



**UNIVERSITA' POLITECNICA DELLE MARCHE**

**FACOLTA' DI INGEGNERIA**

---

Corso di Laurea triennale in Ingegneria Meccanica

**Caratterizzazione dell'acciaio 17-4 PH prodotto per additive  
manufacturing**

**Characterization of steel 17-4 PH produced via additive  
manufacturing**

Relatore:

Prof. Spigarelli Stefano

Tesi di Laurea di:

Chiellino Giacomo

Correlatore:

Dott.ssa Paoletti Chiara

Anno Accademico **2020/2021**



# *Sommario*

*Introduzione*

*Primo capitolo - L'acciaio 17-4 PH*

*Secondo capitolo - L'Additive Manufacturing  
(AM o manifattura additiva)*

*Terzo capitolo - Il "Creep" o Scorrimento  
Viscoso*

*Quarto capitolo - Procedure di caratterizzazione  
dell'acciaio 17-4 PH*

*Quinto capitolo - Dati Sperimentali*

*Sesto capitolo – Conclusioni*

*Bibliografia*

*Ringraziamenti*

# Introduzione

Lo scopo dello studio svolto è quello di andare a caratterizzare nella maniera più dettagliata possibile la lega di acciaio 17-4 PH o AISI 630 prodotto tramite additive manufacturing. Le peculiarità di questa lega riguardano il suo scarso utilizzo prima dell'avvento della stampa 3D, poiché la sua produzione tramite tecnologie di fonderia tradizionale era molto limitata. La manifattura additiva ha accresciuto esponenzialmente l'importanza nell'industria di questo particolare acciaio ed ha permesso una sua produzione in volumi molto elevati e la realizzazione di pezzi di grande complessità, altrimenti irrealizzabili con altre tecnologie.

La trattazione di questo studio parte da una descrizione del nostro acciaio e dalla definizione dei suoi ampi utilizzi nell'industria che vanno dagli utensili biomedicali ad applicazioni che richiedono leghe particolarmente resistenti alla corrosione come l'industria alimentare o nell'offshore.

Vengono anche forniti alcuni cenni sulla manifattura additiva, facendo particolare attenzione alle differenze che ci sono con le tecnologie tradizionali e ai benefici che essa ha apportato all'industria. Oggetto di analisi sono anche i pezzi di 17-4 prodotti tramite questa tecnologia ed i miglioramenti che si sono riscontrati. Infatti, verranno messe a confronto la lega di 17-4 PH prodotta seguendo questi particolari procedimenti ed una lega di composizione simile ma prodotta in maniera tradizionale.

Una parte molto importante dello studio verte sullo studio del creep o scorrimento viscoso che è quel fenomeno che si instaura quando un determinato pezzo di acciaio si trova a temperature elevate (ma comunque lontane da quelle di fusione) ed è soggetto all'azione di un determinato carico. Si fa riferimento quindi a tutti i difetti puntuali presenti all'interno della microstruttura dell'acciaio ed al modo in cui vanno ad influire sul comportamento a creep della lega. Il legame che intercorre tra i difetti puntuali ed il fenomeno che si studia è di fondamentale importanza data la loro connessione intrinseca. Si analizza la risposta della microstruttura a tale fenomeno ed anche come reagisce l'intera struttura a livello macroscopico all'instaurarsi di questo regime deformativo. Assumono una grande importanza lo studio e l'approfondimento dei grafici del creep, le velocità di deformazioni ed i tempi necessari per portare a rottura i diversi pezzi.

Vengono esplicitate tutte le procedure e le prove svolte al fine di analizzare questa lega metallica. In primis si va a definire tutta la procedura di preparazione metallografica, di fondamentale importanza per svolgere qualsiasi altra procedura su un campione di acciaio, poiché un campione ben preparato fornisce risultati attendibili, mentre una preparazione eseguita in modo non corretto può fornire dati fallaci ed ingannevoli al fine della caratterizzazione. Per definire il parametro della durezza sono state effettuate delle prove di durezza, ovvero prove meccaniche volte a mettere in luce qual è la resistenza alla penetrazione della lega, parametro necessario per definire quali possono essere i suoi campi di applicazione nell'industria. Inoltre, è stata messa in luce la microstruttura dei provini analizzati tramite l'utilizzo di attacchi chimici sulla superficie degli stessi. Lo scopo è quello di correlare valori di durezza e di resistenza al creep con la microstruttura in senso generale e nel particolare, legarla alla presenza di imperfezioni e microvuoti presenti nella lega, con successiva caratterizzazione degli stessi. A monte di tutte le prove effettuate c'è proprio la prova di creep, punto di partenza fondamentale di questo studio, a cui tutto ciò che è stato svolto fa riferimento. Il fine ultimo è quello di essere più accurati possibile nel fornire una descrizione dell'acciaio 17-4 PH per poter poi riportare gli studi in maniera attendibile all'applicazione industriale, definendo in maniera continuativa la deformazione che la lega subisce con il passare del tempo e a quali carichi può essere sottoposta senza doversi preoccupare del corretto funzionamento di un determinato componente, potendo fare a monte dei dimensionamenti attendibili.

L'ultima parte verte sul fornire i dati ottenuti per tre particolari provini di 17-4 PH sui quali sono state effettuate le prove appena elencate. Si forniscono i grafici ed i calcoli effettuati per avere dati precisi su questi tre provini, andando a fare confronti con tutti i riferimenti teorici fatti.

Lo studio si conclude andando a tirare una linea su quelli che sono i risultati ottenuti e si fornisce una descrizione basata sulle prove e sui calcoli effettuati, cercando un'esattezza scientifica nel definire la lega 17-4 PH prodotta tramite additive manufacturing nelle sue componenti micro e macro-strutturali, al fine di dare una guida sull'applicazione di questa lega.

## Primo capitolo

# L'acciaio 17-4 PH

L'acciaio 17-4 PH è un acciaio inossidabile martensitico ottenuto tramite precipitazione o indurimento che garantisce al tempo stesso elevate resistenza, durezza ed una ottima resistenza alla corrosione [1]. La nomenclatura dell'acciaio 17-4 PH indica che abbiamo a che fare con un acciaio indurente per precipitazione, infatti, la sigla PH è l'acronimo di "precipitation hardening".

L'indurimento per precipitazione consiste nel sottoporre l'acciaio, dopo una tempra di solubilizzazione a 1400° Celsius con spegnimento in aria, olio o acqua, ad un invecchiamento per formazione di composti intermetallici. La lega possiede fin da subito una struttura martensitica ed è piuttosto tenace, a causa del basso contenuto di carbonio; con l'invecchiamento elementi come Cu, Al, Ti, Ni, vanno a formare precipitati al suo interno. Questo tipo di rinforzo della matrice è il miglior metodo per ostacolare il movimento delle dislocazioni presenti.



Figura 1.1-Esempio di tempra [2]

Per avere il rinforzo desiderato è necessario che l'elemento da aggiungere in lega sia solubile a caldo al suo interno e che il limite di solubilità vada a diminuire assieme alla riduzione di temperatura, in modo da creare condizioni favorevoli a trattamenti termici di solubilizzazione e tempra.

La composizione degli acciai inossidabili PH martensitici deve garantire la presenza dei punti critici di trasformazione A1 ed A3 a temperature più alte rispetto alla temperatura ambiente, affinché la lega possa austenitizzare e solubilizzare. Successivamente è possibile ottenere la struttura martensitica desiderata e la precipitazione della fase di rinforzo formata da tutti i composti intermetallici già citati.

Analizzando le proprietà meccaniche degli acciai PH, si nota che in linea generale sono caratterizzati da carichi di rottura e snervamento più alti rispetto agli acciai inossidabili comuni, carichi che tendono ad aumentare al diminuire della temperatura a cui devono operare. La loro resilienza a basse temperature è paragonabile a quella degli acciai della serie 4xx, ovvero acciai ferritici con alto tenore di cromo (sopra il 16%). Fino a temperature che si aggirano attorno ai 540° Celsius le caratteristiche meccaniche dei precipitation hardening alloy restano elevate, tuttavia, si assiste ad un loro decadimento conseguente ad una permanenza prolungata tra i 315° ed i 425° Celsius dovuto all'iper-invecchiamento della lega. A risentirne maggiormente sarà la tenacità.

Concentrandosi sui trattamenti termici attuabili, una tempra di solubilizzazione conferisce una struttura austenitica alla lega, che evolverà in martensite con conseguente formazione di nanoprecipitati nel processo di invecchiamento. Questo trattamento è ottenibile in due modalità, dalle quali dipenderanno le caratteristiche meccaniche dell'acciaio:

1. il primo trattamento termico consiste in un riscaldamento a 950° Celsius seguito da un sottoraffreddamento a -75° Celsius;
2. Il secondo trattamento termico prevede un riscaldamento a 930° Celsius che termina in un invecchiamento effettuato a circa 450° Celsius.

La realizzazione di questi tipi di acciai è stata promossa soprattutto dall'industria aeronautica, petrolifera, chimica, ed automobilistica, spinta dalla necessità di avere proprietà meccaniche e di resistenza a corrosione maggiori degli acciai martensitici tradizionali.

L'acciaio 17-4 PH è anche noto come AISI 630, dalla notazione "American Iron and Steel Institute" che identifica l'acciaio tramite l'utilizzo di una sigla a tre cifre ed un'eventuale aggiunta di una lettera. La serie 6xx della nomenclatura AISI sta proprio ad indicare la famiglia di acciai indurenti per precipitazione al cromo. Le cifre successive alla prima stanno semplicemente ad indicare la denominazione commerciale del nostro tipo di acciaio e a differenziarli tra loro.

Secondo la normativa europea EN 10027 un'altra denominazione con cui si indica l'acciaio in questione è X5CrNiCuNb 16-4. La lettera X sta ad indicare che un elemento all'interno della lega in oggetto è presente in quantità maggiore al 5%, abbiamo cioè a che fare con un acciaio altolegato. Il primo numero indica la quantità

di carbonio moltiplicata per 100, quindi all'interno del 17-4 si ha una concentrazione di carbonio pari allo 0.05%. Vengono in seguito indicati i principali elementi costituenti della nostra lega seguiti da dei numeri che indicano il loro tenore, quindi, la loro percentuale esatta; la lega in analisi è caratterizzata dalla presenza di cromo al 16%, nichel al 4% e quantità inferiori di rame e niobio, inseriti per conferire all'acciaio alcune caratteristiche desiderate.

La lega 17-4 PH combina elevata resistenza, durezza (fino a 300 °C) e resistenza alla corrosione. Le proprietà meccaniche possono essere ottimizzate mediante trattamento termico e poter ottenere una resistenza allo snervamento molto elevata fino a 1100-1300 MPa (160-190 ksi). La massima temperatura di utilizzo si aggira attorno ai 300 °C e questo acciaio non viene utilizzato a temperature molto basse. Ha un'adeguata resistenza alla corrosione atmosferica o agli acidi o sali diluiti dove la sua resistenza alla corrosione è equivalente alla lega 304 o 430.

La lega 17-4 PH risponde al fenomeno della corrosione meglio di qualsiasi acciaio inossidabile temprabile tradizionale ed è paragonabile alla lega 304 nella risposta alla maggior parte dei fluidi. Per evitare i rischi potenziali di cricche dovute a tensione e corrosione, le temperature di invecchiamento più elevate vengono impostate su valori compresi tra 550 °C e 590 °C, con preferenze nei confronti delle temperature più alte. 550 °C è la temperatura di rinvenimento ottimale nei mezzi di cloruro mentre 590 °C è la temperatura di rinvenimento ottimale nei mezzi H<sub>2</sub>S. La lega può essere soggetta ad attacchi di crevice o vaiolatura se esposta ad acqua di mare per un certo periodo di tempo.

L'applicazione del 17-4 PH riesce a coprire svariati campi dell'industria:

- utensili manuali biomedicali;
- offshore (foil, piattaforme per elicotteri, ecc.);
- industria alimentare;
- industria della cellulosa e della carta;
- aerospaziale (pale di turbine, ecc.);
- componenti meccanici;
- fusti di rifiuti nucleari.

