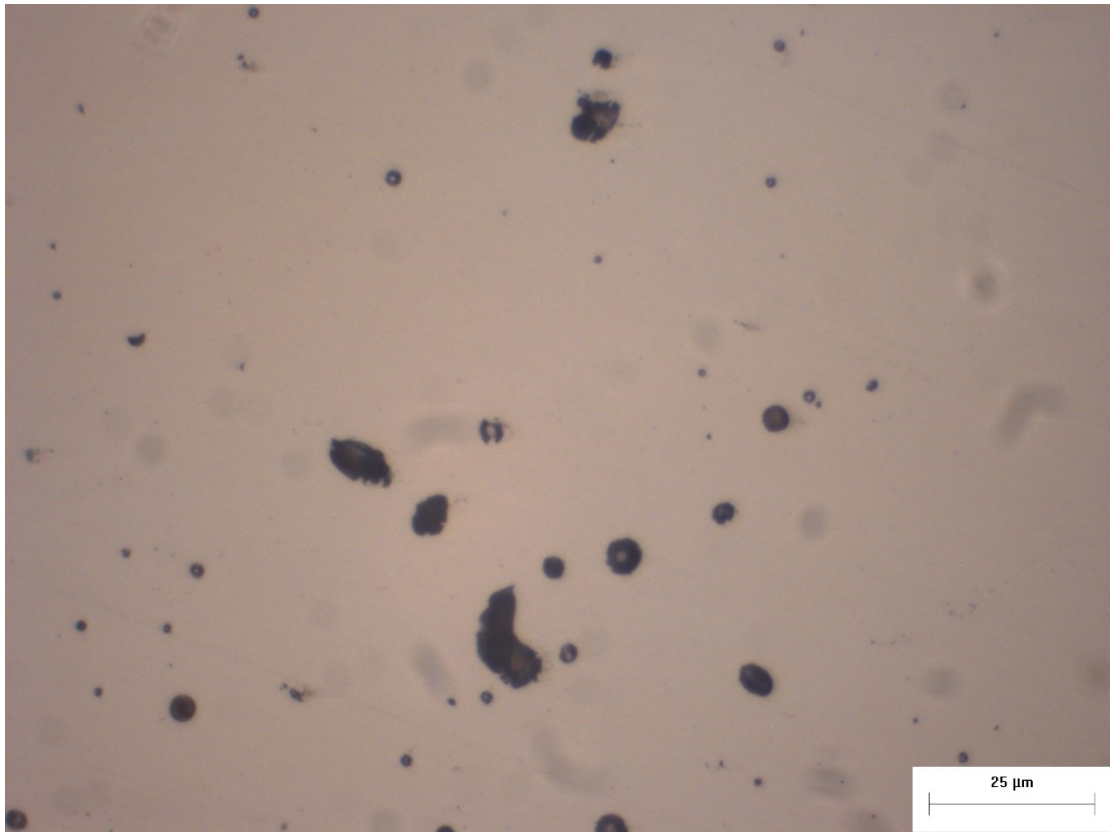
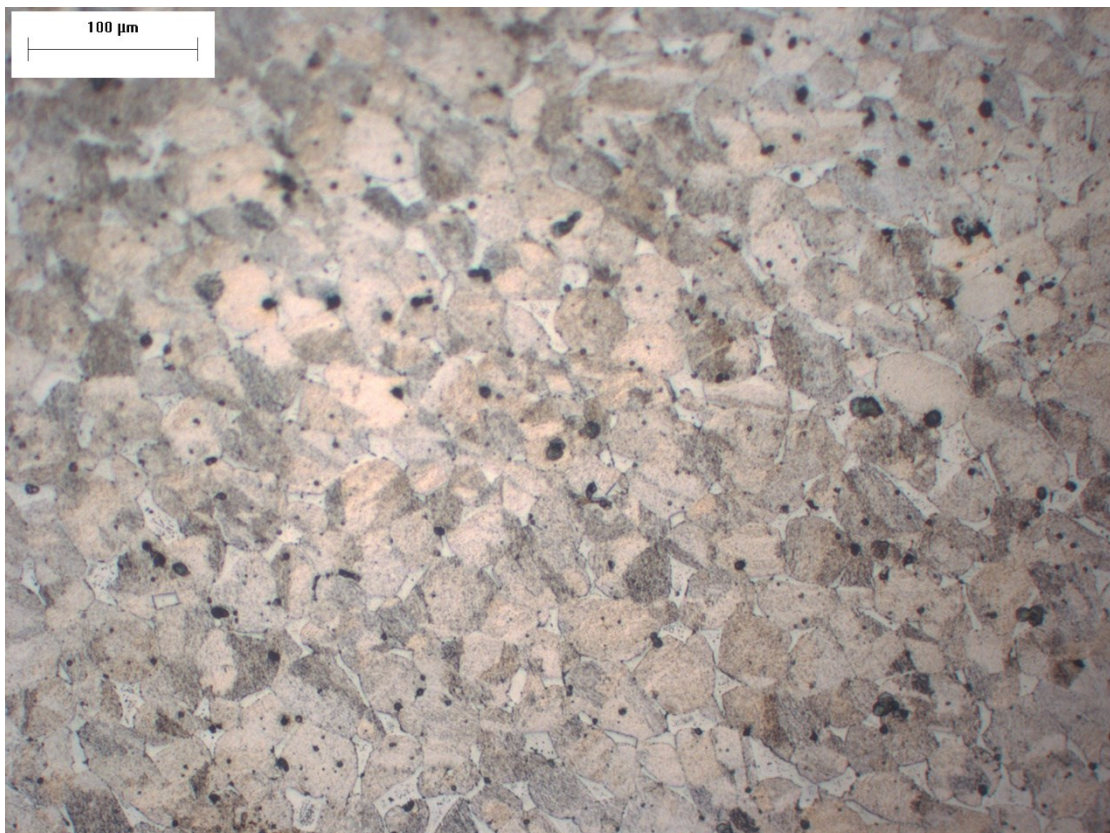


Figura 5.13: Campione "Dense 480°C 350MPa", zoom 20x1.25





**Figura 5.14:** campione "Dense 480°C 350 MPa", zoom 50x1.25



**Figura 5.15:** Campione "Dense 480°C 350 MPa" attaccato chimicamente, zoom 20x0.8

### 5.2.2 Campione "Dense 480°C 400 MPa"

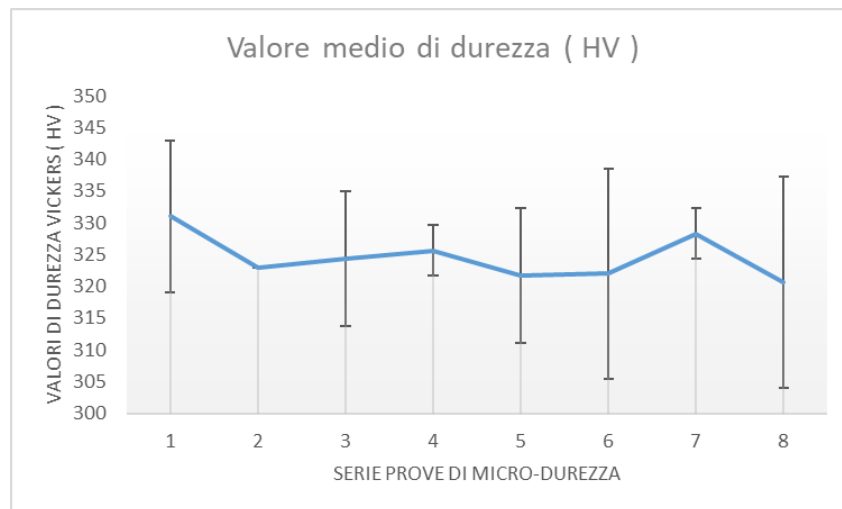


Figura 5.16: Andamento valori di microdurezza e relativi valori di misura

Valore medio durezza Vickers (HV)	$324,58 \pm 9,29$
Valore medio durezza Rockwell (HRC)	$33,8 \pm 1,9$
Percentuale media di vuoti	2,85%

Tabella 5.6 Valori caratteristici campione "Dense 480°C 400 MPa"