Esso allo stato di fornitura si trova come un tondo laminato, forgiato, solubilizzato, doppiamente invecchiato ed indurito per precipitazione. Si può trovare in misure standardizzate o si può far tagliare su misura.

La particolarità di questo acciaio è che non è stato facilmente reperibile sul mercato poiché nei tempi recenti la sua realizzazione tramite le tecnologie tradizionali è stata ben poco praticata. Con l'avvento della tecnologia additiva o Additive Manufacturing (AM) la sua produzione ha subito un grande incremento dovuto a tutti i benefici che questa nuova tecnologia ha apportato alla realizzazione di una lega metallica.



Figura 1.2-Barre di acciaio 17-4 PH [3]



Figura 1.3-Componenti in 17-4 PH prodotti tramite stampa 3D [4]

## Dati tecnici dell'acciaio 17-4PH

### Composizione chimica [1]

C%	Si%	Mn%	P%	S%	Cr%	Ni%	Cu%	Nb+Ta
≤ 0,38	≤ 1,00	≤ 1,00	≤ 0,040	≤ 0,030	15,0÷17,5	3,0÷5,0	3,0÷5,0	0,15÷0,45

### Caratteristiche meccaniche [1]

Condizione	Tempra		Carico di Rottura Tensile (MPa)	Carico di Snervamento (MPa)	Allungamento % in 50 mm	Durezza	
	(°C)	Tempo (h)				Rockwell C (HRC)	Brinell (HB)
A	–	–	1105 typ.	1000 typ.	15 typ.	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
H1150	620	4	930	725	16	28	277
H1150M	760 + 620	2 + 4	795	520	18	24	255
H1150D	620 + 620	4 + 4	860	725	16	24	255

### Proprietà fisiche – valori tipici allo stato ricotto [1]

Densità	Modulo elastico	Coeff.medio di espansione termica			Conduttività termica		Calore specifico	Resistività elettrica
		0-100° C	0-315° C	0-538° C	100° C	500° C		
Kg/m <sup>3</sup>	GPa	µm/m/°C	µm/m/°C	µm/m/°C	W/m.K	W/m.K	J/kg.K	nΩm
7750	196	10,8	11,6	–	18,4	22,7	460	800

## Bibliografia

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

[2] <https://www.trevisan.srl/trattamenti-termici-metalli/trattamento-termico-di-tempra/>

[3] <http://it.shew-esteelpipe.com/stainless-steel/17-4ph-stainless-steel-bar.html>

[4] <https://www.additivalab.com/it/materiali/acciaio-inox-17-4-ph/>

## Secondo capitolo

# L'Additive Manufacturing (AM o manifattura additiva)

Per additive manufacturing si intendono tutte quelle nuove tecnologie utilizzate per realizzare un pezzo metallico che non fanno parte dell'insieme di tutte le tecnologie tradizionalmente utilizzate. Infatti, queste tecnologie nascono in completa opposizione ai tradizionali processi utilizzati per ottenere pezzi metallici, che sono tecnologie sottrattive e formative che fondamentalmente si basano su una preforma di partenza che va modellata e da cui otterremo degli scarti di lavorazione, del materiale in più non utilizzato per la formazione del nostro pezzo. Invece le tecnologie additive o di stampa 3D si basano su un concetto completamente differente; l'additive manufacturing è:

*“Processo di giunzione di materiale per costruire un oggetto 3D partendo dal modello CAD, generalmente strato su strato, in opposizione alle tradizionali tecnologie di manifattura sottrattiva” [1]*

Si segue quindi un concetto costruttivo completamente diverso da quello tradizionale sul quale la metallurgia si era basata precedentemente: andare a mettere materiale solamente sui punti dove ce n'è effettivamente bisogno. Tutto questo comporta una libertà di progettazione e la realizzazione di pezzi di una complessità che tramite tecnologie esclusivamente sottrattive e formative non potevano essere realizzati, ottenendo quindi una notevole ottimizzazione topologica di un componente realizzato in additive rispetto ad uno formato tradizionalmente.



Figura 2.1-Esempio di una staffa realizzata in additive manufacturing utilizzata sui tetti delle auto BMW. Le staffe sono realizzate per auto prodotte in serie.[2]

Il concetto di additive manufacturing viene utilizzato per racchiudere i concetti fondanti di questa tecnologia d'avanguardia che sono: *rapid prototyping*, *rapid tooling* e *rapid manufacturing*. Andando a descrivere più nel dettaglio in cosa consistono questi tre concetti diciamo che:

- Il *rapid prototyping* è l'insieme di tutte le tecnologie che sono finalizzate a dare forma al nostro prodotto in tempi ridotti, poiché alla base di questo concetto c'è il CAD dell'oggetto da realizzare, ovvero una sua definizione matematica tridimensionale attraverso software di progettazione;
- Il *rapid tooling* è l'insieme di tutte quelle tecniche che consentono di realizzare l'attrezzatura che andrà ad operare al fine di realizzare il nostro oggetto in additive come alternativa allo stampo metallico tradizionale impiegando tempi sempre più ridotti;
- Il *rapid manufacturing* indica invece la realizzazione in tempi molto più brevi rispetto alle tecnologie tradizionali di prodotti direttamente pronti all'uso per il cliente e realizzati in base alle sue richieste. Il prodotto finale è pronto all'uso non appena terminato il processo della sua realizzazione.

Le tecnologie additive non si basano quindi su una preforma, ma sull'aggiunta progressiva di materiale su strati sequenzialmente più alti rispetto agli strati precedenti, al fine di avere l'oggetto tridimensionale desiderato.

L'input del processo di produzione additiva è, come detto, il nostro modello tridimensionale CAD che viene poi convertito in un file in formato STL con l'ausilio di un software di progettazione tramite un processo semi automatico. Questo file STL consiste in una scomposizione dell'oggetto in diversi triangoli tramite i quali andremo ad indicare alle macchine addette alla formazione del nostro prodotto la sua orientazione e la sua direzione di accrescimento durante il processo di additive.

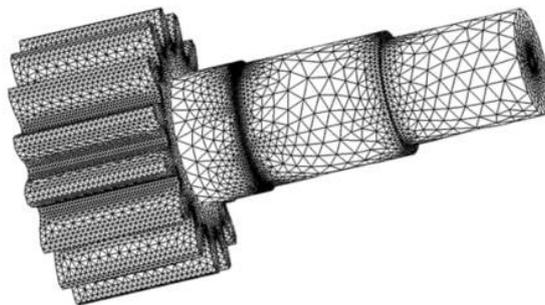


Figura 2.2-Esempio di un file stl generato per un ingranaggio di un albero [3]

A seguire avremo la fase di slicing, che consiste nel sottoporre il nostro prototipo virtuale ad una divisione per strati che ci servirà a determinare la precisione dimensionale, i parametri di processo, tempi e costi di produzione del nostro pezzo. Al termine di tutte queste operazioni preliminari si procede alla generazione del nostro pezzo con la stampa tridimensionale vera e propria seguita da un eventuale post-trattamento con il quale si va ad agire su caratteristiche meccaniche di interesse, finitura del pezzo e a lavorare sull'aspetto estetico del prodotto finito.

Uno degli aspetti principali dell'additive manufacturing è sicuramente la possibilità di poter realizzare oggetti, che con le tecnologie tradizionali sono realizzati in componenti separati tra di loro e solo successivamente assemblati per realizzare il pezzo finito, in un unico processo di stampa. Inoltre, abbiamo a che fare con un processo *Environmentally Friendly* o ecosostenibile, poiché le materie prime sono altamente riciclabili ed i componenti prodotti risultano molto più leggeri dei prodotti tradizionali, quindi, nella loro applicazione nell'automotive e nell'aerospaziale vanno ad abbattere le emissioni ed i costi.

Da non trascurare sono le elevatissime velocità di raffreddamento della lega metallica che si registrano utilizzando queste tecniche di produzione. Esse raggiungono ordini di grandezza impensabili con l'utilizzo di tecnologie tradizionali (circa  $10^5$  K/s), che ci permettono di avere strutture metalliche a grani finissimi, più resistenti delle leghe classiche. Questo però è anche il motivo per cui le leghe stampabili in 3D sono molto ridotte rispetto a quelle effettivamente esistenti a causa delle dinamiche di fusione e solidificazione che si vengono a creare nelle microstrutture che in parecchi casi non sono accettabili poiché possono esserci grossi grani colonnari e si formano cricche periodiche. Questi problemi si possono ovviare soltanto andando ad utilizzare leghe che sopportano bene queste velocità di raffreddamento, dissipando al meglio il calore elevatissimo che si raggiunge nel processo e realizzando solo determinati tipi di geometrie.

La nascita di queste nuove tecnologie è dovuta all'importante sviluppo che hanno avuto i metodi di prototipazione nel tempo, poiché hanno velocizzato ed ottimizzato dei processi che in precedenza erano realizzati quasi completamente a mano. I campi di applicazione sono i più disparati all'interno dell'industria, poiché si va dalla produzione di attrezzatura, passando dall'automotive per arrivare alla realizzazione di protesi. La nuova frontiera dell'AM è la realizzazione di prodotti destinati ad uso diretto. Esso è destinato ad affiancare in alcuni casi e a sostituire in altri le tecnologie tradizionali, per i motivi che abbiamo già detto ed in previsione il suo utilizzo sarà sempre più pervasivo e conveniente, coadiuvato dall'impiego di tempistiche processuali sempre inferiori.

Principalmente le tecnologie additive utilizzate si dividono in tre aree, in base al tipo di consistenza di materia prima utilizzata nel processo:

- Polveri: tecniche basate sulla sinterizzazione o fusione delle polveri utilizzate utilizzando un laser o un fascio di elettroni, oppure dopo aver depositato uno strato omogeneo di polvere si applica su di esso un ulteriore strato di legante chimico;
- Solidi: fondamentalmente si vanno ad incollare in maniera stratificata fogli della lega utilizzata o si lavora per estrusione di materiale solido e semi-solido;
- Liquidi: tramite fotopolimerizzazione con lampade UV o con stampaggio a getto si vanno a creare delle reazioni chimiche tra le diverse molecole che compongono la nostra lega.

L'impiego di una tecnologia piuttosto che un'altra è dettato da diversi fattori che sono:

- Tipo di materiale;
- Resistenza meccanica del pezzo;
- Finitura superficiale desiderata del pezzo;
- Velocità di produzione;
- Investimento necessario;
- Costo finale.

L'ASTM International (American Society for Testing and Materials) suddivide le diverse tecnologie additive in diverse famiglie, diversificate per i processi utilizzati:

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

In particolare per la produzione di acciaio 17-4 PH viene utilizzata la tecnologia del Bound Metal Deposition (BMD)[4] in cui i componenti vengono costruiti utilizzando un materiale termoplastico caricato di polvere metallica. Le barre vengono riscaldate ed estruse sulla piastra di costruzione, formando il nostro pezzo metallico con il processo di deposizione di strati successivi. Una volta stampato, il legante viene rimosso tramite il processo di debinding, e poi sinterizzato, causando l'addensamento delle particelle metalliche. Le richieste d'impianto per soddisfare i requisiti di potenza e sicurezza risultano piuttosto elevate. Inoltre, la fusione localizzata e la rapida solidificazione creano complessi campi di stress all'interno delle parti, che richiedono strutture di sostegno rigide per favorire la dissipazione del calore e resistere al restringimento. Di conseguenza, la rimozione del supporto richiede spesso lavorazioni meccaniche.

La possibilità di utilizzare l'acciaio 17-4 PH con il processo di stampa 3D tende questo acciaio di facile formabilità e fa in modo di poter creare pezzi delle forme più svariate. Si possono iterare rapidamente parti su dei prototipi ed ottenere così geometrie complesse, impossibili da ottenere con i metodi di produzione tradizionali. Queste nuove funzionalità, così come quelle soluzioni economiche per la stampa di pezzi in volumi ridotti (si pensi: pezzi personalizzati o pezzi di ricambio), sono particolarmente importanti per le applicazioni che richiedono 17-4 PH. [5]

Alcuni esempi di pezzi prodotti con il 17-4PH tramite additive manufacturing sono le viti a rulli, anelli per i paracadute e le mazze da golf.



Figura 2.3-Vite a rulli [5]



Figura 2.4-Anelli per paracadute [5]



Figura 2.5-Mazza da golf [5]

Per lo studio e la caratterizzazione dell'acciaio 17-4PH si attuano delle prove di creep su campioni di acciaio appositamente preparati e stampati. Tramite queste prove e con l'ausilio di fogli di calcolo nel quale inserire i dati sperimentali ottenute dalle prove, si riesce ad avere una caratterizzazione più accurata ed approfondita rispetto ad altre prove meccaniche convenzionali per quanto riguarda alcune applicazioni dell'acciaio in questione.

[1] Additive Manufacturing by ASTM (American Society for Testing and Materials)

[2] <https://www.automotivemanufacturingsolutions.com/additive/3d-printing/bmw-takes-additive-manufacturing-from-prototype-to-serial-lines/39753.article>

[3] <https://www.sculpteo.com/en/3d-learning-hub/create-3d-file/what-is-an-stl-file/>

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

[5] <https://www.desktopmetal.com/resources/174-stainless-steel>

## Terzo capitolo

# Il “Creep” o Scorrimento Viscoso

Il termine creep sta ad indicare tutti quei fenomeni di scorrimento viscoso che si verificano nella microstruttura di un metallo quando esso viene portato a lavorare ad elevate temperature e sotto l'azione di carichi modesti. La deformazione in questo fenomeno è governata da fenomeni piuttosto complessi che sono la diffusione allo stato solido ed il moto non conservativo delle dislocazioni. Lo studio delle prove di creep risulta essere particolarmente rilevante quando la temperatura omologa, rappresentata dal rapporto tra la temperatura di esercizio e la temperatura di fusione, entrambe in Kelvin, del materiale che si sta prendendo in esame, assume valori che siano superiori a 0,4. In questo caso, se si sta analizzando il creep di un materiale metallico, siamo portati a parlare di alta temperatura. La caratterizzazione di questo fenomeno avviene proprio tramite la prova di creep, che si effettua su dei campioni aventi sezione circolare o quadrata che vengono sottoposti ad un aumento di temperatura iniziale per poi venir caricati con uno sforzo costante. In alcune situazioni particolari il creep si effettua con carichi variabili nel tempo.

Come detto, il fenomeno che va studiato prima di passare all'analisi del creep è quello della diffusione che avviene all'interno del metallo. Esso consiste nel trasporto di massa che avviene all'interno del materiale tramite movimento di atomi, che cambiano la loro posizione all'interno del reticolo cristallino metallico. Da qui deriva la grande importanza dell'aumento di temperatura del metallo e del tempo di permanenza a temperatura, al fine di far verificare il fenomeno della diffusione, poiché si generano ampie vibrazioni a livello microstrutturale e l'aumento del numero delle vacanze reticolari, essenziali perché i movimenti degli atomi possano avvenire. Possiamo così conoscere la velocità alla quale i fenomeni diffusivi si svolgono, ovvero la velocità di trasporto della massa di cui sopra.

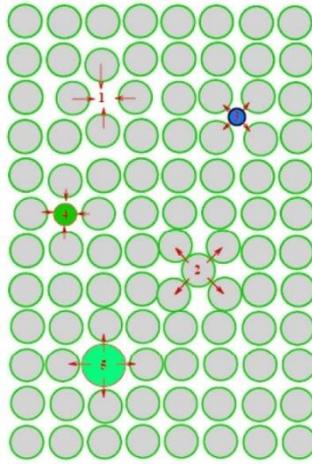


Figura 3.1-Rappresentazione dei diversi tipi di difetti che si possono incontrare all'interno di una struttura cristallina: vengono numerati i differenti tipi di difetti, vacanze, interstizi e sostituzionali, rappresentano tutti difetti puntuali [1]

La diffusione fondamentale avviene seguendo due meccanismi diversi: diffusione di vacanze e diffusione di interstiziali. Nel primo caso siamo portati a parlare anche di autodiffusione nel caso di metalli puri, poiché un atomo si sposta da una posizione sostituzionale iniziale ad una vacante, cedendo la sua posizione iniziale. La diffusione interstiziale invece viene definita come interdizione, in cui un atomo si sposta dalla sua posizione interstiziale ad una immediatamente vicina; considerando la dimensione minore di questo fenomeno rispetto al precedente, esso sarà più rapido.

Il gradiente di concentrazione chimica ed il coefficiente di diffusione dei singoli elementi sono tutti quegli elementi da cui dipende maggiormente il fenomeno di diffusione. Il coefficiente in questione dipende dalla temperatura secondo una legge ben precisa:

$$D = D_0 \exp(-Q_d/RT)$$

Dove:

- $D$  è il coefficiente di diffusione;
- $D_0$  è costante e non dipende dalla temperatura;
- $R$  è la costante dei gas (8,31 J/ mol K);
- $T$  è la temperatura assoluta espressa in Kelvin;
- $Q_d$  è l'energia di attivazione della diffusione, richiesta per produrre il movimento di una mole di atomi.

La descrizione matematica più rigorosa del fenomeno della diffusione viene affidata alle due leggi di Fick:

$$J = -D x (dC/dx) \quad (1)$$

$$DC/dt = D (d^2C/dx^2) \quad (2)$$

La (1) si utilizza in condizioni stazionarie e la (2) in condizioni non stazionarie. In queste relazioni  $C$  indica la concentrazione della specie che sta diffondendo,  $t$  indica il tempo,  $x$  è la posizione del punto che stiamo considerando e  $D$  è il coefficiente di diffusione che abbiamo indicato sopra.

In maniera preferenziale il fenomeno della diffusione avviene lungo le dislocazioni, i bordi di grano e la superficie esterna del metallo; questi cammini preferenziali diffusivi sono anche detti “cortocircuiti” poiché il fenomeno è più rapido se avviene in queste zone.

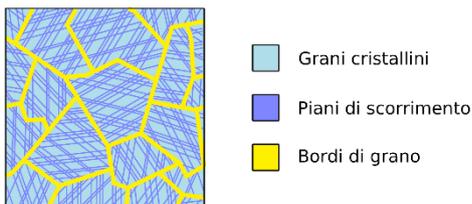


Figura 3.2-Schematizzazione rappresentante i grani cristallini di un metallo, i piani di scorrimento sui quali si verifica il fenomeno in analisi ed i bordi di grano, luogo di accumulo di imperfezioni dovute a creep [2].

Il fenomeno di diffusione che abbiamo appena descritto è di fondamentale importanza per

passare a trattare il creep o scorrimento viscoso. Il creep è una deformazione permanente che tende ad aumentare col passare del tempo quando un materiale, nel nostro caso metallico, viene sottoposto ad un carico che può essere costante o meno ma pur sempre inferiore allo snervamento, a temperature elevate. Il limite di temperatura che si può porre per il creep nei metalli si aggira attorno al 30-50% della temperatura assoluta di fusione.

Quando si ha il creep, la deformazione procede in una maniera ben precisa, che segue la curva indicata in figura, che a sua volta rappresenta l'andamento della deformazione in funzione del tempo. La curva è ottenuta dalla registrazione costante dei sati di una prova di creep, in cui abbiamo una deformazione iniziale  $e_0$  seguita da una deformazione costante fino al punto in cui non si giungerà a rottura, indicato dalla deformazione  $e_r$ .

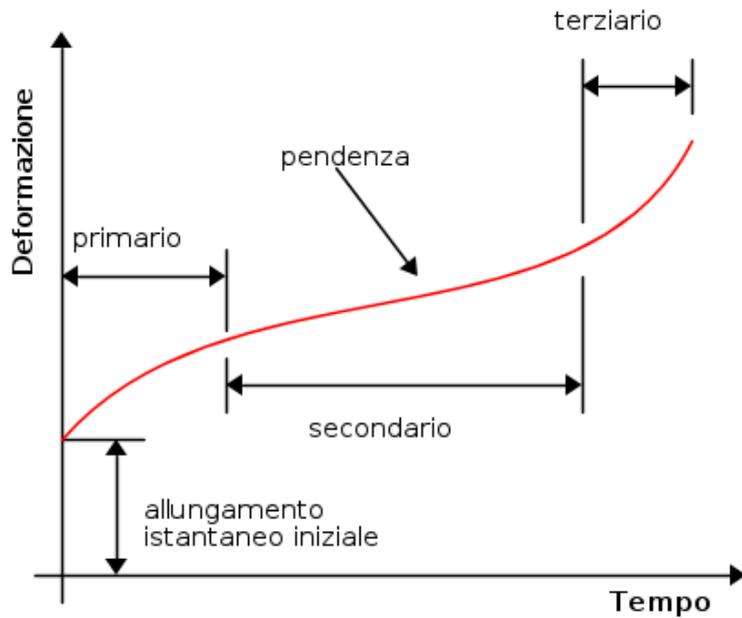


Figura 3.3-Andamento qualitativo della curva

di creep [3]

Identifichiamo con l'ausilio di questa curva tre diverse zone o stadi successivi che conducono il materiale a rottura:

- Zona del primario: segue la deformazione elastica iniziale, si ha una deformazione plastica crescente con una velocità di deformazione che diminuisce con il tempo. L'aumento e la mutua interazione tra le diverse dislocazioni rendono più difficile il processo di deformazione e la struttura a questo punto è formata da sottogranì equiassici. La velocità di deformazione è identificata da:  $v = de/dt$ ;
- Zona del secondario: esso viene anche definito stato stazionario, in cui il metallo continua a deformarsi ma in maniera molto inferiore rispetto al primario. Questa zona può ridursi ad un tratto molto breve o può addirittura collassare in un singolo punto in cui la velocità di deformazione  $v$  è costante. Abbiamo a questo punto della deformazione il bilanciamento tra fenomeni che vanno a rafforzare la matrice metallica, come la moltiplicazione ed interazione tra le diverse dislocazioni, ed altri che vanno invece ad addolcirla a causa delle elevate temperature raggiunte che tendono in parte a riarrangiare la struttura del nostro metallo. Esso si presenta ora composto da sottogranì aventi dimensioni medie costanti;
- Zona del terziario: qui si ha un sensibile aumento della deformazione insieme alla velocità correlata precedente alla rottura. L'aumento della velocità di deformazione è dovuto alla cavitazione all'interno della lega, alla crescita di

cavità, al propagarsi di cricche e l'eventuale formazione di una strizione del provino. Conseguenza di tutti questi fenomeni descritti sarà l'aumento della tensione prodotta dalla diminuzione della sezione resistente del provino su cui si sta effettuando la prova. Tutto questo procedimento di degrado del materiale porterà alla rottura finale.

Andando ad analizzare la curva che abbiamo appena caratterizzato, andiamo a tirare fuori due importanti parametri al fine della valutazione di come il materiale si comporta quando sottoposto a creep: il tempo a rottura e la velocità di deformazione nello stadio stazionario. Il tempo a rottura  $t_r$  è il più semplice ed utile da ricavare, poiché a chi progetta un componente di un determinato materiale interessa quale può essere la vita a rottura dello stesso. La velocità di deformazione nel secondario si può utilizzare per stimare in maniera non rigorosa la vita del componente e come si possono accumulare le deformazioni mentre un pezzo sta operando.

Grazie ad Ashby si è giunti ad una classificazione di sei diversi meccanismi, con i quali si ha la deformazione plastica di un solido policristallino:

- Scorrimento di dislocazioni;
- Geminazione;
- Scorrimento e climb di dislocazioni ad alte temperature;
- Flusso di vacanze all'interno del reticolo cristallino;
- Flusso di vacanze a bordo grano.