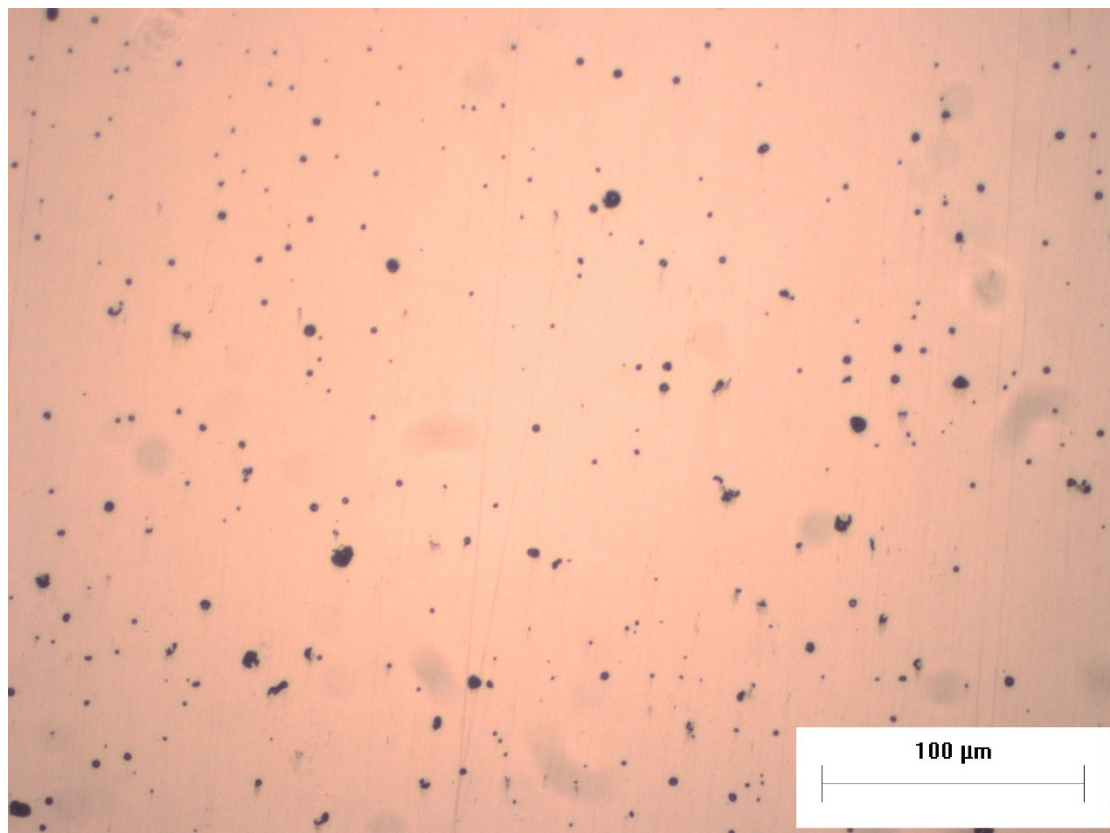
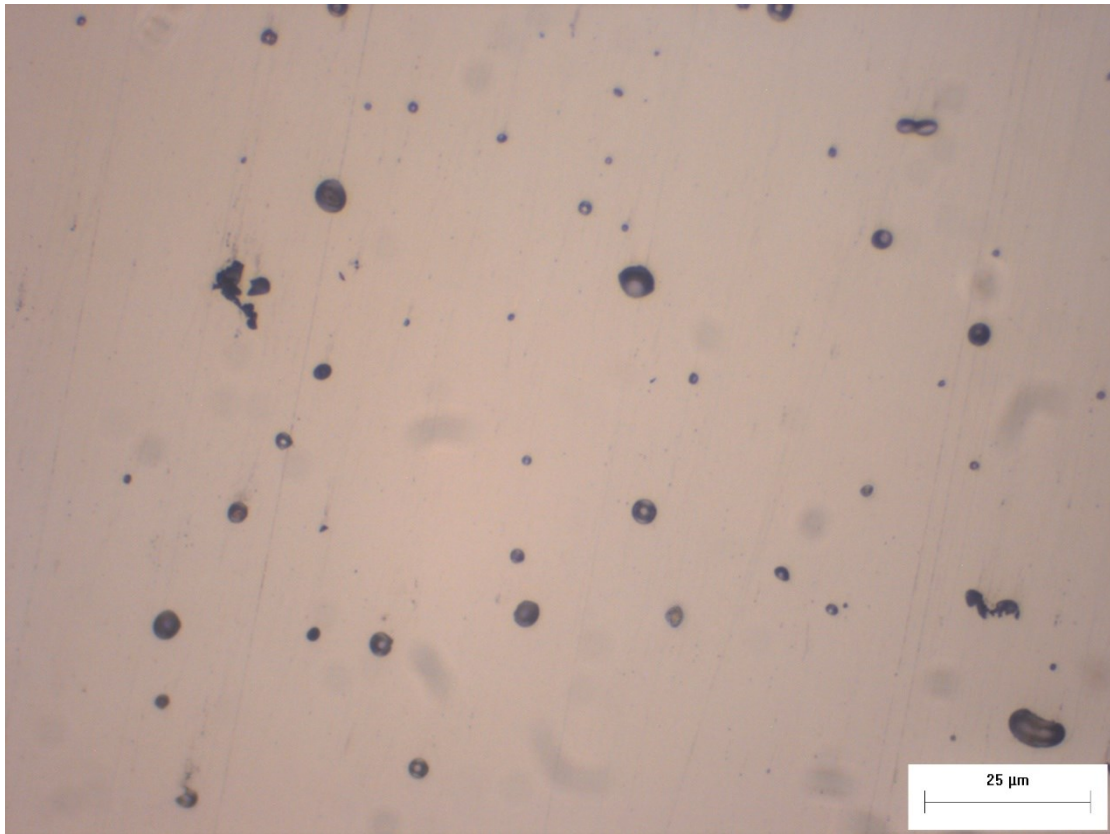