In base a tutti questi meccanismi si definiscono dunque diversi processi e modalità attraverso cui il creep si presenta all'interno di un materiale. La frattura causata dal creep solitamente è intergranulare dovuta alle cavità che vanno a formarsi sui punti tripli a causa dello scorrimento dei bordi di grano gli uni sugli altri. Queste fratture si presentano come cavità o cricche a cuneo. Materiali aventi grani cristallini fini sono quindi suscettibili in maniera particolare al fenomeno del creep.

Quando si progettano componenti che in condizione operativa potrebbero incorrere nel fenomeno del creep bisogna considerare alcuni importanti aspetti:

- Una riduzione della grandezza dei grani è assolutamente gradita a temperatura ambiente per l'aumento della resistenza meccanica, ma risulta essere deleteria in regimi di temperatura più alti, dove si può ricadere nel creep;
- per aumentare la resistenza a basse temperature è accettato di buon grado un eventuale incrudimento ma questo causa facilmente ripristino o

ricristallizzazione, cosa assolutamente indesiderata per materiali che devono resistere al creep;

- Si aumenta la resistenza al creep se si vanno ad aggiungere degli elementi in soluzione solida e magari alliganti che formano particelle di fasi secondarie, ma, un'eventuale esposizione prolungata a temperature elevate fa accrescere in maniera competitiva i diversi precipitati e, nel peggiore dei casi, si arriva alla loro dissoluzione. La precipitazione di particelle fini resta comunque il miglior metodo per far innalzare la resistenza a temperature basse ed anche relativamente elevate.

La prova di creep vera e propria consiste nella preparazione di un campione che va inserito tra due ganasce simili a quelle che si utilizzano per una classica prova di trazione. Dopodiché il nostro provino verrà inserito all'interno di un forno, preriscaldato poi alla temperatura alla quale vogliamo svolgere la nostra prova di creep. Una volta che il forno ha raggiunto la temperatura desiderata, andremo ad applicare il carico al quale vogliamo svolgere la nostra prova con un sistema di leve comunicanti con l'interno del forno e più nello specifico alle ganasce che tengono il provino. Si vanno quindi ad applicare delle masse su un piatto collegato al sistema di leve. Il carico che le masse e le leve dovranno realizzare sul provino viene calcolato tramite delle formule apposite in base anche ai dati che ci aspettiamo di ottenere. Alle ganasce che bloccano il provino è collegato un dispositivo LVDT che va a misurare l'allungamento del provino con il passare della prova; interfacciandosi con un computer e degli appositi programmi esso fornirà la deformazione al variare del tempo e avremo un grafico rappresentante la prova di creep per il provino che abbiamo sottoposto alla nostra prova. Con l'ausilio di programmi di calcolo possiamo quindi avere una caratterizzazione dettagliata del nostro acciaio.

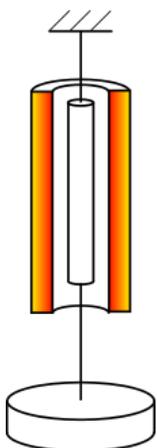


Figura 3.4-Schema che rappresenta in maniera molto semplificata il funzionamento di una prova di creep; al centro vediamo il provino fissato a delle ganasce. Esso si trova all'interno del forno, rappresentato dall'area colorata. [4]

[1] <https://www.campanologia.it/contenuto/pagine/01-ATS/ATS-G01/ATS-G01-04-PCDiFettiP.htm>

[2] [https://it.wikipedia.org/wiki/Bordo\\_di\\_grano](https://it.wikipedia.org/wiki/Bordo_di_grano)

[3] <https://www.electroyou.it/asdf/wiki/i-materiali-compositi>

[4] [https://it.wikipedia.org/wiki/Scorrimento\\_viscoso](https://it.wikipedia.org/wiki/Scorrimento_viscoso)

## Quarto capitolo

# Procedure di caratterizzazione dell'acciaio 17-4 PH

All'interno di questo studio sperimentale riguardante la caratterizzazione dell'acciaio 17-4 PH sono state seguite procedure standardizzate e fondamentali al fine di ottenere dati realistici e soddisfacenti su di esso. Prima di tutto i campioni di acciaio realizzati tramite manifattura additiva sono stati adeguatamente preparati al fine di eseguire prove di qualsiasi genere su di essi. A seguire queste preparazioni, vengono svolte le prove di creep e di microdurezza al fine di ottenere una visione di insieme per quanto riguarda le proprietà meccaniche del pezzo con cui si ha a che fare. Inoltre è stato effettuato anche un attacco chimico sulla superficie dei provini al fine di osservare al microscopio ottico imperfezioni di diversa natura all'interno del 17-4 e la sua struttura cristallina.

### **La preparazione metallografica**

Questa fase dell'analisi di un acciaio consiste generalmente nel considerare da dove poter prelevare il campione di acciaio da un determinato pezzo. La scelta dipende dal tipo di osservazione che si vuole effettuare, poiché si dovrà avere un'indagine statisticamente valida ed ampliabile a tutto l'acciaio in linea generale. A questo scopo si catturano una o più immagini del pezzo in analisi con ingrandimento idoneo per ricercare dati validi e riproducibili secondo normative. Al fine di capire quanto può una zona analizzata essere o meno rappresentativa si prendono in analisi più campioni nel tentativo di prendere la giusta direzione per cercare ciò che ci interessa e trovare la zona di interesse. Infine, individuata la zona di interesse, si sottopone il pezzo a taglio per ricavare il campione.

In questo caso di studio questa fase della preparazione non è stata effettuata poiché sono stati presi in analisi dei campioni realizzati con stampa 3D.

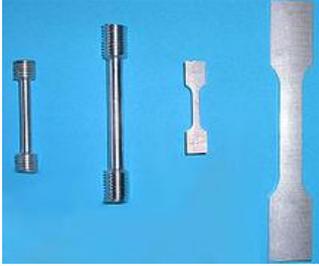


Figura 4.1-Alcuni esempi di provini utilizzati per prove meccaniche come quella di trazione o di creep [1]

Figura 4.2-Foto di alcune barre metalliche da cui vengono estratti i provini [2]



La fase successiva nella preparazione dei provini metallografici riguarda l'inglobatura del campione con l'utilizzo di resine, al fine di assottigliarlo e levigarlo con maggior facilità tramite l'utilizzo di carte abrasive; questa fase di lucidatura elimina solchi e graffi presenti e prende il nome di lappatura, dalla macchina che effettua questo processo, la lappatrice. Con l'utilizzo di carte abrasive ai carburi di silicio ed acqua fredda, l'operatore va ad effettuare l'assottigliamento meccanico sul provino; le carte utilizzate hanno diverse granulometrie che vanno dalla 180 alla 4000, nella pratica più il numero è piccolo minore sarà la densità dei carburi e di conseguenza minore sarà la finitura superficiale del campione e viceversa. Ogni volta che si cambia carta utilizzata il provino si ruota di 90° per eliminare eventuali graffi lasciati dalla carta precedente ed avere un pezzo omogeneo.

Le resine che si utilizzano per l'inglobatura sono di due tipi: polimerizzanti a freddo o a caldo. Quelle a freddo, dette termoindurenti, non hanno bisogno di calore ma di un catalizzatore termoindurente perché necessitano di essere attivate; esse vengono utilizzate per leghe bassofondenti e materiali teneri. Per le resine termoplastiche o polimerizzanti a caldo si utilizzano pressione e calore per far in modo che vadano a rivestire il campione. Ci sono in questo caso due fasi di preparazione del provino, una di riscaldamento in cui la resina viene fusa e va ad inglobare il campione, ed una di raffreddamento nella quale si applica anche pressione al fine di compattare in maniera ottimale la resina.

Per quanto riguarda le prove effettuate per questo studio, è stato necessario seguire interamente la procedura descritta per quanto riguarda lo svolgimento delle prove di

microdurezza e per l'osservazione al microscopio ottico dei diversi campioni analizzati. Invece, nell'effettuare la prova di creep, il passaggio di inglobatura del campione non deve essere svolto, poiché è necessaria la presenza degli afferraggi al fine di inserire il campione all'interno del forno ed effettuare la prova.

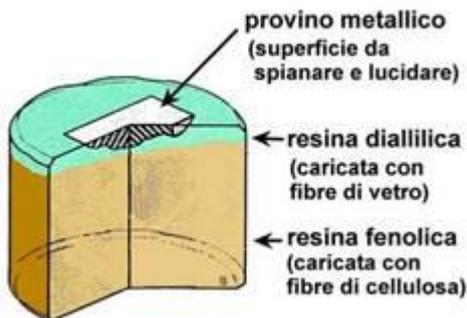
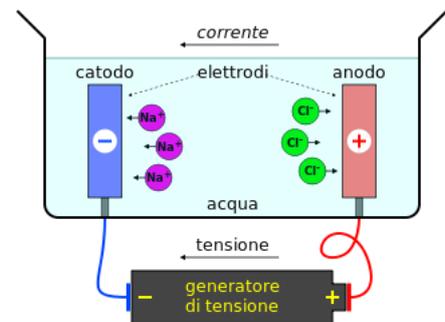


Figura 4.3-Schema rappresentante un provino inglobato in resina [3]

Il passaggio conclusivo che può accumunare tutte le preparazioni metallografiche è quello della lucidatura, che può essere meccanica o elettrochimica. Nel processo meccanico è previsto l'utilizzo di un panno morbido con oli o alcol ed una pasta diamantata al fine di creare solchi aventi profondità compresa tra 3 e 0,25  $\mu\text{m}$ ; ne risulterà una superficie priva di graffi e lucidata a specchio. Andando ad effettuare l'elettrolucidatura dobbiamo servirci di un elettrolita ad un catodo, il ruolo dell'anodo è svolto dal campione. Esso si ossida all'innesco della reazione chimica e si scioglie nell'elettrolita, dando una deformazione uniforme sulla superficie immersa.

Figura 4.4-Schematizzazione semplificata raffigurante il processo di elettrolisi [4]



## Prove di microdurezza

Le prove di durezza sono prove meccaniche effettuate su campioni di acciaio al fine di quantificare la resistenza che il metallo oppone alla penetrazione e sono effettuate da macchine che impongono un determinato carico sul materiale tramite l'azione di un penetratore che può avere diverse forme. La durezza ha ripercussioni su altre proprietà meccaniche del materiale, quali resistenza all'usura, all'incisione, al taglio e alla corrosione. Il penetratore, realizzato con materiale apposito alla penetrazione di un metallo, lascia sulla superficie un'impronta che viene opportunamente misurata;

da queste misure si ricava il valore di durezza del nostro materiale. A parità di carico imposto, tanto è più grande l'impronta lasciata dal penetratore tanto inferiore sarà il valore di durezza del nostro materiale.

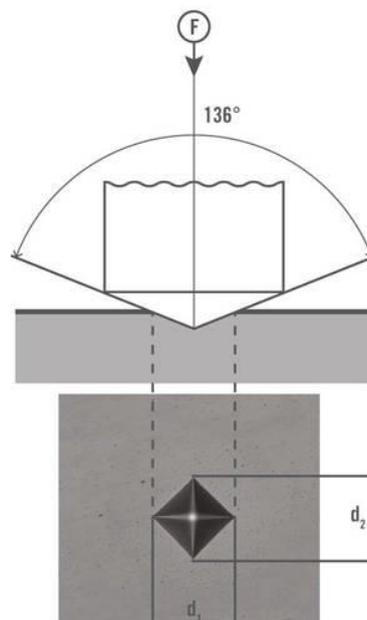
Tra le diverse prove di durezza effettuabili, per caratterizzare il 17-4 PH sono state effettuate prove di microdurezza su diversi campioni. Si effettuano prove di microdurezza nel caso in cui i carichi applicati siano inferiori a 1N, si ha a che fare con volumi limitati di materiale e si devono fare osservazioni microscopiche, il materiale in oggetto è fragile o si devono effettuare misure su singole fasi all'interno di una matrice metallica. Per realizzare questa prova si utilizzano penetratori Vickers o Knopp e ogni impronta deve trovarsi a 0,5 um di distanza da un'altra. Da normativa lo spessore di prova da rispettare è di  $s > 1,5d$ . La prova deve svolgersi in assenza di urti e vibrazioni, il campione dev'essere fissato ed il carico già determinato. La visualizzazione delle impronte lasciate durante la prova si ha con microscopi che si interfacciano direttamente con i computer, fornendo delle immagini in scala.