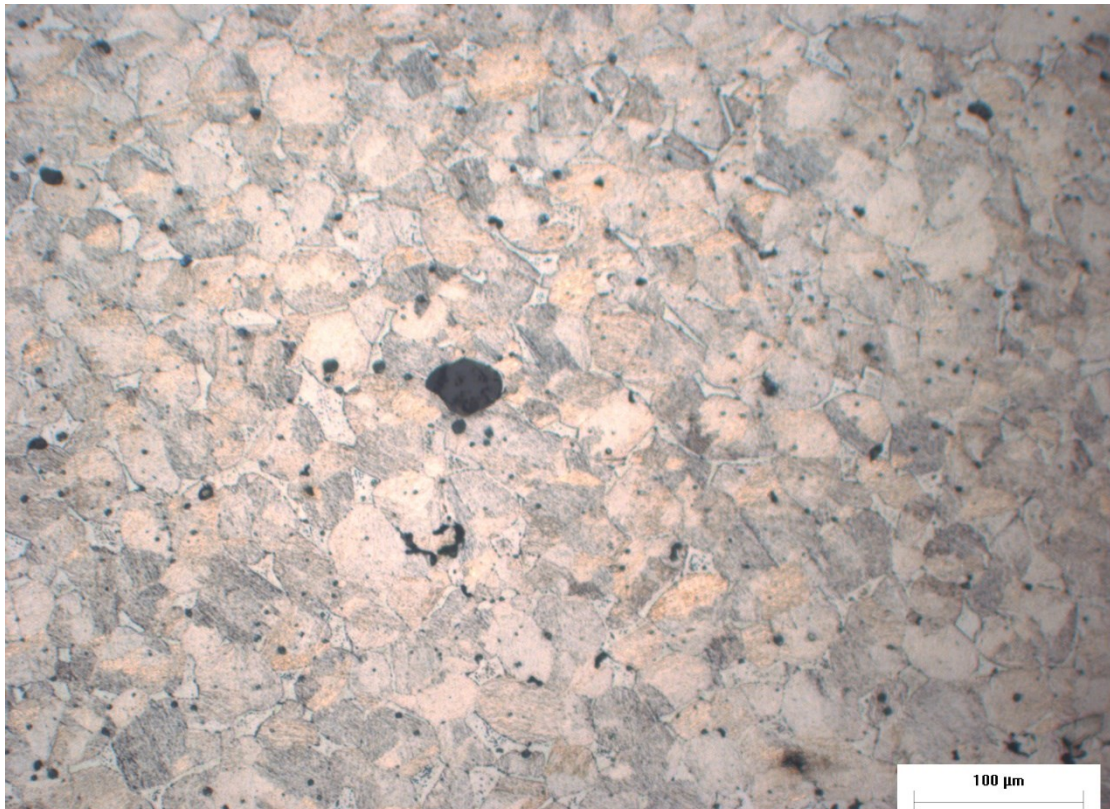