Figura 4.5-Macchina utilizzata per la prova di

microdurezza [5]

Figura 4.6-Schema dello svolgimento di una prova di durezza, effettuata con un penetratore Vickers e relativa immagine dell'impronta lasciata sul campione [6]



## Attacchi Chimici ed il Microscopio Ottico

Altro importante strumento di cui la caratterizzazione dell'acciaio è quello dell'attacco chimico. Servirsi di un attacco chimico vuol dire portare il campione in uno stato in cui siamo in grado di osservare la sua microstruttura ed i suoi bordi di grano. Il rischio dell'effettuare un attacco chimico è quello di avere una corrosione discontinua del nostro provino ed avere quindi punti che riflettono la luce in maniera diversa quando osservati al microscopio. L'attacco chimico consiste nel mescolare un solvente con uno o più acidi a regola d'arte grazie alle informazioni fornite dalle guide presenti in commercio; i tipi di attacchi chimici realizzabili sono dei più disparati e si sceglie il tipo di attacco da realizzare in base alle leghe su cui si effettua e in base a ciò che si desidera osservare su di essa. Di fondamentale importanza è la preparazione dell'acido per effettuare l'attacco, dev'essere immediatamente precedente alla realizzazione vera e propria sul campione dell'attacco poiché acido e solvente reagiscono in maniera continua tra di loro fin dal primo contatto ed il rischio è la perdita del loro potere di attaccare le superfici.

Nel particolare caso dell'elettrolucidatura possiamo andare a graficare la densità di corrente con la tensione elettrica della cella elettrolitica, con cui andiamo a definire 3 diverse zone:

1. Zona 1 di sottoattacco o *etching* in cui non si ha modo di vedere ciò che si desidera poiché il campione non ha subito l'attacco voluto;
2. Zona 3 di sovrattacco o *pitting* dove si nota effervescenza dal campione ad occhio nudo, le bolle sono dovute al fatto che la reazione sta andando oltre il punto ricercato e dalla visualizzazione risulteranno bruciature del campione e superfici incoerenti;
3. Zona 2 o di *polishing*, rappresentata dalla zona di plateau del grafico a cui corrisponde la zona che si desidera raggiungere con l'attacco, ottenuta tramite una permanenza temporale ottimale del campione a contatto con la soluzione acido-solvente; questa zona risulta molto difficile da ottenere.

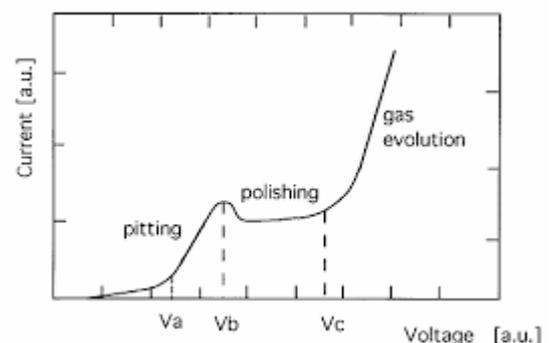


Figura 4.7-Grafico dell'elettrolucidatura [7]

Per semplicità l'elettrolucidatura viene effettuata solo in alcuni casi particolari.

Sui campioni di 17-4 l'attacco effettuato consiste nell'applicazione di una soluzione di 10ml di acido acetico, 15ml di acido cloridrico e 10ml di acido nitrico. Questa soluzione viene passata uniformemente sul campione tramite l'utilizzo di ovatta per un determinato periodo di tempo, facendo attenzione ai fumi tossici emessi dal solvente con gli adeguati DPI. Come da istruzioni delle guide, al termine di questi passaggi effettuati con la soluzione, si va ad aggiungere dell'acqua per far in modo che la reazione si fermi ed evitare il sovrattacco del provino.

Con l'utilizzo del microscopio ottico metallografico si va poi ad osservare la superficie ottenuta dall'attacco svolto. Essendo il metallo un materiale opaco viene osservato in riflessione, ovvero l'obiettivo del nostro microscopio raccoglie la luce riflessa dal campione. Esso si serve di un sistema di lentiche focalizzano la luce della sorgente ed un sistema di specchi la devia al fine di renderla coassiale con l'obiettivo e perpendicolare alla superficie del campione che la riflette, per concentrarsi infine sul fuoco della lente obiettivo. Un prisma devia il segnale risultante verso l'oculare per formare l'immagine ingrandita e come ultimo passaggio questa immagine può essere inviata ad una telecamera per acquisire l'immagine. Si può ottenere un maggior potere risolutivo tramite un aumentato contrasto dell'immagine, sempre limitato dall'utilizzo di luce avente lunghezza d'onda compresa nel campo del visibile.

In questo specifico caso sono state raccolte immagini di diverse micrografie di 17-4 PH dopo che hanno subito processi diversi tra di loro e di diversa natura. Da queste micrografie acquisite si ha modo di studiare meglio ed in maniera approfondita i campioni di interesse.



Figura 4.8-Microscopio ottico metallografico [8]



Figura 4.9-Micrografia dell'ottone [9]

## La prova di Creep

Tutte le prove ed i processi che sono stati indicati fino ad ora sono stati svolti su campioni di acciaio 17-4 PH che in precedenza sono stati sottoposti a diverse prove di creep. La prova di creep prende le mosse dalla prova di trazione, poiché alla base dello studio del creep ci sono meccanismi di deformazione plastica che si possono osservare nella prova di trazione. Le principali differenze sono che nella prova di creep il campione si trova a temperature elevate ed i carichi con cui si va ad operare sono già fissati e relativamente bassi rispetto alla rottura del materiale, mentre la prova di trazione si svolge a temperatura ambiente e l'obiettivo è quello di portare a rottura il provino ed avere il carico al quale essa avviene.

Questa prova consiste nel porre il provino in un forno che viene portato alla temperatura desiderata ed applicare un determinato carico ad esso. Nel tempo si studia qual è l'andamento della deformazione, come se si andasse a simulare il comportamento dell'acciaio operante a temperature più alte di quella ambiente.

Nel prossimo capitolo si riportano i dati ottenuti dalle diverse prove e si prova infine a fornire un'analisi il più completa possibile di essi al fine di avere una caratterizzazione il più realistica possibile dell'acciaio in oggetto.

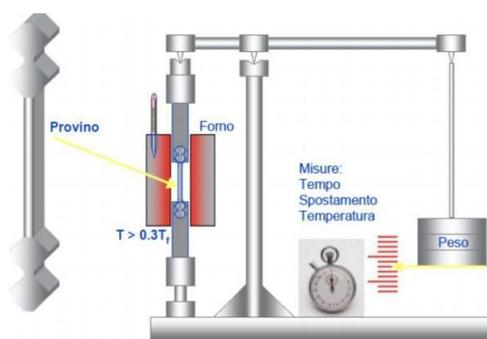


Figura 4.10-Schematizzazione di un forno usato per lo studio del creep

[10]



Figura 4.11-Macchina per lo studio del creep [11]

[1] [https://it.wikipedia.org/wiki/Prova\\_di\\_trazione](https://it.wikipedia.org/wiki/Prova_di_trazione)

[2] <https://www.cgg.it/news/prelievo-di-campioni-di-acciaio>

[3] [https://www.riassuntini.com/ingegneria\\_tecnologia/Analisi-metallografiche.html](https://www.riassuntini.com/ingegneria_tecnologia/Analisi-metallografiche.html)

[4] [https://it.wikipedia.org/wiki/Cella\\_elettrolitica](https://it.wikipedia.org/wiki/Cella_elettrolitica)

[5] <https://www.aqcsrl.it/prove-materiali/prove-microdurezza.php>

[6] <https://www.emcotest.com/it/il-mondo-della-prova-di-durezza/nozioni-sulla-durezza/teoria-della-prova-di-durezza/vickers/svolgimento-della-prova-di-durezza-vickers/>

[7] <https://surfacetreatments.infn.it/wp-content/uploads/2019/07/Tesi-Master-Vanessa.unlocked.pdf>

[8] <https://www.geass.com/microscopio-metallografico-optika-im-5met/>

[9] <https://it.wikipedia.org/wiki/Metallografia>

[10] <https://it.quora.com/Che-cos-%C3%A8-la-resistenza-a-creep>

[11]

<http://www.italsigma.it/Documents/brochure%20macchina%20creep%20rev4.pdf>

## Quinto capitolo

# Dati sperimentali

In questo capitolo sono riportati tutti i dati ottenuti dalle procedure svolte al fine di studiare l'acciaio 17-4 PH prodotto tramite manifattura additiva, accompagnanti eventualmente da calcoli ausiliari e grafici che possono aiutare al fine di capire se lo studio è stato svolto correttamente e rendere maggiormente visibili i risultati ottenuti. Nel caso del creep si è ritenuto necessario inserire anche i dati ottenuti dalla prova svolta sullo stesso acciaio ma prodotto tramite tecnologie tradizionali.

### La risposta a creep del materiale prodotto con tecnologie tradizionali e da additive manufacturing

Per questa prova è stato deciso di sottoporre tre campioni dell'acciaio in questione, di lunghezza 25 mm, a prove di creep diverse tra di loro. Tutte le tre prove sono state svolte ad una temperatura di 480°C ma i campioni sono stati sottoposti a carichi diversi tra loro: 350 MPa, 400 MPa, 480 MPa. Inoltre, per avere un raffronto con un acciaio di composizione al 17-4 PH ma prodotto tramite tecnologie tradizionali, si forniscono anche dati inerenti prove di creep svolte su questi ultimi (dati in tabella).

T (°C)	durata in ore	tensione prova MPa
330	100	850
330	1000	840
370	100	786
370	1000	765
425	100	689
425	1000	650
480	100	550
480	1000	490

Figura 5.1-Risultati prove di creep su una lega simile al 17-4 PH

In tabella sono indicati i dati ottenuti da acciaio prodotti tramite tecnologie tradizionali di composizione simile al 17-4PH. Per ogni condizione di temperatura si determina il carico da applicare per avere una durata della prova di 100 e 1000 ore.

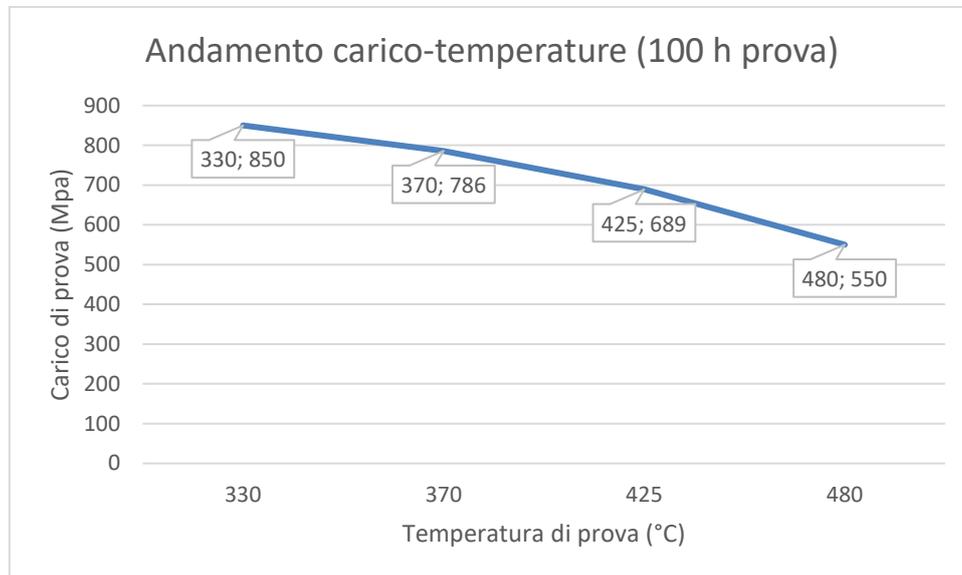
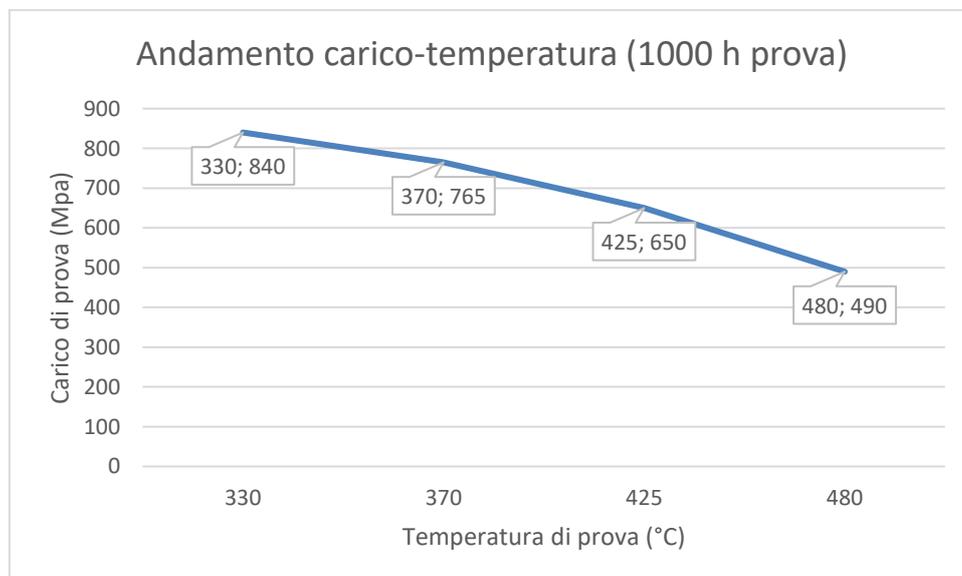


Figura 5.2-Grafici andamento carico-temperatura delle prove di figura 5.1



Da questi due grafici si può facilmente dedurre che con l'aumentare della temperatura il carico con il quale il provino va a rottura va man mano a diminuire.

Le prove di creep svolte sui provini di acciaio 17-4 PH prodotti tramite additive manufacturing in totale sono state tre, tutte ad una temperatura di 480°C ma andando a cambiare le diverse condizioni di carico, permettendo anche un confronto tra gli andamenti delle diverse prove. I carichi utilizzati sono stati 350MPa, 400MPa, 480MPa.



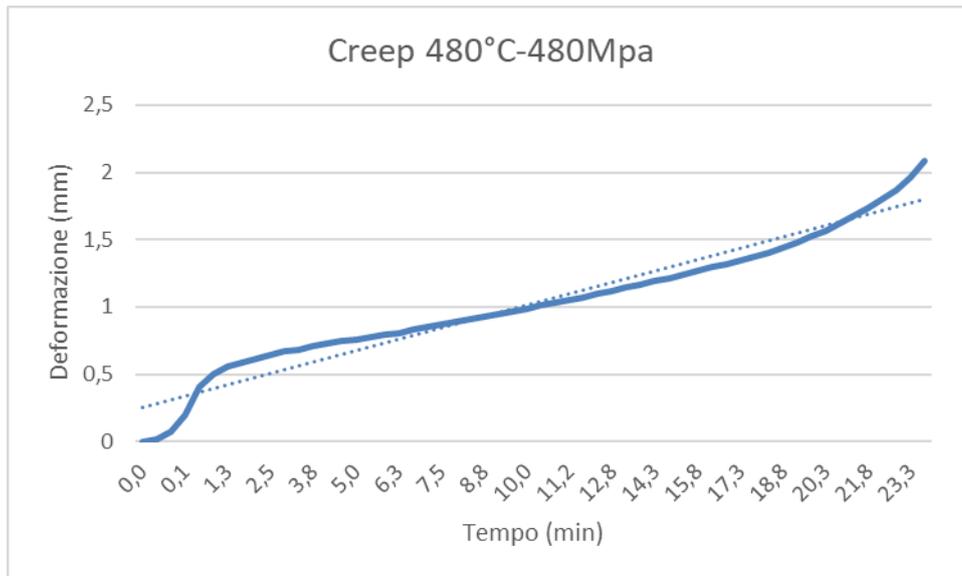


Figure 5.3-Curve di creep delle tre prove svolte

Dai grafici ottenuti dalle tre diverse prove di creep, confrontandoli tra di loro, ciò che risalta più facilmente con l'osservazione di questi sono le durate delle prove, profondamente diverse tra loro. Il tempo di prova viene considerato in secondi, l'ultima misurazione del provino effettuata per la prova con carico di 350 MPa è di 285.288 secondi circa che corrispondono a 4755 minuti, per un totale di 79 ore, l'equivalente di quasi tre giorni e mezzo di prova.

La prova a 400MPa conta l'ultima misurazione all'istante di 46494 secondi. In altri termini la prova ha avuto una durata di 775 minuti, che corrispondono circa a 13 ore, poco più di mezza giornata.

Infine, con un carico di 480 MPa, si ha una drastica diminuzione della durata della prova di creep. L'ultima misurazione è stata registrata circa 1400 secondi dall'istante 0, ovvero 23 minuti.

Altra differenza facilmente intuibile dai grafici sono le deformazioni che si ottengono. Le prove svolte a 350MPa e 400MPa danno risultati piuttosto simili, poiché il massimo allungamento calcolato è di 4,1 mm per la prova a 350MPa, 3,9 mm per la prova svolta a 400MPa. La differenza tra le due prove è di soli 0,2 mm. Nella prova svolta a 480MPa l'ultimo dato ottenuto fornisce 2,1 mm di deformazione, che differisce di 1,8 mm dalla prova svolta a 400MPa, differenza molto più marcata rispetto a quella che c'è tra le due prove appena analizzate. Quindi aumentando il carico di prova si ha che la deformazione subita dal campione sarà sempre minore perché si raggiunge in anticipo la rottura dovuta ai meccanismi che si innescano a livello microstrutturale e ai movimenti dei difetti accentuati dai carichi maggiori.

Ciò che si può notare sono le diverse velocità di deformazione inerenti alle diverse prove. Si hanno velocità di deformazione crescenti con l'aumento del carico applicato. Ad esempio, attorno all'istante di tempo 580 secondi a partire dall'istante 0 le diverse deformazioni sono: 0,311 mm a 350Mpa, 0,607 mm a 400Mpa, 0,969 mm a 480Mpa.

Infine, si calcola la velocità di deformazione andando a stimare per ogni prova una zona del secondario in linea con quella teorica, andando a calcolare  $v_{def} = de/dt$  dove  $e$  è la deformazione e  $t$  il tempo di riferimento.

Prova a 350MPa:  $v_{def} = 8,3 \times 10^{-6} \text{ 1/s}$

Prova a 400MPa:  $v_{def} = 3,8 \times 10^{-5} \text{ 1/s}$

Prova a 480MPa  $v_{def} = 8 \times 10^{-4} \text{ 1/s}$

Oltre a tutte le osservazioni già fatte, confermate dai calcoli, vediamo che la zona del secondario è molto diversa tra le tre prove poiché hanno ampiezze che vanno via via riducendosi all'aumentare dei carichi, dato che il tempo di permanenza in tale zona decresce e la deformazione interessata è anch'essa inferiore.

Ultima osservazione da fare riguardo alle prove di creep si fa mettendo a confronto i campioni prodotti tramite tecnologie tradizionali con quelli prodotti per additive manufacturing. Nelle condizioni di temperatura di 480°C e 350MPa di carico applicato al campione di 17-4 PH prodotto con AM, la prova è durata 79 ore; a parità di temperatura e carico di 550 MPa la prova effettuata sul provino prodotto con tecnologie tradizionali è durata 100 ore. Deduciamo che il provino prodotto in AM ha proprietà meccaniche ed in particolare resistenza a creep inferiori rispetto ai provini tradizionali, anche dovuti probabilmente ad un processo di stampa 3D non ottimale o per la presenza di vuoti o precipitati nel provino realizzato.

## **Prove di microdurezza**

Altra procedura svolta sui provini appena sottoposti alla prova di creep è quella di microdurezza. Per ogni provino sono state effettuate una serie di prove nel rispetto dei vincoli che sono imposti da normativa sulla distanza che deve intercorrere tra le diverse impronte lasciate dal penetratore. Il penetratore utilizzato è il Vickers, avente forma piramidale, tramite il quale viene fornita la durezza del nostro provino con il calcolo della diagonale media dell'impronta lasciata. Ogni impronta lasciata dista dalla successiva di 0,5mm in direzione verticale e 2mm in direzione orizzontale, dando come risultante una griglia di prove effettuate al fine di avere una caratterizzazione il più completa ed esaustiva possibile del nostro provino.

Di seguito si riportano le tabelle risultanti dalle diverse prove.

Z\Y	4	4,5	5	Media
4	291	291	291	291
6	308	294	308	303,3
8	294	284	301	293
10	308	301	304	304,3
12	291	297	304	297,3
14	275	294	301	290
16	281	297	278	285,3
18	281	291	294	288,7
20	294	278	297	289,7
Media	291,4444444	291,8888889	297,6	
Dev. St.	11,45765149	7,078920194	9,043	

Prova a 350MPa

Z\Y	4	4,5	5	Media
4	297	308	281	295,3
6	294	287	287	289,3
8	287	281	291	286,3
10	294	272	291	285,7
12	297	297	281	291,7
14	284	291	281	285,3
16	294	291	275	286,7
18	301	281	308	296,7
20	301	291	287	293
22	301	297	291	296,3
24	294	297	297	296
Media	294,9	290,3	288,18	
Dev. St.	5,522	9,84	9,0865	

Prova a 400Mpa

Figure 5.4-Tabelle delle prove di microdurezza fatte sui tre diversi campioni

Z\Y	4	4,5	5	Media
4	308	278	294	293,3
6	291	297	301	296,3
8	304	297	287	296
10	284	301	301	295,3
12	308	308	287	301
14	297	297	301	298,3
16	294	291	308	297,7
18	281	281	301	287,7
Media	295,9	293,8	297,5	
Dev. St	10,36	10,04	7,4833	

Prova a 480MPa

Per ogni prova i valori Z ed Y indicano le coordinate espresse in millimetri all'interno del provino a cui corrispondono le diverse impronte; sono stati riportati direttamente i valori di durezza corrispondenti già convertiti, seguendo le norme legate alla scala Vickers, dalle diagonali medie. Per avere una miglior lettura dei dati si riportano anche i valori medi delle durezze rilevate con annesse deviazioni standard.

Di seguito si riportano i risultati ottenuti dopo aver graficato i dati rilevati.