Figura 5.17: Campione "Dense 480°C 400 MPa", zoom 20x1.25



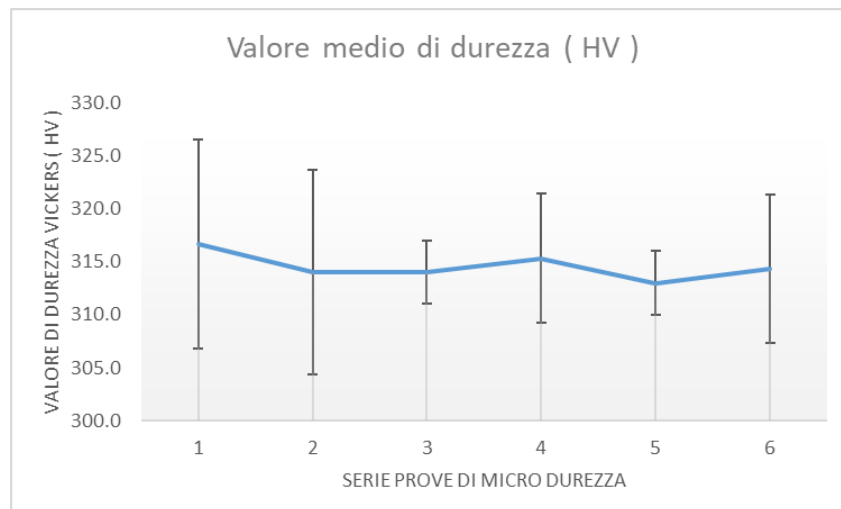


**Figura 5.18:** Campione "Dense 480°C 400 MPa", zoom 50x1.25



**Figura 5.19:** Campione "Dense 480°C 400 MPa" attaccato chimicamente, zoom 20x0.8

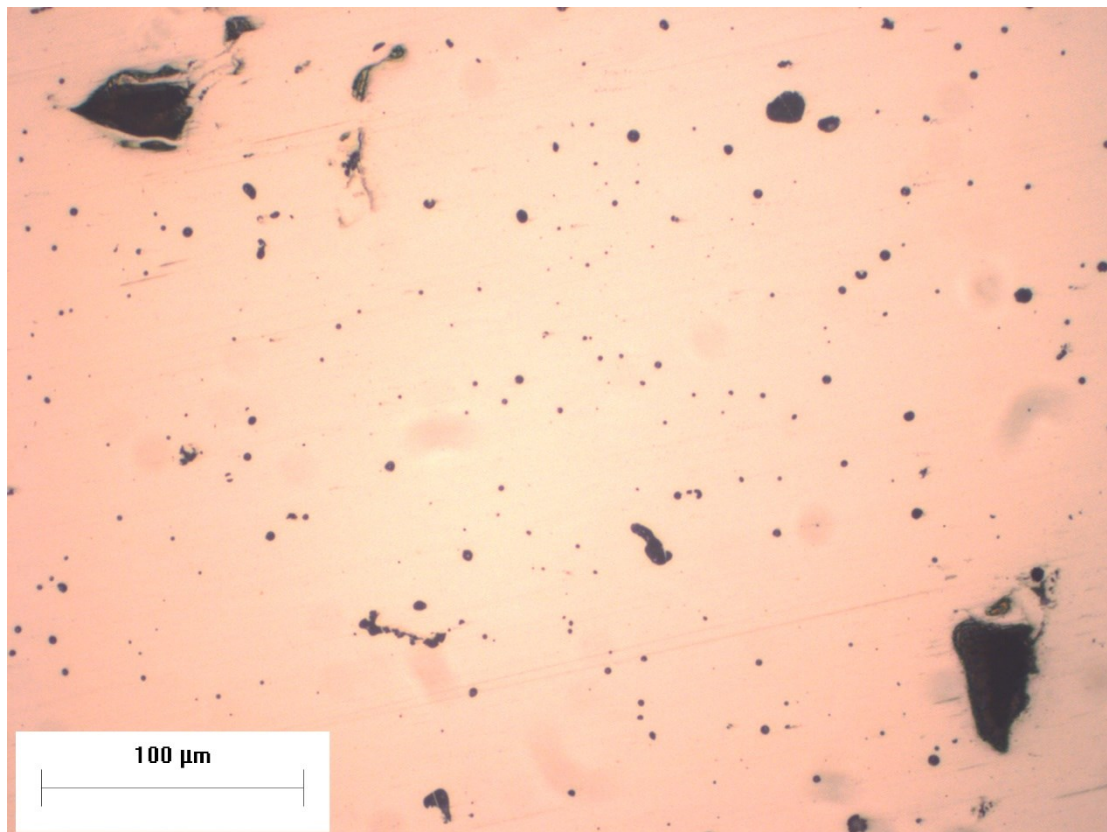
### 5.2.3 Campione "Dense 480°C 480 MPa"



**Figura 5.20:** Andamento della microdurezza e relativi errori di misura

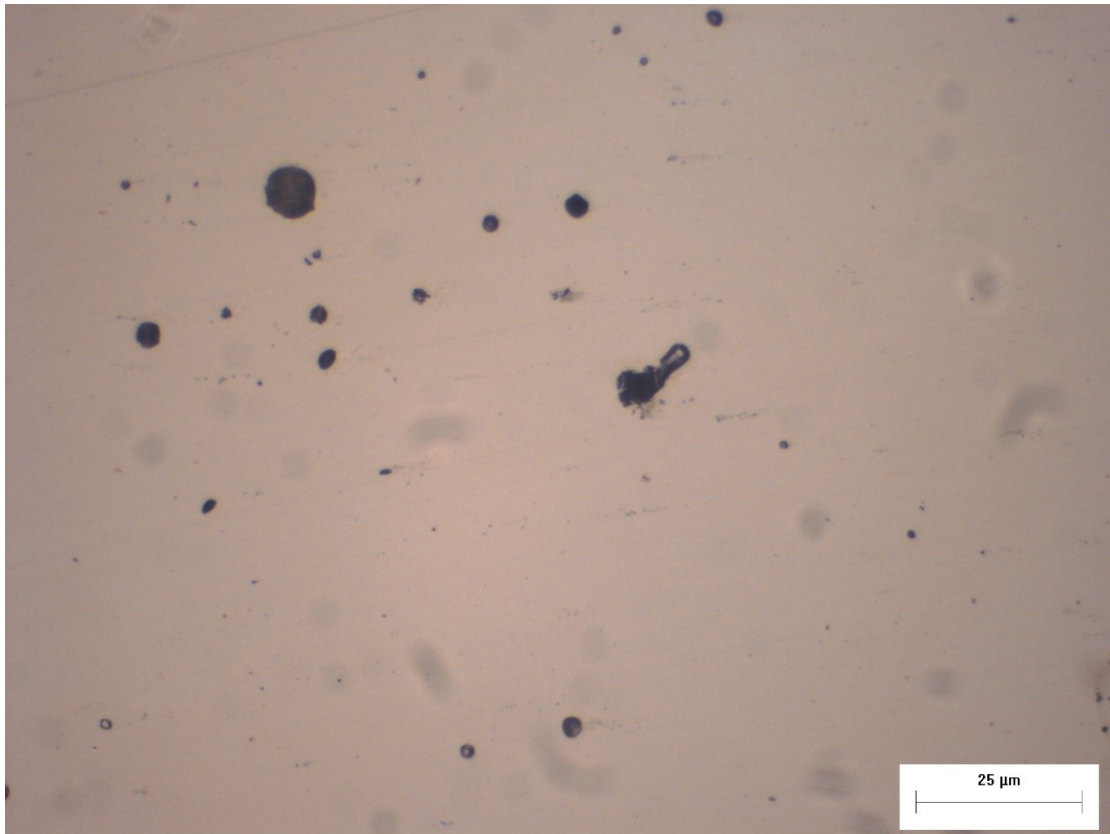
Valore medio durezza Vickers (HV)	$314,56 \pm 1,28$
Valore medio durezza Rockwell (HRC)	$28,4 \pm 3,0$
Percentuale media di vuoti	4,3%