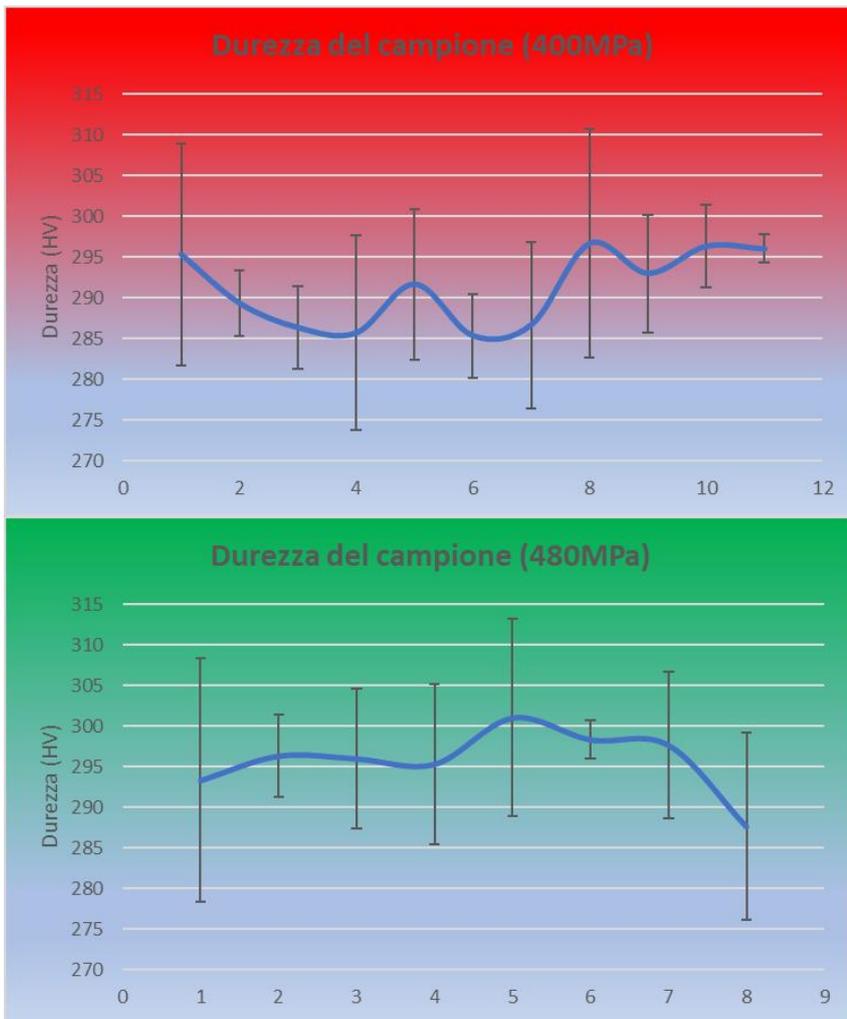


Figure 5.5-Grafico andamento della durezza rilevata con annessa deviazione standard

Sono riportati i valori di durezza rilevati ed il numero delle medie effettuate dei diversi dati. Le linee verticali in nero permettono una visualizzazione ottimale della deviazione standard di ogni singolo valor medio.

La durezza media delle singole prove risulta essere:

- 293 HV per la prova con carico 350MPa;
- 291 HV per la prova con carico 400MPa;
- 296 HV per la prova con carico 480MPa.

Tutti i provini soggetti a creep presentano un valor medio di durezza che si attesta su valori poco più alti di 290HV, con alcuni dati che si discostano da questo valore a causa della probabile presenza di zone incrudite o vuoti che innalzano o abbassano i valori calcolati. L'intervallo di variazione che c'è tra massimo e minimo valore calcolato è pressoché identico in tutti e tre i provini testati.

## Metallografia ottica

Come ultimo step per la caratterizzazione dell'acciaio 17-4 PH sono state ricavate delle micrografie.

Ognuno dei provini che ha subito la prova di creep è stato osservato al microscopio ottico metallografico in più punti diversi e sono state acquisite varie immagini per poter avere una panoramica generale sulla microstruttura dei provini e fare tutte le valutazioni del caso (vuoti, precipitati, presenza di seconde fasi...).

Le migliori immagini acquisite al microscopio sono state poi oggetto di analisi e valutazione con l'ausilio del software ImageJ. Le foto sono state inserite all'interno del software e soggette alle valutazioni dei vuoti presenti. Per una porzione della foto, già dotata del relativo marker, sono stati messi in risalto tutti i vuoti presenti tramite comandi grafici del software ed in modo critico sono state eliminate zone che presentano vuoti dovuti ad una non perfetta lucidatura. I vuoti vengono contati e numerati e legati alla relativa area in micron; i dati ottenuti si inseriscono infine su programmi di calcolo per avere una dimensione media dei vuoti e fare una stima di quanti vuoti sono presenti nel provino.

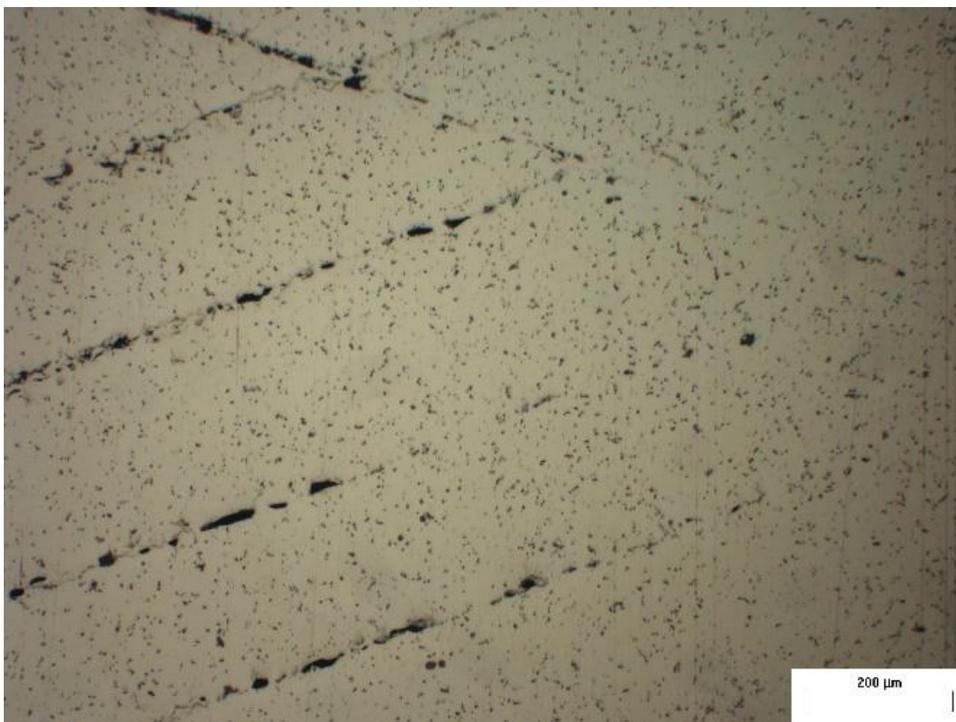


Figura 5.6-Micrografia 1, ingrandimento 10x0,8, campione a 400MPa.

Di questa immagine acquisita è stata scelta una zona rappresentativa per tutto il campione. Quindi si fa agire il software ImageJ su una zona priva di queste imperfezioni ed i dati ottenuti sono inseriti all'interno di Excel.

In particolare, per questa specifica micrografia si ha:

Area Media: **16  $\mu\text{m}^2$**

Area Max: **127  $\mu\text{m}^2$**



Figura 5.7-Ritaglio micrografia 2 in negativo, ingrandimento 10x0,8, campione a 400MPa

La Fig.5.7 è un'immagine utilizzata da ImageJ per la valutazione dei vuoti. Si è effettuato un ritaglio di una micrografia dello stesso campione precedentemente analizzato ma, in questo caso, la zona presa in analisi presenta alcune anomalie evidenti. Vediamo infatti dei vuoti eccessivamente grandi rispetto agli altri che sono presenti sul campione.

Area Media: **20  $\mu\text{m}^2$**

Area Max: **969  $\mu\text{m}^2$**

Rispetto alla precedente micrografia abbiamo un dato medio che varia di poche unità, ma l'area massima dei vuoti rilevata all'interno dell'immagine è eccessivamente grande rispetto alla media. Dati del genere vanno a falsificare il dato medio, fornendo una valutazione errata dei vuoti presenti sul campione poiché vuoti del genere sono l'eccezione all'interno di un campione lucidato.

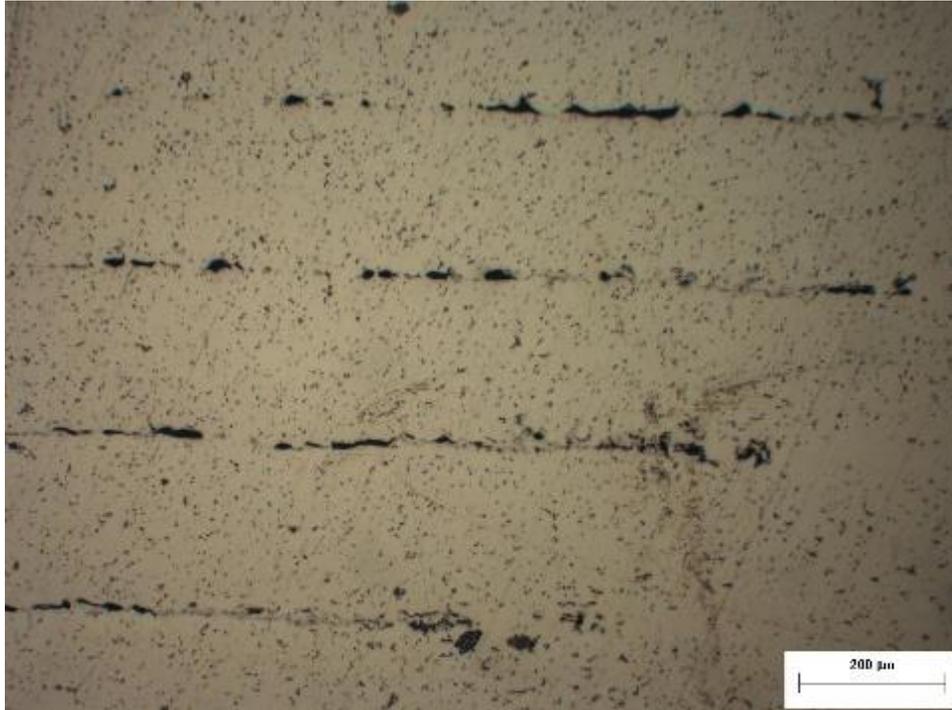


Figura 5.8-Micrografia 7, ingrandimento 10x0,8, campione a 400MPa

La micrografia presentata in immagine è influenzata da una lucidatura non ottimale; quindi, bisogna scegliere con cura quale zona analizzare all'interno di essa.

La micrografia successiva invece analizza ed ingrandisce una zona ottimale all'interno del nostro campione, poiché permette di fare un calcolo assolutamente attendibile dell'area dei vuoti presenti.

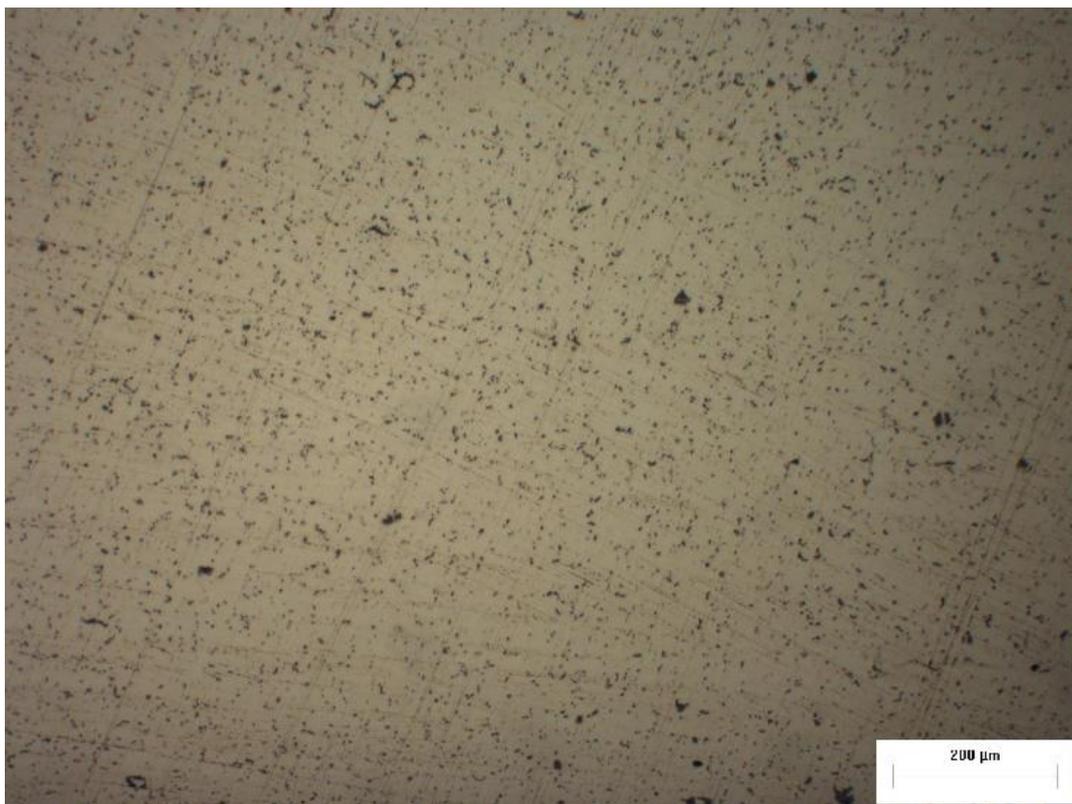


Figura 5.9-Micrografia 10, ingrandimento 10x0,8, campione a 400MPa

2-10X0,8		4-10x0,8	
Numero vuoti	Area vuoti	Numero vuoti	Area vuoti
1	51.690	1	0.838
2	15.806	2	5.446
3	4.272	3	0.419
4	7.689	4	1.257
5	2.990	5	5.446
6	3.417	6	8.798
7	6.408	7	3.770
8	0.854	8	12.987
9	8.117	9	39.380
10	12.388	10	6.703

Figura 5.10- Esempi di alcuni dati ricavati tramite i fogli excel per la valutazione dei vuoti

Dall'analisi metallografica si ricava come tutti i campioni presentino porosità molto diffuse, talvolta di dimensioni rilevanti, ovviamente risultato del processo produttivo utilizzato. Questo lascia pensare che il decadimento della risposta a creep sia dovuto all'effetto negativo di questa porosità.