**Tabella 5.7:** Valori caratteristici campione "Dense 480°C 480 MPa"

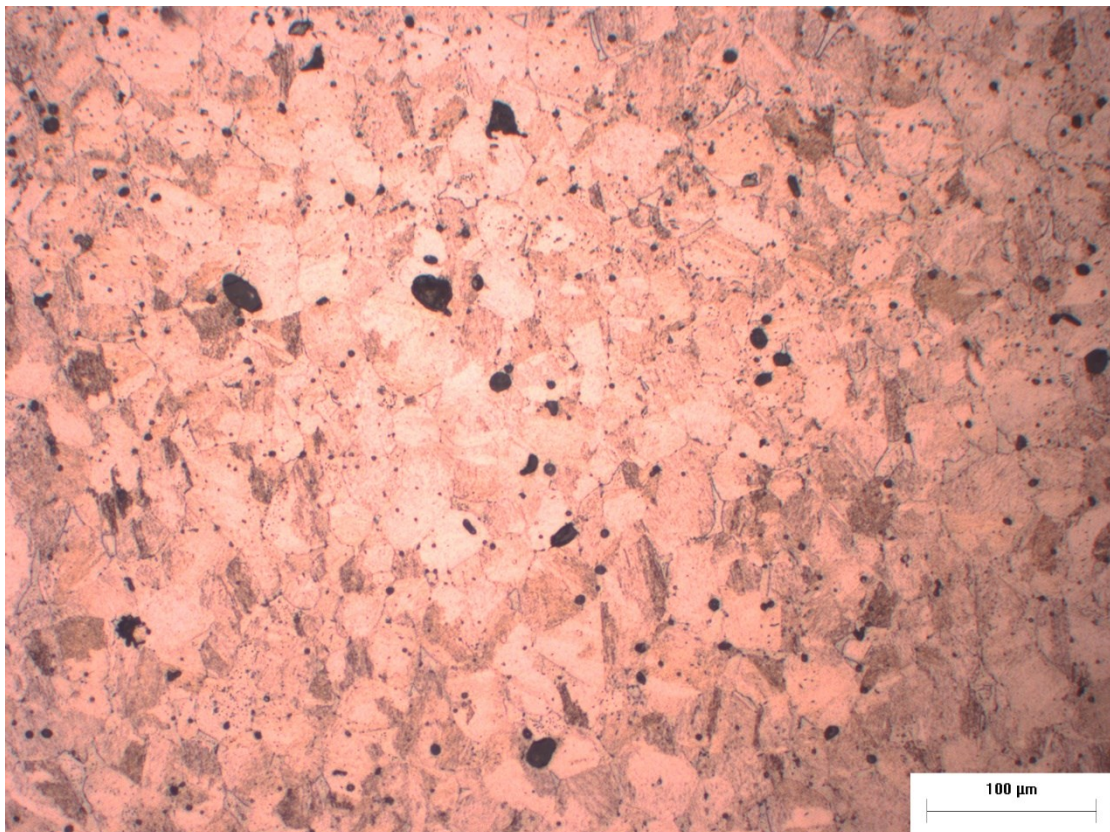


**Figura 5.21:** Campione "Dense 480°C 480 MPa", zoom 20x1.25





**Figura 5.22:** Campione "Dense 480°C 480 MPa", zoom 50x1.25



**Figura 5.23:** Campione "Dense 480°C 480 MPa" attaccato chimicamente, zoom 20x0.8

#### 5.2.4 Analisi dati lotto 2 "Dense"

Campione	HV	HRC	Percentuale vuoti
480°C 350 MPa	338,30 ± 5,16	33,2 ± 4,8	1,68%
480°C 400 MPa	324,58 ± 9,29	33,8 ± 1,9	2,85%
480°C 480 MPa	314,56 ± 1,28	28,4 ± 3,0	4,3%
<b>Media lotto 2</b>	<b>325,81 ± 5,24</b>	<b>31,8 ± 3,23</b>	<b>2,94%</b>

Tabella 5.8: Valori caratteristici lotto 2

I provini del lotto 2 non presentano grandi fluttuazioni nei valori delle serie di misurazioni, riuscendo quindi a contenere l'errore di misura. I valori sui tre provini mostrano uno schema costante, con i valori di durezza Vickers in chiara discesa all'aumentare del carico, schema confermato anche dalla percentuale di vuoti, notevolmente più alta nel campione sottoposto ad un carico di 480 MPa. Le percentuali di vuoti sono basse, specialmente nel campione meno caricato; tuttavia, in tutti i provini sono stati rilevati vuoti di grandi dimensioni, che potrebbero causare gravi problemi nell'utilizzo del materiale (figura 5.24). I bordi di grano sono perlopiù regolari, specialmente se confrontati con quelli del lotto 1.

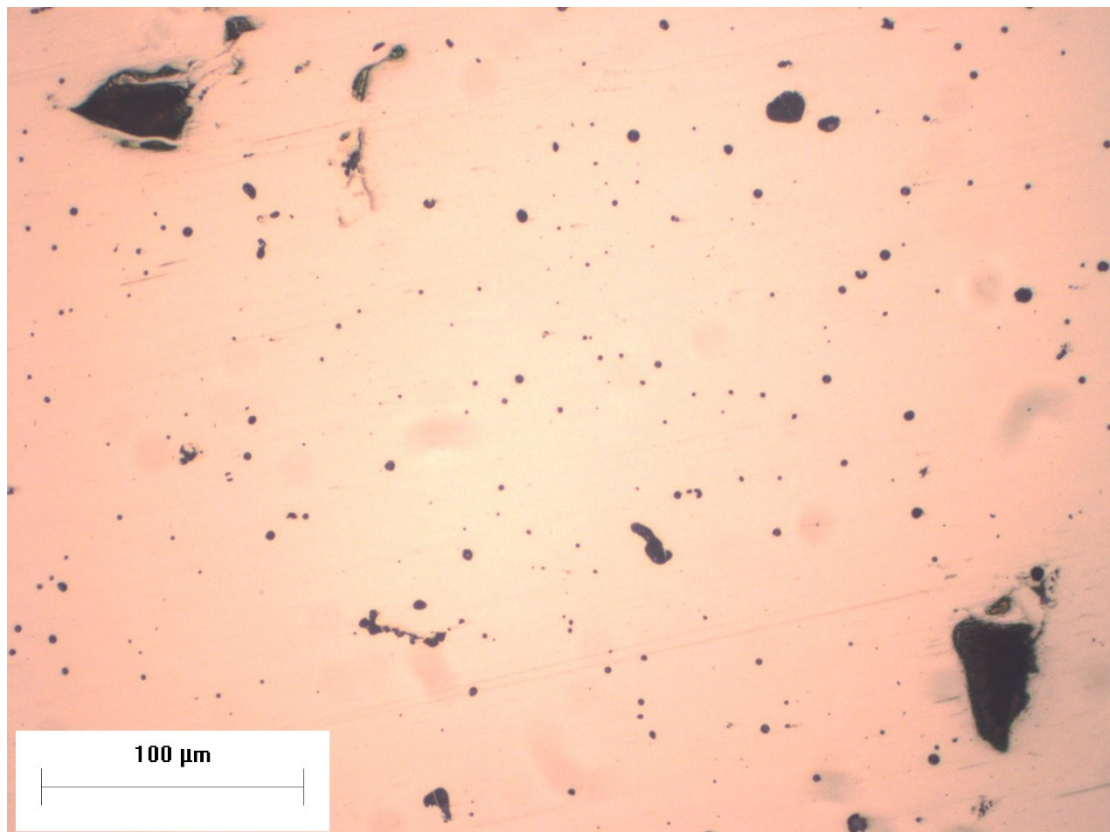


Figura 5.24: Campione "Dense 480°C 480 MPa", zoom 20x1.25

## Capitolo 6 – Conclusioni

I dati rilevati mostrano come la maggiore percentuale di riempimento dei campioni appartenenti al lotto 2 “Dense” abbia dato gli effetti sperati, portando ad un aumento dei valori di durezza e microdurezza medi, in alcuni casi superiori ai valori medi per l'acciaio 17/4 con trattamento H1150, ed una fluttuazione dei valori decisamente minore, confermata da una diminuzione dell'errore di misura del 63%. I dati mostrano, tuttavia, un calo della durezza del 7% nell'aumento 350-480 MPa, ed un aumento significativo della percentuale di vuoti aumentata dall'1,68% al 5%. Anche la percentuale di vuoti è diminuita rispetto ai provini del lotto 1, anche se, per contro, sono presenti difetti di dimensioni decisamente maggiori, come si evince dalla maggiore dimensione media dei vuoti rilevata sui campioni dei due lotti sottoposti al carico maggiore (480 MPa), pari a  $41,66 \mu\text{m}^2$  per il provino dense, e  $10,74 \mu\text{m}^2$  per il provino del lotto 1.

In conclusione, il trattamento effettuato sui due lotti ha dato buoni risultati in termini di durezza del materiale, tuttavia la percentuale di vuoti non ottimale nel lotto 1 e la presenza di difetti molto evidenti nel lotto 2 non permettono di definire i procedimenti effettuati sul materiale del tutto soddisfacenti; dunque, il trattamento del materiale deve essere migliorato per permetterne l'utilizzo.

# BIBLIOGRAFIA

**Capitolo 1:** - C.-O.A. Olsson et al., Passive films on stainless steels - chemistry, structure and growth, in Electrochimica Acta, Elsevier Science, 2003.

-M. Murayama et al., Microstructural Evolution in a 17-4 PH Stainless Steel after Aging at 400 °C, in Metallurgical and Materials Transactions A, Springer, 1999.

-C.N. Hsiao et al., Aging reactions in a 17-4 PH stainless steel, in Materials Chemistry and Physics, --Elsevier Science, 2002

-<http://www.depasqual.net/paolo/didattica/inox.pdf>

-[https://www.aksteel.it/files/downloads/172888\\_armco\\_17-4\\_ph\\_pdb\\_euro\\_final\\_secured\\_136.pdf](https://www.aksteel.it/files/downloads/172888_armco_17-4_ph_pdb_euro_final_secured_136.pdf)

-[https://www.sidex.it/schede\\_tecniche/acciaio-17-4ph/](https://www.sidex.it/schede_tecniche/acciaio-17-4ph/)

-<https://sites.google.com/site/rafaelferaggutpolimi/positron-laboratory>

**Capitolo 2:** - F.Gabrielli, R.Ippolito, F.Micari: analisi e tecnologia delle lavorazioni meccaniche, McGraw-Hill, 2008.

- <https://www.meccanicaneews.com>, Desktop metal: produrre diventa un lavoro d'ufficio

- La stampa di metalli tramite estrusione - Additive Journal (publiteconline.it)

**Capitolo 3:** -PROVE DI CREEP - Tec Eurolab (tec-eurolab.com)

-Il creep dei materiali metallici - Prove di creep - ElectroYou