## Sesto capitolo

# Conclusioni

**D**allo studio che è stato svolto possiamo trarre le dovute conclusioni in base ai dati sperimentali ottenuti.

Si evince che in linea generale l'acciaio 17-4 PH prodotto per additive manufacturing ha resistenza a creep inferiore a quello prodotto tramite tecnologie tradizionali, poiché a parità di condizioni la prova eseguita su una lega simile all'AISI 630 ha una durata molto maggiore rispetto alla prova svolta sullo stesso AISI 630.

Tutte le prove di creep svolte hanno fornito risultati attendibili ed in linea con quello che è l'andamento teorico della prova teorica, fornendo curve e dati che permettono di studiare con rigore scientifico l'acciaio in questione. Grazie a tutto ciò che abbiamo ottenuto siamo in grado, infatti, di ricavare facilmente il tempo di rottura dei provini e qual è la velocità minima di deformazione delle diverse prove. Questi due dati ricavati sono inversamente proporzionali tra di loro man mano che il carico di prova aumenta; quando la temperatura aumenta, il tempo di rottura diminuisce e la velocità di deformazione aumenta e viceversa. Diretta conseguenza di questi andamenti sono le minori deformazioni che si hanno ad elevati carichi che fanno instaurare meccanismi microstrutturali di deformazione e propagazione di cricche e difetti in maniera esponenzialmente più rapida. Infatti, a 350Mpa il tempo a rottura è di due giorni e mezzo, mentre a 480Mpa la prova è durata solo 23 minuti. I grafici delle prove eseguite sono tutti diversi tra loro pur mantenendo un andamento pressoché identico, a causa dei diversi dati ottenuti e al mantenimento generale delle proporzioni. In condizioni normali questo acciaio si comporta bene a trazione fino a 480°C circa; quindi, in linea di massima possiamo concludere che per carichi uguali o inferiori a 350Mpa la risposta a creep di questa lega è molto buona, data la durata consistente della prova svolta.

Le prove di microdurezza mettono in luce il fatto che i tre diversi provini, nonostante siano stati sottoposti a prove di creep differenti tra di loro, mantengono in generale un identico valore di durezza che nella media si attesta attorno ai 290 HV, con una dispersione standard che fa attestare gli estremi misurati a 275 HV e 310 HV circa. La differenza di carico applicato nella prova non influisce sulla durezza del materiale.

Altro aspetto da non sottovalutare è la presenza di qualche imperfezione superficiale sul provino che causa valori di durezza diversi dalla media, dovuti o ad una preparazione non ottimale del provino o ad un processo di stampa 3D che necessita miglioramenti al fine di eliminare o almeno ridurre il più possibile alcune imperfezioni.

Dall'osservazione delle micrografie si rileva appunto la presenza di tutte queste imperfezioni citate, in particolare è stato deciso di soffermarsi sulla valutazione dei microvuoti che va ad abbassare il valore di durezza rilevato nel caso in cui si effettui una misurazione in corrispondenza di questi. Per avere una certa rilevanza statistica sono state prese diverse zone del provino ed il più possibile rappresentative per esso, nel tentativo di eliminare tutte le imperfezioni dovute ad altri fattori, come graffi dovuti ad una lucidatura non ottimale. Quindi si va a valutare qual è la grandezza media di questi microvuoti e la loro densità media all'interno del campione. Da qui si comprende l'influenza non trascurabile dei microvuoti sulle misurazioni di durezza svolte e le proprietà meccaniche leggermente inferiori che si ottengono con l'additive manufacturing rispetto alla fonderia tradizionale. Questo suggerisce che vanno apportati miglioramenti ai processi di stampa 3D, nonostante che già il livello tecnologico fornisca già pezzi di elevata qualità.

In generale si può dire che tra la produzione dell'acciaio 17-4 PH tramite manifattura additiva o tecnologia tradizionale le differenze tra i pezzi prodotti non sono rilevanti a livello di resistenza al creep, durezza ed imperfezioni. Nonostante a livello di proprietà meccaniche l'ago della bilancia penda leggermente verso l'utilizzo della fonderia classica, a livello di produzione i vantaggi della stampa 3D sono nettamente superiori. Il 17-4 PH rientra tra le leghe che possono essere prodotte per additive con un consistente abbattimento dei prezzi di produzione del pezzo in oggetto ed una semplicità enormemente maggior nel realizzarlo poiché a lavorare è quasi esclusivamente la stampante. Inoltre, il tempo necessario ad una stampante 3D per la realizzazione di un pezzo è nettamente inferiore a quello richiesto per lo stesso pezzo utilizzando procedimenti di fonderia tradizionale. I pezzi realizzabili possono essere estremamente più complessi e la produzione segue una direzione in cui i pezzi appena usciti dalla stampante sono già in grado di poter funzionare. Se eseguita ad hoc, la manifattura additiva fornisce pezzi di elevatissima qualità e dotati di proprietà meccaniche molto superiori alla normale produzione grazie alle elevatissime temperature di raffreddamento.

Tutti i benefici citati hanno reso possibile il grande incremento della produzione di 17-4 PH tramite additive manufacturing e hanno reso questo acciaio di importanza centrale all'interno di svariati campi industriali.

## **Bibliografia**

“Il comportamento dei metalli ad alta temperatura” S. Spigarelli, La Metallurgia Italiana

NeoNickel technical datasheet “Alloy 17-4”

“Ruolo dell'instabilità microstrutturale nel creep: casi di studio”, S. Spigarelli, La Metallurgia Italiana

“Metallurgia e Materiali non Metallici”, Silvia Barella e Andrea Grattaduria, società editrice Esculapio

“Analisi e Tecnologie delle Lavorazioni Meccaniche”, Gabrielli-Ippolito-Micari, McGraw-Hill

Scheda tecnica Sidex acciaio 17-4 PH

“Le caratteristiche del trattamento termico di tempra”, Trevisan srl

“Barra in acciaio inossidabile 17-4 PH”, Shaanxi shew-e steel pipe co.

Acciaio inox 17-4 PH, Additiva

Additive Manufacturing by ASTM

“BMW takes additive manufacturing from prototype to serial lines”, automotive manufacturing solutions

“What is an STL file?”, Sculpteo

“Deep Dive: Bound Metal Deposition (BMD)”, Desktop Metal

“17-4 stainless steel”, Desktop Metal

“Difetti puntuali dei reticoli cristallini”, campanologia

“Il creep dei materiali metallici-Prove di creep”,  
ElectroYou

“Bordo di grano”, “Scorrimento viscoso”, Wikipedia

“Prova di trazione”, “Cella elettrolitica”, “Metallografia”,  
Wikipedia

“Prelievo di campioni di acciaio”, C.G.G.

“Analisi metallografiche”, riassunti ingegneria tecnologica

“Prove di microdurezza “Vickers and near surface  
examination””, Ambiente qualità controlli

“Svolgimento della prova di durezza Vickers”, EmcoTest

“Creazione di un database di attacchi chimici ed  
elettrochimici per il trattamento superficiale di metalli e  
leghe ad uso industriale”, tesi di master di Vanessa  
Rampazzo

“Microscopio metallografico optika im-5met”, Geass

“Che cos’è la resistenza a creep?”, Quora

“Macchina per Prove Meccaniche Uniassiali di Trazione,  
Creep e Rilassamento su Materiali Metallici” brochure  
Italsigma

# Ringraziamenti

Vorrei dire tante cose sul mio percorso universitario e di vita, mi limito solo a dire che è stato intenso, pieno di tante cose piacevoli e non ma soprattutto mi ritengo assolutamente felice e di aver raggiunto questo seppur piccolo traguardo e di poter partire verso obiettivi più alti e a nuovi percorsi di crescita personale.

La prima persona che devo ringraziare è mia madre Simona, a cui devo una grande fetta di questo traguardo e che ringrazio per ogni singolo sforzo giornaliero fatto per tutti questi anni ed in particolare questi ultimi tempi. La sua grande forza di volontà mi ha portato ad essere ciò che sono oggi, sta a voi definire se è stato fatto un buon lavoro, personalmente mi ritengo fortunatissimo di averla al mio fianco.

Ringrazio mio padre Stefano per il supporto e per la disponibilità che spero possano crescere e migliorare di giorno in giorno nel mio personale percorso che mi sta portando a crescere con una figura paterna al mio fianco che mi auguro possa essere sempre più presente per ricevere sue influenze e poter avere una visione ancora più ampia della vita.

Ringrazio il mio professore Stefano Spigarelli, relatore della mia tesi e la correlatrice Chiara Paoletti per la grande disponibilità e per avermi fornito tutte le conoscenze ed il tempo necessario al fine di realizzare questo lavoro, a coronamento del percorso fatto.

Ringrazio Andrea Fazzini, compagno di vita, ben più che semplice amico o fratello. Già il solo ringraziarlo è estremamente riduttivo, per tutto quello che è stato fatto e detto in tutta la strada che abbiamo fatto insieme, per le parole dette e quelle non pronunciate, per i confronti e le prese in giro, per le risate e le discussioni. Infaticabile e onnipresente sostegno morale per tutto ciò che è stato fino ad ora.

Ringrazio gli Zì, Matteo, Emanuele, Davide, Marco e Andrea, per le esperienze e l'amicizia vissuta in maniera vera e completa in ogni cosa, nel bene e nel male. Ogni vostra parola di conforto è sempre stata una salda ancora a cui aggrapparsi in ogni momento della mia vita, in maniera incondizionata.

Ringrazio Cesare, Andrea, Marzia e Manuela, da cui non è mai mancato supporto; da voi ho ricevuto tantissimo affetto e confronti estremamente maturi e costruttivi in un periodo non semplice del mio percorso nel quale mi state accompagnando senza esitare. Vi porterò sempre nel cuore e nella mente.

Infine, ringrazio tutti i miei parenti e gli amici che mi sono stati accanto fino ad ora che hanno reso il percorso più leggero e piacevole, per aver guidato i miei passi lungo la strada fatta fino ad oggi e per ciò che abbiamo vissuto insieme, soprattutto quei piccoli gesti quotidiani di amore e di sostegno, tutto ciò che mi avete offerto e donato mi riempie di gioia e gratitudine nei vostri confronti.

Questo traguardo è il successo di tutti voi, dove io sto esclusivamente mettendo la faccia e pochi altri attributi, che tutti voi avete plasmato con il tempo. Mi auguro di portarvi con me per tutti i prossimi momenti di gioia e condivisione, affinché io possa raggiungere nuovi orizzonti e darvi tutto il possibile affinché tutti voi possiate avere il meglio da parte mia.